Poliklorlu Dibenzo-p-Dioksinler ve Poliklorlu Dibenzo-Furanların Atmosferik Konsantrasyonları ve Islak-Kuru Çökelme Akılarının Belirlenmesi

Abdul Alim NOORI

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİKLORLU DİBENZO-P-DİOKSİNLER VE POLİKLORLU DİBENZO-FURANLARIN ATMOSFERİK KONSANTRASYONLARI VE ISLAK-KURU ÇÖKELME AKILARININ BELİRLENMESİ

Abdul Alim NOORI
0000-0003-2437-0527

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve Poliklorlu dibenzo-furanların Atmosferik Konsantrasyonları ve Islak-Kuru Çökelme Akılarının Belirlenmesi

Abdul Alim NOORI

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Atmosferik çökelme, atmosferik kirlilik ve ekosistemler arasında hayati bir bağlantı görevi görür; kimyasal bileşimi ve çökelme akısı, bölgesel çevre kalitesi için önemli göstergeler sağlar. Bu çalışmada, Türkiye'nin önemli sanayi ve yerleşim merkezlerinden biri olan Bursa'da poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve poliklorlu dibenzofuranların (PCDD/F'lar) atmosferik çökelme akıları ölçülmüş ve modellenmiştir. PCDD/F çökelme örneklemeleri, Haziran 2022- Haziran 2023 döneminde aylık olarak su yüzeyli örnekleyici (SYÖ), ıslak-kuru çökelme örnekleyicisi (IKÇÖ) ve toplam (Bulk) örnekleyici kullanılarak ülkemizde ilk kez gerçekleştirilmiştir. SYÖ ve IKÇÖ kullanılarak partikül faz PCDD/F kuru çökelme akıları doğrudan ölçülmüştür. Bu örnekleyiciler için Σ_{17} PCDD/F kuru çökelme akılarının SYÖ ve IKÇÖ kullanımıyla sırasıyla 102-530 pg/m²-gün ve 52-176 pg/m²-gün aralıklarında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca, uluslararası literatürde ilk defa, SYÖ kullanılarak gaz fazı PCDD/F kuru çökelme akıları doğrudan ölçülmüştür. Gaz fazı Σ_{17} PCDD/F kuru çökelme akı (Fg) değerlerinin 18,64 ile 49,53 pg/m²-gün arasında değiştiği tespit edilmiştir. Her bir PCDD/F için kütle transfer katsayıları (KTK) hesaplanmış ve ortalama değeri 0,45±0,15 cm/s olarak elde edilmiştir. Çalışma kapsamında, toplam (Bulk) çökelme akıları da ölçülmüştür. Yağışın olmadığı dönemlerdeki Σ_{17} PCDD/F ortalama toplam çökelme akıları 52,32±23,68 pg/m²-gün olarak hesaplanırken yağışın olduğu dönemlerdeki Σ_{17} PCDD/F toplam çökelme akılarının ise partikül ve çözünmüş fazlar için sırasıyla 63,30±16,82 ve 67,66±9,7 pg/m²-gün olduğu saptanmıştır. Toplam çökelme örnekleri için litaratürde ilk defa partikül ve çözünmüş faz ayırımı yapılmıştır. Diğer bir çökelme türü olan ıslak çökelmede Σ_{17} PCDD/F akılarının partikül ve çözünmüş fazlar için sırasıyla 1150,59-3345,13 pg/m²-gün ve 193,91-767 pg/m²-gün aralığında değiştiği saptanmıştır. Buna bağlı olarak, yağmur suyu PCDD/F konsantrasyonları partikül ve çözünmüş fazlar için sırasıyla 68,52±44,25 pg/L ve 12,44±5,73 pg/L olarak ölçülmüştür. Son olarak, PCDD/F'ların hava-su ara yüzeyindeki taşınımını değerlendirmek için KTK'ları modellenmiştir. PCDD/F'lar için ortalama gaz faz (k_g) ve su fazı (k_w) tekil KTK değerleri sırasıyla 0,53±0,01 cm/s ve $1{,}01\times10^{-5}\pm2{,}18\times10^{-7}$ cm/s olarak hesaplanmış; genel gaz faz KTK'larının (K_g) ise 0,05-0,10 cm/s aralığında değiştiği belirlemiştir.

Anahtar Kelimeler: Dioksin, Furan, Kuru çökelme, Islak çökelme, Bulk çökelme, Kuru çökelme hızı, Kütle transfer katsayısı, Yıkama oranı.
2025, xvii + 119 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

Determination of Atmospheric Concentrations and Wet-Dry Deposition Fluxes of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated dibenzo-furans

Abdul Alim NOORI

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

Supervisor: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Atmospheric deposition serves as a pivotal link between atmospheric pollution and ecosystems, with its chemical composition and deposition flux providing crucial indicators for regional environmental quality. In this study, atmospheric deposition fluxes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) were measured and modeled in Bursa, one of Türkiye's important industrial and residential centers. PCDD/F deposition sampling was carried out monthly between June 2022 and June 2023 using a water surface sampler (WSS), a wet-dry deposition sampler (WDDS), and a bulk sampler, for the first time in Turkey. Particle-phase PCDD/F dry deposition fluxes were directly measured using WSS and WDDS. For these samplers, it was determined that the Σ_{17} PCDD/F dry deposition fluxes varied between 102-530 pg/m²-day and 52-176 pg/m²-day using WSS and WDDS, respectively. Furthermore, for the first time in the international literature, gas-phase PCDD/F dry deposition fluxes were directly measured using the WSS. It was determined that the gas-phase Σ_{17} PCDD/F dry deposition flux (Fg) values ranged from 18.64 to 49.53 pg/m²-day. Mass transfer coefficients (MTCs) were calculated for each PCDD/F, and the average value was obtained as 0.45±0.15 cm/s. In this study, total (bulk) deposition fluxes were also measured. The average total deposition flux of Σ_{17} PCDD/F during periods without precipitation was calculated as 52.32±23.68 pg/m²-day, while the total deposition flux of Σ_{17} PCDD/F during periods with precipitation was determined to be 63.30±16.82 and 67.66±9.7 pg/m²-day for the particulate and dissolved phases, respectively. For the first time in the literature, particle and dissolved phase separation was performed for bulk deposition samples. In wet deposition, another type of sedimentation, Σ_{17} PCDD/F fluxes were found to range from 1150.59-3345.13 pg/m²-day and 193.91-767 pg/m²-day for particle and dissolved phases, respectively. Accordingly, rainwater PCDD/F concentrations were measured as 68.52±44.25 pg/L and 12.44±5.73 pg/L for the particle and dissolved phases, respectively. Finally, MTCs were modeled to evaluate the transport of PCDD/F at the air-water interface. The average gas phase (kg) and water phase (kw) individual MTC values for PCDD/F were calculated as 0.53±0.01 cm/s and $1.01\times10^{-5}\pm2.18\times10^{-7}$ cm/s, respectively; and the overall gas phase MTC (Kg) was determined to vary between 0.05-0.10 cm/s.

Key words: Dioxin, Furan, Dry deposition, Wet deposition, Bulk deposition, Dry deposition velocity, Mass transfer coefficient, Washout ratio.
2025, xvii + 119 pages.

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmasının tasarımından yürütülmesine, yazımından sonuçlandırılmasına kadar tüm aşamalarında engin bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, yapıcı eleştirileri ve akademik rehberliğiyle araştırmamı şekillendiren değerli danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e

Tez izleme sürecinde ve çalışmanın son halini almasında kıymetli görüş, öneri ve destekleriyle katkıda bulunan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Sabahattin Sıddık CİNDORUK'a, Prof. Dr. Gizem Eker ŞANLI'ya, Prof. Dr. Orhan Taner CAN'a ve Doç. Dr. Aşkın BİRGÜL'e

Çalışmanın her aşamasında beni eşlik edip desteklerini benden esirgemeyen akademik deneyimlerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen değerli çalışma arkadaşlarım Berke GÜLEĞEN'e ve Arş. Gör. Dr. Burak ÇALIŞKAN'a

Bu uzun ve meşakkatli süreçte sonsuz sevgi, sabır ve destekleriyle en büyük dayanağım olan, her zaman yanımda olduklarını hissettiren sevgili aileme; eşim Mina NOORI'ye, babam Mohammad Nasım NOORI'ye ve annem Najiba NOORI'ye

Eğitim hayatım boyunca bana emeği geçmiş hocalarıma, arkadaşlarıma, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje No: 121Y473) ve Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP) (Proje No: FDK-2024-1970) teşekkürlerimi sunarım.

Abdul Alim NOORI
29/12/2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET viii
ABSTRACT ix
TEŞEKKÜR x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ xv
ÇİZELGELER DİZİNİ xvii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1. PCDD/F'lerin Tanımı 4
2.2. PCDD/F'lerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 4
2.3. Dioksinler ve Furanların Oluşumu 6
2.3.1. Homojen oluşum mekanizması 6
2.3.2. Heterojen oluşum mekanizması 7
2.4. Dioksinler ve Furanların Kaynakları 8
2.5. PCDD/F'lerin Atmosferik Dağılım ve Değişimleri 9
2.6. PCDD/F'lerin İnsan Sağlığına Etkileri 10
2.7. Atmosferik Çökelme Akısı ve Örnekleme Yöntmeleri 10
2.8. Kuru Çökelme Hızlarının Belirlenmesi 13
2.9. Yıkanma Oranlarının Belirlenmesi 13
2.10. Kütle Transfer Katsayısının Belirlenmesi 14
3. MATERYAL ve YÖNTEM 19
3.1. Örnekleme Prosedürü 19
3.2. Örneklemede Kullanılan Cihazlar 20
3.2.1. Su yüzeyli örnekleyici (SYÖ) 20
3.2.2. Islak-kuru çökelme örnekleyicisi (IKÇÖ) 22
3.2.3. Toplam (Bulk) çökelme örnekleyicisi 23
3.2.4.Çözünmüş Oksijen Deneyi 25
3.3. Analiz Prosedürü 27
3.4. GC-HRMS Analizi 29
3.5. Kalite Kontrolü / Kalite Güvencesi 30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 32
4.1. PCDD/F'lerin Partikül Fazındaki Kuru Çökelme Akıları 32
4.1.1. Akıların zamana bağlı değişimi 34
4.1.2. Akı ve meteorolojik faktörler arasındaki ilişki 35
4.1.3. Partikül fazındaki kuru çökelme akıların PCDD/F türlerindeki profilleri 38
4.1.4. PCDD/F'lerin partikül fazındaki atmosferik konsantrasyonu 40
4.1.5. Kuru çökelme hızları 41
4.2. PCDD/F'lerin Gaz Fazındaki Kuru Çökelme Akıları 44
4.2.1. Gaz fazındaki kuru çökelme akıların zamana bağlı değişim 47
4.2.2. Gaz fazındaki kuru çökelme akıların PCDD/F türlerindeki profilleri 48
4.2.3. PCDD/F'lerin gaz fazındaki atmosferik konsantrasyonu 50
4.2.4. Kütle transfer katsayıları (KTK) 51
4.3. Bulk Çökelme Akıları 56
4. 3.1. Bulk çökelme akılarının PCDD/F Türlerindeki profilleri 61
4.3.2. Bulk örneklerinde kuru çökelme hızları 64
4.3.3. Bulk örneklerinde yağmur suyu konsantrasyonu ve yıkama oranları 66

4.4. PCDD/F'lerin Islak Çökelme Akıları 70
4.4.1. Islak çökelme akıların zamana bağlı değişimi 73
4.4.2. PCDD/F'lerin yağmur suyundaki konsantrasyonları 76
4.4.3. Partikül ve çözünmüş fazlarındaki yıkanma oranları 77
4.5. PCDD/F'lerin Kütle Transfer Katsayısının Modellenmesi 80
4.5.1. Hava fazı kütle transfer katsayısının [$k_{g(H2O)}$] modellenmesi 80
4.5.2. Su fazı kütle transfer katsayısının [$k_{w(O2)}$] modellenmesi 85
4.5.3. PCDD/F'lerin hava fazı kütle transfer katsayısının [$k_{g(PCDD/F)}$] belirlenmesi 87
4.5.4. PCDD/F'lerin su fazı kütle transfer katsayısının [$k_{w(PCDD/F)}$] belirlenmesi 90
4.5.5. PCDD/F'lerin gaz fazında genel kütle transfer katsayısının [$K_{g(PCDD/F)}$] belirlenmesi 92
4.5.6. Kütle transfer katsayılarının (K_g'lerin) zamana bağlı değişimi 94
5. SONUÇLAR 97
KAYNAKLAR 101
ÖZGEÇMİŞ 119

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
K_g	Gaz fazında genel kütle transfer katsayısını
k_g	Hava tarafı tekil kütle transfer katsayısı
k_w	Su tarafı tekil kütle transfer katsayısı
ΔHv	Buharlaşma entalpisi
RH	Bağıl nem oranı
u_{10}	10 metredeki rüzgâr hızı
Re	Reynolds sayısı
υ	Havanın kinematik viskozitesi
Da	Havada su buharının difüzyonunu
ÇO	Suyun çözünmüş oksijen konsantrasyonları
dk	Dakika
g	Gram
kg	Kilogram
L	Litre
m	Metre
m^3	Metreküp
mL	Mililitre
mm	Milimetre
µL	Mikrolitre
ng	Nanogram
P	Olasılık değeri
pg	Pikogram
R	Korelasyon katsayısı
R^2	Regresyon katsayısı
s	Saniye
T	Sıcaklık
Σ	Toplam sembolü
%	Yüzde
°C	Santigrat derece
°K	Kelvin
±	Artı–eksi

Kısaltmalar	**Açıklama**
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-tetrachloro dibenzo dioxin
1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-pentachloro dibenzo dioxin
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-hexachloro dibenzo dioxin
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-hexachloro dibenzo dioxin
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8,9-hexachloro dibenzo dioxin
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzodioxin
OCDD	Octachloro dibenzodioxin
2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-tetrachloro dibenzo furan
1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8-pentachloro dibenzo furan
2,3,4,7,8- PeCDF	2,3,4,7,8-pentachloro dibenzo furan
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-hexachloro dibenzo furan
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-hexachloro dibenzo furan
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8,9-hexachloro dibenzo furan
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-hexachloro dibenzo furan
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-heptachloro dibenzo furan
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-heptachloro dibenzo furan
OCDF	Octachloro dibenzo furan
DCM	Diklorometan
GC	Gaz kromotografisi
HEX	Hekzan
YHHÖ	Yüksek hacimli aktif hava örnekleyici
K_{OA}	Oktanol–hava dağılım katsayısı
KOK	Kalıcı organik kirletici
K_{OW}	Oktanol–su dağılım katsayısı
OCP	Organoklorlu pestisit
PAH	Polihalkalı aromatik hidrokarbon
PCB	Poliklorlu bifenil
SYÖ	Su yüzeyli örnekleyici
IKÇÖ	Islak-kuru çökelme örnekleyicisi
PÜK	Poliüretan köpük
US–EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Dioksin ve furanların genel kimyasal yapısı 5
Şekil 2.2. Dioksin ve furanların oluşumu 8
Şekil 2.3. Dioksin furanların kaynakları 9
Şekil 3.1. Örnekleme noktasının harita gösterimi 19
Şekil 3.2. Su yüzeyli örnekleyicisi 21
Şekil 3.3. Islak-kuru çökelme örnekleyicisi 23
Şekil 3.4. Bulk çökelme örnekleyicisi 24
Şekil 3.5. Basınçlı sıvı ekstraktörü 28
Şekil 3.6. PLE cleanup cihazı 29
Şekil 4.1. Mevsimsel SYÖ/IKÇÖ kuru çökelme akı oranları 34
Şekil 4.2. Kuru çökelme akılarının aylara göre değişimi 35
Şekil 4.3. Her PCDD/F bileşiğinin ortalama kuru çökelme akıları 38
Şekil 4.4. SYÖ ve IKÇÖ ile ölçülen PCDD ve PCDF'lerin akı yüzdeleri 39
Şekil 4.5. $\sum_{17}$PCDD/F'lerin partikül fazındaki konsantrasyonu 40
Şekil 4.6. SYÖ ve IKÇÖ için her PCDD/F bileşiğinin ortalama kuru çökelme hızları 41
Şekil 4.7. PCDD/F'lerin gaz faz konsantrasyonları ve kuru çökelme akıları . 47
Şekil 4.8. PCDD/F türlerinin gaz faz konsantrasyonları ve kuru çökelme akıları 48
Şekil 4.9. PCDD'lerin ve PCDF'lerin akı yüzdeleri 49
Şekil 4.10. PCDD/F türlerinin akı ve konsantrasyonlarının yüzdeleri 50
Şekil 4.11. $\sum_{17}$PCDD/F'lerin gaz fazındaki konsantrasyonu 51
Şekil 4.12. PCDD/F türlerinin ortalama kütle transfer katsayıları 52
Şekil 4.13. Gaz faz kuru çökelme akısı ve konsantrasyon değerleri arasında korelasyon 56
Şekil 4.14. Bulk çökelme akı değerlerinin zamana bağlı değişimleri 57
Şekil 4.15. Ortalama kuru çökelme akıları 62
Şekil 4.16. Partikül ve çözünmüş fazların ortalama çökelme akıları 63
Şekil 4.17. PCDD'lerin ve PCDF'lerin çökelme akı yüzdeleri 64
Şekil 4.18. PCDD/F'lerin ortalama kuru çökelme hızları 65
Şekil 4.19. Aylara göre partikül ve çözünmüş faz ıslak ve kuru çökelme akı değerleri 70
Şekil 4.20. Ortalama partikül ve çözünmüş faz ıslak çökelme akı değerleri 74
Şekil 4.21. $\sum_{17}$ PCDD/F türlerinin atmosferik ve yağmur suyundaki konsantrasyonları 77
Şekil 4.22. Buharlaşma akısının u_{10} ile ilişkisi 82
Şekil 4.23. SYÖ'nün yüzey alanın bölümlendirilmesi (mm) 82
Şekil 4.24. Suyun hava fazı KTK modellerinin u_{10} ile ilişkisi 85
Şekil 4.25. Akı ve absorbsiyon yöntemleriyle belirlenen k_w değerlerinin u_{10} ile korelasyonu 86
Şekil 4.26. Su fazı bireysel KTK modellerinin rüzgar hızlarına göre değişimleri 87

Şekil 4.27. Farklı modellerle PCDD/F'lerin hava fazı KTK'lerinin karşılaştırılması 89
Şekil 4.28. Farklı modellerle PCDD/F'lerin hava fazı KTK'lerinin karşılaştırılması 91
Şekil 4.29. PCDD/F'lerin gaz fazındaki genel KTK'leri 93
Şekil 4.30. Aylara göre PCDD/F'lerin genel KTK'leri 95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	PCDD/F'ların fiziksel özellikleri .	6
Çizelge 3.1.	SYÖ örnekleme periyodunun meteorolojik verileri	21
Çizelge 3.2.	Örnekleme dönemi sırasında ölçülen meteorolojik parametreler.	22
Çizelge 3.3.	Örnekleme periyodu için meteorolojik veriler	25
Çizelge 3.4.	2024 yılında zamana bağlı çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonları (mg/L)	26
Çizelge 4.1.	Partikül fazlı PCDD/F'lerin kuru çökelme akılarının literatür karşılaştırılması	33
Çizelge 4.2.	SYÖ'den elde edilen kuru çökelme akıları ile meteorolojik değerler arasındaki korelasyonlar	36
Çizelge 4.3.	IKÇÖ'den elde edilen kuru çökelme akıları ile meteorolojik değerler arasındaki korelasyonlar	37
Çizelge 4.4.	Partikül fazlı YUOB'lerin kuru çökelme hızlarının literatür karşılaştırılması	43
Çizelge 4.5.	PCDD/F'lerin kuru çökelme akılarının literatür karşılaştırılması	46
Çizelge 4.6.	YUOB'ların kütle transfer katsayıları	54
Çizelge 4.7.	Atmosferik PCDD/F'lerin gaz fazındaki kütle transfer katsayıları (cm/s)	55
Çizelge 4.8.	Bulk örnekleyiciler ile ölçülen PCDD/F akı değerleri	59
Çizelge 4.9.	ortalama yağmur suyu konsantrasyonu (pg/L) ile yıkama oranları	68
Çizelge 4.10.	$\sum_{17}$PCDD/F'lerin ıslak çökelme akılarının literatür karşılaştırılması (pg/m^2-gün)	72
Çizelge 4.11.	∑17PCDD/F'lerin ıslak çökelme akılarının tür bazından partikül ve çözünmüş fazlarının karşılaştırılması	75
Çizelge 4.12.	Farklı bölgelerde partikül ve çözünmüş fazdaki PCDD/F'lerin yağmur suyu konsantrasyonları ve yıkama oranları	79
Çizelge 4.13.	Buharlaşma deneylerinin periyodu ve meteorolojik verileri	81
Çizelge 4.14.	Hava fazı ($k_{g(H2O)}$) ve su fazı ($k_{w(O2)}$) bireysel kütle transfer katsayılarını veren modeller	84

1. GİRİŞ

Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK'lar), potansiyel toksisiteleri, çevresel kalıcılıkları ve canlı dokularında birikme eğilimleri nedeniyle küresel çapta bir endişe kaynağıdır (Fardin ve diğ., 2025; Zhang ve diğ., 2024). Bu kimyasallar grubu içerisinde yer alan poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'lar), en tehlikeli bileşikler olup, çeşitli endüstriyel proseslerin örneğin atık yakma, metal eritme, petrol arıtma, klorlu bileşikler ve kağıt/hamur üretimi, oksijence az ortamda yanma sırasında istenmeden açığa çıkan yan ürünleri olarak atmosfere salınırlar (Chen ve diğ., 2025; Lei ve diğ., 2020; Lin ve diğ., 2025; Song ve diğ., 2022). Çevredeki dioksin ve furan konsantrasyonları kimya endüstrilerinin gelişmesinden sonra önemli bir artış göstermiş ve bu toksik kimyasalların konsantrasyonu 1970'lerin sonu ve 1980'lerin başında çevrede zirveye ulaşmıştır (Rathna ve diğ., 2018). Üretildiklerinde inanılmaz derecede kararlıdırlar, kimyasal ve biyolojik bozulmaya karşı dirençlidirler ve özellikle toprak ve tortular gibi katı matrislere bağlandıklarında uzun süre çevrede kalırlar (Lei ve diğ., 2020). Bu bileşiklerin lipofilik (yağda çözünen) doğası nedeniyle canlılarda yüksek konsantrasyonlarda birikmelerine neden olmaktadır (Ho ve diğ., 2023; Xiang ve diğ., 2025). Bu tehdidin farkındalığıyla, 2001 yılında imzalanan ve Türkiye gibi birçok ülkenin katılımıyla yürürlüğe giren Stockholm Sözleşmesi gibi uluslararası anlaşmalar, bu kirleticilerin üretimini ve salınımını kontrol altına almayı hedeflemiştir (Donmez ve diğ., 2025; Li ve diğ., 2025). Stockholm Sözleşmesi kapsamında ilk olarak 12 kimyasal madde "kirli düzine" olarak tanımlanmış, bu liste 2001-2024 yılları arasında yaklaşık 34 kimyasalla genişletilmiştir (Vu ve diğ., 2025). Bu politikalar sayesinde dikloro difenil trikloroetan (DDT), poliklorlu bifenil (PCB) ve polibromlu difenil eter (PBDE) gibi bazı KOK'ların seviyelerinde zamansal bir düşüş gözlemlenmiş olsa da (Fan ve diğ., 2021), tarihsel kirlilik nedeniyle birçok ekosistemde bu maddelerin varlığı ve oluşturduğu riskler hala devam etmektedir (Teunen ve diğ., 2021). Bu durum, özellikle kentsel ve endüstriyel baskı altındaki ortamlarda sürekli izleme ve risk değerlendirme çalışmalarının önemini artırmaktadır.

PCDD/F'ler kirleticiler atmosferde hem gaz hem de partikül fazlarında bulunmasına rağmen genellikle daha yüksek yüzdelerde partikül fazında bulunma eğilimi

göstermektedir (Saral ve diğ., 2015). Dış ortam havasındaki gaz ve partikül PCDD/F'ler moleküler ağırlıkları, difüzyon ve meteorolojik koşullarla alıcı ortamlarda (toprak, bitkiler, göller) taşınabilirler. Bu da atmosferik çökelmenin tüm çevreyi olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir. PCDD/F'lerin çevrede uzun süre kalabildikleri ve uzun mesafelere taşınabildiklerinden dolayı toprakta, suda, bitkilerde ve yiyeceklerde birikmesine neden olmuştur (Lohmann ve Jones, 1998; Ogura ve diğ., 2001; Zhang ve diğ., 2023; Zhang ve diğ., 2009; Güzel ve diğ., 2024; Zhu ve diğ., 2017).

Atmosferik çökelme, ıslak ve kuru olarak gerçekleşir. Kuru çökelme, yağış olmadığında havadaki gaz ve partiküllerin toprak, su ve bitki yüzeyine geçerek atmosferden uzaklaştırılmasını ifade etmektedir (Giorgi, 1988; Taşdemir ve Esen, 2007). Atmosferdeki asılı partiküllere adsorbe olan PCDD/F'ler, yağmur damlacıklarına absorbe olaraktan diğer çevre katmanlarına geçerler bu durum ıslak çökelmeyi temsil etmektedir (Chi ve diğ., 2012). Kuru çökelme, türbülanslı difüzyon, sedimantasyon, Brownian hareketi, kesişme, eylemsizlik kuvvetleri, termoforez, elektriksel göç ve difüziyoforez gibi mekanizmalar yolu ile meydana gelmektedir (Suryani ve diğ., 2015). Islak/kuru çökelme sürecini yöneten faktörler arasında meteorolojik parametreler (sıcaklık, yağış oranı, rüzgar hızı, güneş yoğunluğu ve nem), partiküllerin boyutu ve dağılımı, çökelme ortamının yüzey özellikleri yer almaktadır (Birgül, ve diğ., 2011; Taşdemir ve Holsen, 2005). Kaba partiküllerin yüksek türbülansları ve yüksek konsantrasyon seviyeleri nedeniyle kentsel alanlarda yarı-uçucu organik bileşiklerin (YUOB'lerin) ıslak/kuru çökelme akısına önemli katkı sağlaması beklenmektedir (Franz ve diğ., 1998; Odabasi ve diğ., 1999; Taşdemir ve diğ., 2004; Vardar ve diğ., 2002). Kuru çökelme akılarını belirlemenin temel üç yöntemi mevcut olup bunlar: ortamdaki hava konsantrasyonlarının ölçülerek bu değerlerin literatürdeki ilgili çökelme hızları ile çarpılmaları, kütle dengesi yaklaşımının kullanılmasını ve akıların doğrudan ölçülmesini içerir (Taşdemir ve diğ., 2004). Çökelme konuları bilim camiası tarafından büyük ilgi görmüştür ancak genel kabul görmüş bir kuru çökelme örnekleme yöntemi yoktur (Odabasi ve diğ., 1999; Vardar ve diğ., 2002). Islak/kuru çökelmeyi doğrudan toplamak için otomatik ıslak/kuru örnekleyiciler, metal tavalar, kaplanmış veya kaplanmamış cam elyaf filtreler (CEF), sıvı dolu plakalar, yağlanmış yüzeyler, ve su yüzeyi dahil olmak üzere çeşitli düzenekler bulunmaktadır (Bidleman, 1988; Taşdemir ve diğ., 2004).

Su, YUOB'lerin hava-su değişimini temsil eden, atmosferle doğrudan temas eden ve dünyada en fazla yüzey alanına sahip doğal bir yüzeydir. Partikül su yüzeyine çarpınca bu yüzeyde yakalanır. Su kullanılarak kirleticilerin kuru çökelme akılarını belirlemek için çeşitli konfigürasyonda su yüzeyli örnekleyiciler (SYÖ'ler) kullanılmıştır. SYÖ'ler inorganik ve organik kirleticilerin örneklenmesinde başarı ile kullanılmışlardır (Taşdemir ve Gunez, 2006). Bu çalışma, Türkiye'nin sanayi bakımından zengin ve nüfusça yoğun en büyük dördüncü kentlerinden biri olan Bursa'da gerçekleştirilmiştir. Yapılan araştırmaya göre Türkiye'de PCDD/F'lerin çökelme akıları ile ilgili herhangi bir çalışma yoktur. Ayrıca bu çalışma yurt içi ve yurt dışında SYÖ kullanarak PCDD/F'lerin kuru çökelmesini doğrudan ölçen ve kütle transfer katsayısını belirleyen ilk olacaktır.

Tez kapsamında başlıca amaçlarımız (i) Bursa'daki partikül fazlı atmosferik PCDD/F'lerin kuru çökelme akılarını SYÖ ve IKÇÖ ile ölçmek, (ii) kuru çökelme akı seviyelerindeki zamansal değişiklikleri araştırmak, (iii) PCDD/F türdeşlerin kuru çökelme hızlarını ve KTK belirlemek, (iv) IKÇÖ kullanarak partikül ve çözünmüş fazlardaki atmosferik PCDD/F'lerin ıslak çökelme akılarını ölçmek, (v) ıslak çökelme akı seviyelerindeki zamansal değişiklikleri değerlendirmek, (vi) PCDD/F türlerinin yıkama oranlarını belirlemek ve (vii) SYÖ kullanarak PCDD/F'lerin kütle transfer katsayılarını belirlemektir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

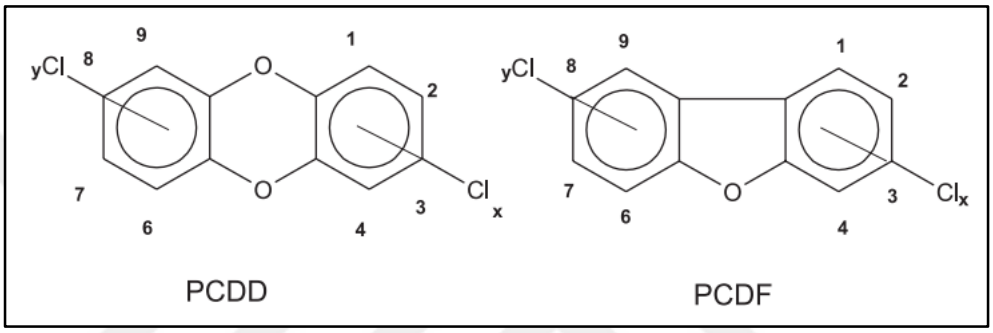
2.1. PCDD/F'lerin Tanımı

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler) C, H, O ve Cl içeren renksiz, kokusuz, suda çözünmeyen, ticari amaçla üretilmeyen, endüstriyel işlemler, örneğin atık yakma, metal eritme , petrol arıtma, klorlu bileşikler ve kağıt/hamur üretimi, oksijence az ortamda yanma sırasında istenmeden açığa çıkan yan ürünlerdir (Lei ve diğ., 2020; Song ve diğ., 2022). PCDD/F'ler ilk olarak kentsel katı atık yakma uçucu küllerinde keşfedilmiştir (Chen ve diğ., 2018; Zain ve diğ., 2021). Diğer KOK'larla karşılaştırıldığında, PCDD/F'ler oldukça zehirlidir (Castro-Jiménez ve diğ., 2012). Üretildiklerinde inanılmaz derecede kararlıdırlar, kimyasal ve biyolojik bozulmaya karşı dirençlidirler ve özellikle toprak ve tortular gibi katı matrislere bağlandıklarında uzun süre çevrede kalırlar (Lei ve diğ., 2020). İnsanların bu bileşiklere maruz kalması, önemli bir endişe kaynağı olmuştur (Li ve diğ., 2010, 2021). PCDD/F'ler, yüksek toksisiteleri ve olası teratojenik, mutajenik, kanserojen, immünotoksik (Bağışıklık sistemi üzerine toksik etki) ve hepatotoksik (Karaciğer hasarına neden olan maddeler) potansiyelleri nedeniyle çok dikkat çekmiştir (Wei ve diğ., 2021). Düşük çözünürlük, lipofilik özellikler, uzun yarı ömür ve biyolojik ve kimyasal bozunmaya karşı önemli direnç nedeniyle çevrede kalırlar (Salamanca ve diğ., 2016). En toksik dioksin olan 2,3,7,8- Tetraklorodibenzodioksin (TCDD), insanlarda yaklaşık 7 yıllık bir yarı ömre sahipken, dioksin benzeri olan PCB'lerin yarılanma ömrü PCB 189 için yaklaşık 77-22 yıl arasında değişmektedir (Plaku-Alakbarova ve diğ., 2021).

2.2. PCDD/F'lerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF), yaygın olarak "dioksinler" adıyla bilinen, yapıdaki trisiklik aromatik eterlerin iki ayrı sınıfını oluşturur. Bu iki sınıf içerisinde, sırasıyla 75 PCDD ve 135 PCDF konjeneri olmak üzere toplam 210 farklı bileşik bulunmaktadır (Liu ve diğ., 2023; Zhu ve diğ., 2017). Bu bileşikler, genel olarak benzer fiziksel ve kimyasal özellikler gösterseler de biyolojik etki güçleri açısından önemli farklılıklara sahiptirler (Persson ve diğ., 2006). Bu karmaşık bileşik grubunun isimlendirilmesi için belirli kurallar geliştirilmiştir. "Konjener", aynı

madde sınıfına ait her bir bileşiği; “homolog”, aynı klorlanma derecesine sahip bileşikleri; “izomer” ise aynı homolog grupta yer alan ancak klor atomlarının molekül üzerinde farklı konumlara bağlandığı bileşikleri ifade eder (Wang, ve diğ., 2018; Zain ve diğ., 2021). Bu terminolojiye verilebilecek en bilinen örnek, kamuoyunda “Seveso dioksini” olarak bilinen ve bilimsel adı 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin olan konjenerdir (Pereira, 2004). Bu sistematik sınıflandırma, toksisite ve çevresel davranış gibi özelliklerin anlaşılmasında kritik bir rol oynar. Şekil 2.1, bu bileşik sınıflarının genel yapısını göstermektedir.



Şekil 2.1. Dioksin ve furanların genel kimyasal yapısı

PCDD/F’lerin çevresel davranışları, kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri tarafından belirlenir. Bu bileşikler, yüksek kaynama noktaları ve oldukça düşük buhar basınçları ile karakterize edilirler (Çizelge 2.1). Sudaki çözünürlüklerinin aşırı derecede düşük olması, bu kirleticilerin birincil taşıma ortamının hava olmasına neden olur. Hava yoluyla taşınırken genellikle ince ve ultra ince partikül maddelere tutunmuş halde bulunurlar. Bileşiklerin partikül ve gaz fazları arasındaki dağılımı, moleküler ağırlıklarına bağlıdır; düşük molekül ağırlıklı konjenerler hem gaz fazında hem de partiküllere adsorbe edilmiş halde bulunabilirken, daha ağır olanlar neredeyse tamamen partikül maddeye bağlıdır (Correa ve diğ., 2006). Molekül ağırlığı ve klor atomu sayısı arttıkça sudaki çözünürlükleri daha da azalır. Bu nedenle, sucul ortamlarda ve toprakta bu maddeler, partikül maddeye ve organik içeriğe kuvvetli bir şekilde bağlanma eğilimindedir (Chi ve diğ., 2012). Çevrede çok düşük konsantrasyonlarda (eser miktarda) bulunmaları nedeniyle, bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine dair verilerin büyük bir kısmı teorik hesaplamalara dayanmaktadır (Mackay ve diğ., 2006). PCDD/F’lerin bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. PCDD/F'lerin fiziksel özellikleri (Mackay ve diğ., 2006).

PCDD/F'ler	Formül	MA (g/mol)	Bp (K)	ΔH_v (KJ/mol)	H (atm m^3/mol-K)	SW (mg/L)	HDK (Cm^2/s)	DKS (Cm^2/s)
2,3,7,8-TCDF	$C_{12}H_4OCl_4$	305,98	711,3	80,3	$1,40\times10^{-5}$	$4,19\times10^{-4}$	0,0495	$5,71\times10^{-6}$
1,2,3,7,8-PeCDF	$C_{12}H_3OCl_5$	340,42	737,7	83,6	$1,33\times10^{-5}$	$1,08\times10^{-2}$	0,0471	$5,46\times10^{-6}$
2,3,4,7,8-PeCDF	$C_{12}H_3OCl_5$	340,42	737,7	85,6	$1,27\times10^{-5}$	$5,15\times10^{-4}$	0,0450	$5,24\times10^{-6}$
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$C_{12}H_2OCl_6$	374,86	760,7	86,5	$1,24\times10^{-5}$	$8,25\times10^{-6}$	0,0450	$5,24\times10^{-6}$
1,2,3,6,7,8-HxCDF	$C_{12}H_2OCl_6$	374,86	760,7	86,1	$1,24\times10^{-5}$	$2,26\times10^{-3}$	0,0450	$5,24\times10^{-6}$
1,2,3,7,8,9-HxCDF	$C_{12}H_2OCl_6$	374,86	760,7	85,9	$1,10\times10^{-5}$	$8,59\times10^{-4}$	0,0431	$5,03\times10^{-6}$
2,3,4,6,7,8-HxCDF	$C_{12}H_2OCl_6$	374,86	760,7	85,7	$1,10\times10^{-5}$	$1,56\times10^{-3}$	0,0414	$4,85\times10^{-6}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$C_{12}HOCl_7$	490,31	780,2	87,8	$1,39\times10^{-5}$	$1,63\times10^{-4}$	0,0497	$5,77\times10^{-6}$
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$C_{12}HOCl_7$	490,31	780,2	88,6	$9,87\times10^{-6}$	$2,83\times10^{-4}$	0,0474	$5,51\times10^{-6}$
OCDF	$C_{12}OCl_8$	443,75	810,0	90,0	$7,66\times10^{-6}$	$1,16\times10^{-6}$	0,0474	$5,51\times10^{-6}$
2,3,7,8-TCDD	$C_{12}H_4O_2Cl_4$	321,97	694,2	79,9	$1,60\times10^{-5}$	$1,93\times10^{-5}$	0,0453	$5,28\times10^{-6}$
1,2,3,7,8-PeCDD	$C_{12}H_3O_2Cl_5$	356,42	737,7	88,7	$1,46\times10^{-5}$	$9,82\times10^{-5}$	0,0453	$5,28\times10^{-6}$
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$C_{12}H_2O_2Cl_6$	390,86	760,7	89,1	$1,10\times10^{-5}$	$4,89\times10^{-6}$	0,0453	$5,28\times10^{-6}$
1,2,3,6,7,8-HxCDD	$C_{12}H_2O_2Cl_6$	390,86	760,7	88,1	$1,10\times10^{-5}$	$8,75\times10^{-4}$	0,0453	$5,28\times10^{-6}$
1,2,3,7,8,9-HxCDD	$C_{12}H_2O_2Cl_6$	390,86	760,7	91,7	$1,10\times10^{-5}$	$6,34\times10^{-4}$	0,0435	$5,07\times10^{-6}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$C_{12}HO_2Cl_7$	425,31	780,2	92,5	$1,30\times10^{-5}$	$2,30\times10^{-6}$	0,0435	$5,07\times10^{-6}$
OCDD	$C_{12}O_2Cl_8$	459,75	783,0	86,7	$6,80\times10^{-6}$	$4,0\times10^{-7}$	0,0413	$4,88\times10^{-6}$

MA; moleküler ağırlık, Bp; kaynama noktası, ΔHv; 298,15 K'daki buharlaşma entalpisi, H; 298,15 K'daki Henry sabiti, SW; 298,15 K'daki sudaki çözünürlük değeri, HDK ve SDK ise bu kirleticilerin 298,15 K'daki havadaki ve sudaki difüzyon katsayısıdır (US-EPA, 2025).

2.3. Dioksinler ve Furanların Oluşumu

PCDD/F'ler esas olarak yanma sonrası alanda yüksek sıcaklıkta homojen ve düşük sıcaklıkta heterojen sentezler yoluyla Şekil 2.2'de gösterildiği gibi oluşurlar ve ikinci yol genellikle ana oluşum reaksiyonu olarak kabul edilir (Chen ve diğ., 2018).

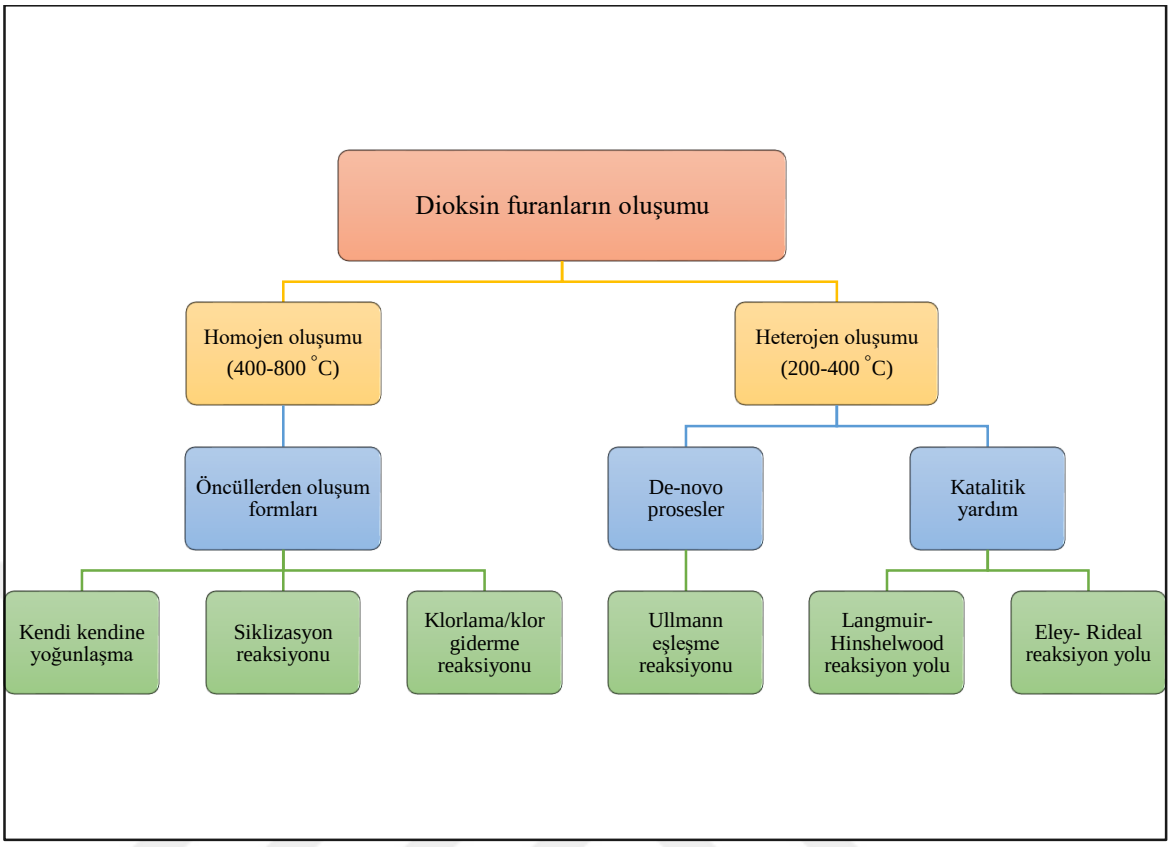
2.3.1. Homojen oluşum mekanizması

Homojen oluşum yolu, pirosentez reaksiyonu yoluyla yüksek sıcaklıkta (400-800 °C) gaz fazı reaksiyonunu içerir (Rathna ve diğ., 2018). İşlem sırasında, kısa zincirli klorlu hidrokarbon, yüksek sıcaklıkta oksidasyon ve indirgeme işlemi ile PCDD/F'ye dönüştürülür. PCCD/F'lerin gaz fazı oluşumunda, klorlu fenolde üç temel yöntem, yani öncül ve radikal türlerin birleştirilmesi (kendiliğinden yoğunlaşma) ve klorlama/deklorlama reaksiyonları yer alır (Trinh ve Chang, 2018). Öncü oluşumu,

aromatik öncülerin ya gaz fazında ya da parçacıkların yüzeyinde termal olarak parçalanmasını ve moleküllerin yeniden düzenlenmesini içerir (Zain ve diğ., 2021). Çok çeşitli yanma yan ürünleri, PCDD'lerin ve PCDF'lerin oluşumu için öncü olarak hareket edebilir. En makul öncüler klorofenoller ve klorobenzenlerdir . Bu bileşikler, yakma fırını atık sularında yaygın olarak PCDD/F'ler ile birlikte bulunur (Lomnicki ve Nganai, 2017).

2.3.2. Heterojen oluşum mekanizması

Heterojen oluşum reaksiyonu, 200 ve 400 °C arasında yanma sonrası bölgede gerçekleşir (Rathna ve diğ., 2018). Bu mekanizma, de novo süreç ve katalitik destekli öncü birleştirme olmak üzere iki ana yolu içerir. De novo yol durumunda, karbon matris yapısı oksijen varlığında 200-400 °C'de eşzamanlı oksidasyon ve klorlama reaksiyonlarına girerek parçalanır ve matrisi PCDD/F'ler yayacak şekilde dönüştürür (Zain ve diğ., 2021). Bu oluşum mekanizması, endüstriyel yakma fırının baca gazı soğutma bölümünde baskındır (Trinh ve Chang, 2018).

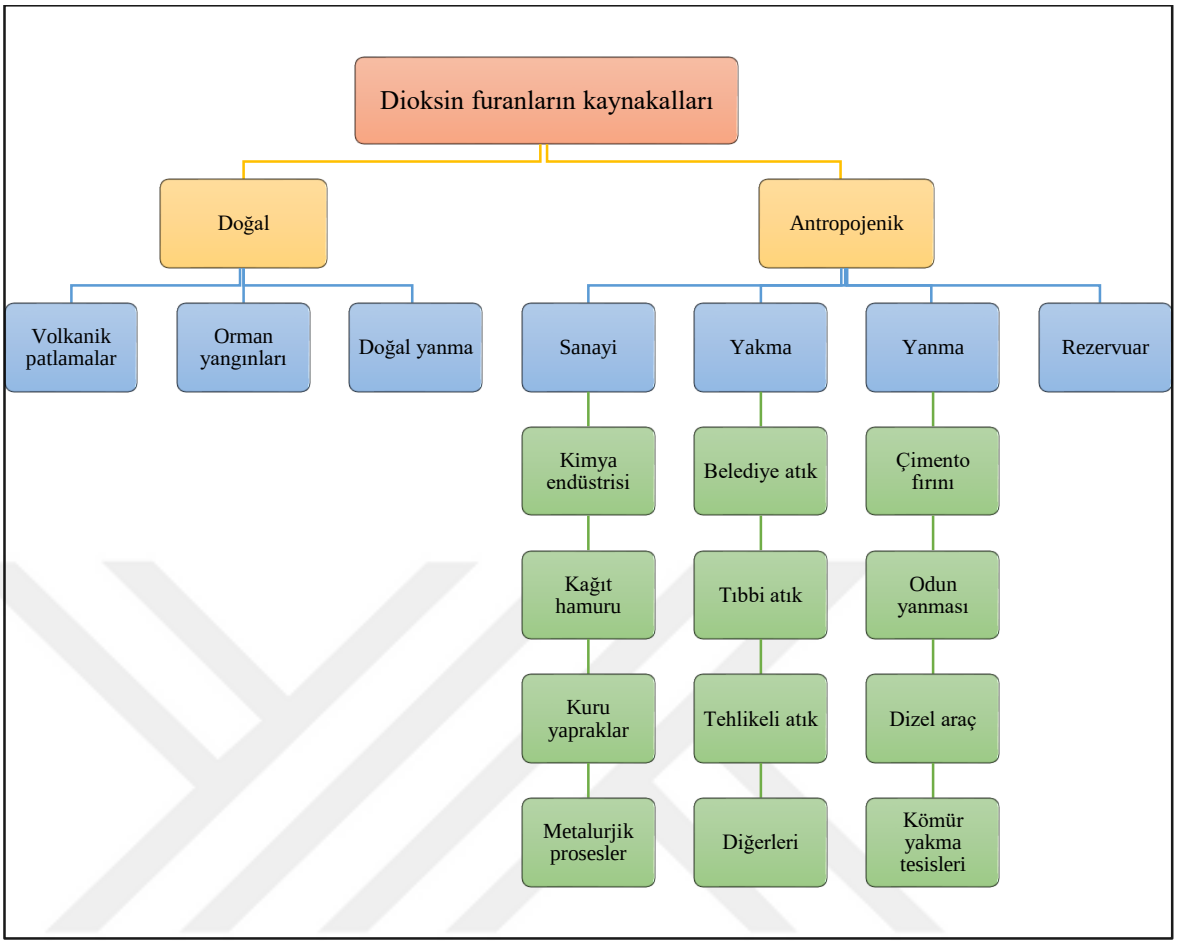


Şekil 2.2. Dioksin ve furanların oluşumu

2.4. Dioksinler ve Furanların Kaynakları

Dioksinler ve furanların doğal ve antropojenik olarak iki kaynağı vardır. Dioksinler ve furanlar Şekil 2.3'te gösterildiği gibi doğal olarak volkanik patlamalardan, orman yangınlarından ve malzemelerin açıkta yakılması gibi doğal yanma süreçlerinden çıkan dumanlar tarafından yayılır (Salamanca ve diğ., 2016; Vernez ve diğ., 2023).

Bu bileşiklerin antropojenik kaynakları ise öncelikle belediye atıklarının yakılması, hastane atıklarının yakılması ve konutlarda odun yakma, kağıt/kağıt hamurunun klorla ağartılmasının, endüstriyel süreçler, metal eritme gibi yüksek sıcaklıklar içeren prosesler olup buralarda istenmeden üretilirler (Chi ve diğ., 2022; Santa-Marina ve diğ., 2023; Yu ve diğ., 2024).



Şekil 2.3. Dioksin furanların kaynakları

2.5. PCDD/F'lerin Atmosferik Dağılım ve Değişimleri

Dağılım etkisi göz önüne alındığında, atmosferik PCDD/F örnekleri geniş coğrafi alanların özelliklerini yansıtır (Ngo ve diğ., 2020). PCDD/F'lerin farklı ortamlardaki özellikleri, emisyon kaynaklarıyla ilişkilidir. Örneğin, kentsel alanlardaki PCDD/F konsantrasyonları ve emisyon faktörleri, endüstriyel ve kırsal alanlardakilerden farklıdır. Ayrıca, mevsimsel faktörler ve meteorolojik koşullar, PCDD/F'lerin kaderindeki değişikliklere katkıda bulunur. Özellikle döngüsel biyolojik süreçler, atmosferik PCDD/F konsantrasyonlarının artması üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Morales ve diğ., 2015). Yarı uçucu doğaları sayesinde atmosferde hem gaz hem de partikül fazlarda bulunabilen PCDD/F'ler, hava akımlarıyla kaynaklarından çok uzak mesafelere taşınarak küresel bir yayılım gösterebilmektedir (Barbas ve diğ., 2018). Bu çok aşamalı taşınım ve fazlar arası geçiş dinamikleri, çevresel ortamlarda birikim ve insan

maruziyeti risklerini artırmakta, özellikle hava, toprak, su ve bitki gibi çeşitli çevresel bölmelerde PCDD/F'lerin dağılımının ve mevsimsel değişimlerinin izlenmesini kritik kılmaktadır (Anezaki ve Kashiwagi, 2021; Bruce-Vanderpuije ve diğ., 2019; Güzel ve diğ., 2022; Wang ve diğ., 2024).

2.6. PCDD/F'lerin İnsan Sağlığına Etkileri

PCDD/F'lerin bağışıklık, sinir, endokrin ve üreme sistemleri üzerinde çeşitli toksik etkileri ve potansiyel kanserojen etkileri tespit edilmiştir (Diletti ve diğ., 2020). Genel olarak, PCDD/F'lerin solunum yoluyla maruziyeti, toplam maruziyete göre küçük bir kısmını oluşturur (Canlı ve diğ., 2022). İnsanlar, PCDD/F'lere besin zinciri boyunca birikmesinden sıklıkla etkilenen gıda ürünleri, yumurta, süt ürünleri, hayvansal yağlar ve balık gibi yüksek yağlı gıdalar yoluyla maruz kalırlar (Fan ve diğ., 2021; Ho ve diğ., 2023; Polak-Juszczak ve diğ., 2022; Zain ve diğ., 2021).

PCDD/F'ler insan vücudunda daha büyük bir penetrasyon ve birikme kapasitesine sahiplerdir. Çapı <1μm olan partiküler PCDD/F'ler solunum, kan dolaşımı alveoller, inflamatuar tepkiler ve kardiyovasküler bozuklukları artırırlar (Barbas ve diğ., 2018). Esasen, bu tepkiler, balıkların yanı sıra sıçanlar, fareler, tavşanlar, kobaylar ve maymunlar dahil olmak üzere birçok memeli türünde görülmüştür (Birnbaum, 2003). Dioksin, insan vücudunda, başlıca karaciğerde metabolize edilerek, suda çözünen metabolitlere çevrildikten sonra idrarla atılır(Hişmioğulları ve diğ., 2012). Dioksin gibi kimyasalların bozunma süreci, hem insan, hem de hayvanlarda çok yavaş gerçekleşir. Bu durumda, çok düşük dozlarda ve tekrarlanarak alınan dioksin, kolayca ve sakıncalı boyutlarda vücutta birikebilir. Emzirme süresince, anne sütünün yağında bulunan dioksin, anneden çocuğa geçmekte, hatta çocuklar vücutlarında, annelerinden daha yüksek derişimlerde dioksin bulundurabilmektedir (Ulaszewska ve diğ., 2011).

2.7. Atmosferik Çökelme Akısı ve Örnekleme Yöntmeleri

Atmosferik taşınım, poliklorlu bifeniller (PCB'ler), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), organoklorlu pestisitler (OCP'ler) ve PCDD/F'ler gibi kalıcı organik

kirleticilerin (KOK'ların) küresel dağılımı için önemli bir yoldur. Atmosferik çökelme ve hava-su değişimi, dış ortam konsantrasyonlarının yükseldiği ve çökelmenin arttığı su kütlelerinin yakınında yer alan özellikle kentsel/endüstriyel alanların bulunduğu durumlarda önemli olmuştur (Gigliotti ve diğ., 2002; Khuman ve Chakraborty, 2019; Pacyna, 2008; Totten ve diğ., 2004). PCDD/F'lerin atmosferik dağılımı, özellikle endüstriyel aktiviteler, enerji üretimi, yanma prosesleri, atık yakma ve diğer insan kaynaklı faaliyetler sonucunda ortaya çıkan emisyonlarla gerçekleşir (Klima ve diğ., 2020; Li ve diğ., 2018; Song ve diğ., 2023; Themba ve diğ., 2023). Gaz ve partikül fazında bulunan bu kirleticiler, hava akımı ve rüzgarın etkisiyle uzak mesafelere kadar yol alırlar. Bu süreçte ıslak/kuru çökelme ve hava-su değişimi ile atmosferden uzaklaşırlar (Pan ve diğ., 2021; Schuhmacher ve diğ., 2006). Difüzyon, yer çekim kuvveti ve atmosferik koşullar PCDD/F'lerin ıslak/kuru çökelmesinde etkili olup, dış ortamdan bitki, su ve toprağa geçebilirler. Hava-su değişimi ise, açık su yüzeylerinde (deniz, göl, nehir vb.) gaz fazındaki bileşiklerin atmosferle su arasındaki dengesini sağlar. Bu süreçte, yarı uçucu organik bileşikler atmosferden su yüzeyine geçerek atmosferden uzaklaştırılır (Couvidat ve Bessagnet, 2021; Knote ve diğ., 2015). Ayrıca PCDD/F'ler atmosferde taşınmaları ve çökelmeleri sırasında, güneş ışığı ve OH-radikalleri ile reaksiyona girerek kimyasal bozunma mekanizmaları ile de giderilebilir (Chi ve diğ., 2012).

Literatürde atmosferik çökelmenin ölçmesinde genel kabul görülmüş bir metot olmadığından, farklı kuru ve ıslak çökelme yöntemleri rapor edilmiştir (Chi ve diğ., 2009; Cindoruk ve Taşdemir, 2007; Correa ve diğ., 2006; Odabasi ve diğ., 1999; Sakın ve Taşdemir, 2020; Taşdemir ve Holsen, 2005). Genel olarak, PCDD/F'lerin çökelme akısını ölçmek için paslanmaz çelik kaplar, sulu dörtgen kaplar, pürüzsüz yüzey plakaları, Bergerhoff ve ıslak/kuru çökelme örnekleyicileri kullanılmıştır (An Lieshout ve diğ., 2001; Chi ve diğ., 2009; Correa ve diğ., 2006; Ogura ve diğ., 2001; Ren ve diğ., 2007; Shih ve diğ., 2006). Schröder ve diğ. (1997) göre Bergerhoff yöntemi kuru gazların sınırlı toplamasından dolayı küçük bir öneme sahiptir. Paslanmaz çelik ve pürüzsüz yüzeylerde ise çöken kütlenin sıcaklık ve rüzgarın etkisiyle tekrar buharlaşabilmesi belirsizliklere yol açabilir. Bu nedenle su yüzeyi kur çökelme örneklemesinde makul bir akı toplama yüzeyi olup, partiküller su yüzeyine çökeldiğinde tekrar süspanse olmazlar. Gaz fazındaki YUOB'ler ile su yüzeyi arasındaki etkileşimler ise Henry kanunu sabitleri ve kütle

transfer katsayıları ile tanımlanabilirler (Taşdemir ve Esen, 2007; Taşdemir ve Holsen, 2006). Aerodinamik olarak tasarlanmış olan su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) inorganik ve yarı uçucu organik (PAH'lar, PCB'lar, OCP'lar gibi) bileşiklerin partikül ve gaz fazlı kuru çökelme akılarının toplanmasında başarı olmuştur (Chu ve diğ., 2008; Cindoruk ve Taşdemir, 2014, 2007; Cizmecioglu ve Muezzinoglu, 2008; Eker ve Taşdemir, 2018; Esen ve diğ., 2010; Muezzinoglu ve Cizmecioglu, 2006; Odabasi ve diğ., 2001; Sakata ve diğ., 2008; Sakata ve Asakura, 2011; Sakın ve Taşdemir, 2020; Seyfioglu ve Odabasi, 2006; Shahin ve diğ., 2002; Taşdemir ve diğ., 2005; Taşdemir ve Esen, 2007; Taşdemir ve Holsen, 2006; Vardar ve diğ., 2002).

Genellikle PCDD/F'lerin çökelme ölçümleri, düşük maliyetli, aylık toplama entegrasyonu ve kolay örnekleme metoduna sahip silindirik cam kavanozları (Bergerhoff), ters çevrilmiş Frizbilere ve metal tavalar ile yapılmıştır (Guerzoni ve diğ., 2004; Halsall ve diğ., 1997; Ogura ve diğ., 2001; Wallenhorst ve diğ., 1997). Bu yöntemlerin dezavantajları arasına; ilk olarak zamana bağlı gerçek ıslak ve kuru çökelmenin belirlenmesi, ikinci olarak rüzgârın etkisiyle biriken PCDD/F'lerin tekrar havaya karışması, ve üçüncü olarak sadece partikül fazlı PCDD/F'lerin çökelme akısının belirlenmesi yer almaktadır. Otomatik IKÇÖ, yukarıda bahsedilen bu belirsizliklerin önüne geçmiş ve başarılı bir şekilde araştırmacılar tarafından PCB'ler, PAH'ler, OCP'ler ve PCDD/F'ler gibi yarı-uçucu organik bileşiklerin ıslak ve kuru çökelme akılarının belirlenmesinde kullanılmıştır (Birgül ve diğ., 2011; Chi ve diğ., 2012; Cindoruk ve Taşdemir, 2014; Günindi ve Taşdemir, 2010).

Akı birim zamanda birim alandan geçen kirletici miktarıdır. Genelde atmosferik kirleticilerin seviyelerinin belirlemesi için kullanılır. PCDD/F'ler uzun yarılanma ömürleri nedeniyle atmosferde uzun mesafeler taşınabilirler ve atmosferik çökelme ile atmosferden ayrılabilirler.

$$F = \frac{m}{A \times t} \tag{2.1}$$

Çökelme akısı (F), elde edilen kütle değerinin (m) örnekleyici yüzey alanına (A) ve örnekleme periyoduna (t) dayanır.

2.8. Kuru Çökelme Hızlarının Belirlenmesi

Partikül fazındaki PCDD/F'lerin atmosferden uzaklaşmasının anlaşılmasında kuru çökelme hızının belirlenmesi önemlidir. Çökelme hızı, PCDD/F'lerin ortam havasındaki buhar/katı dağılımı, partikül boyutu dağılımı, atmosferik koşullar ve yüzey pürüzlülüğü ile ilgili çeşitli parametrelerin bir fonksiyonudur ve mevsimsel olarak değişebilir (Chi ve diğ., 2009). Partiküllerle ilişkili kimyasalların kuru çökelme hızı (V_d) aşağıdaki denklem ile karakterize edilir.

$$V_d = F_p/C_p \quad (2.2)$$

Burada F_p, partikül fazı akısı ve C_p, bir kirleticinin partikül fazı konsantrasyonudur.

V_d'yi tanımlayan denklem basit görünse de V_d'nin belirlenmesi oldukça karmaşıktır çünkü yüzey özelliği ve pürüzlülüğü, yükseklik, kararlılık, rüzgar hızı ve yönü, kimyasal türler, kesişme ve eylemsizlik kuvvetleri, yüzey elektrik yükü ve partikül boyut dağılımı gibi birçok parametreye bağlıdır (Taşdemir ve Esen, 2007; Taşdemir ve Holsen, 2005). Genel olarak, atmosferde daha büyük moleküler ağırlığa sahip yüksek klorlu PCDD/F'ler, daha düşük buhar basınçları nedeniyle partiküllere daha kolay sorbe olurlar. Bu nedenle, yüksek oranda klorlanmış PCDD/F'ler esas olarak partiküller halinde dağılım gösterir ve partiküller önce yerçekimi yoluyla birikebilir (Chi ve diğ., 2012).

2.9. Yıkanma Oranlarının Belirlenmesi

Islak çökelme atmosferik PCDD/F'lerin temizlenmesinde önemli rol oynar. Bu durumun verimliliğini açıklayan parametre yıkama oranıdır. Bu parametre YUOB'lerde birçok araştırmacı tarafından belirlenmiştir (He ve Balasubramanian, 2009; Liu ve diğ., 2013; Murray ve Andren, 1992; Sharma ve McBean, 2002; Simcik, 2004). Yıkama oranları birimsiz olarak, partikül ve çözünmüş fazlarında ölçülen yağmur suyundaki konsantrasyonun, havada ölçülen partikül ve gaz fazındaki PCDD/F'lerin konsantrasyonun bölünmesiyle hesaplanır. Atmosferik konsantrasyon ve belirlenen yıkama oranlarının kullanaraktan, ölçümü yapılmayan bölgelerde yağmur suyu konsantrasyonu tahmin edilebilir. Yağışlar, PCDD/F gibi kirleticileri atmosferden

arındırmada önemli bir role sahiptirler. Yıkama oranı, yağmurla havadaki kirleticilerin giderilebileceğini gösterir ve yağış sırasında toplanan yağmur suyundaki kirlilik seviyesinin atmosferdeki kirlilik seviyesine oranıyla ifade edilir. Daha önce gerçekleştirilen çalışmada, yağmur suyundaki PAH ve PCB'lerin toplamasında kullanılan otomatik IKÇÖ sonuçları ($C_{r,p}$ ve $C_{r,d}$) ve atmosferik PCDD/F'lerin toplanmasında kullanılan YHHÖ sonuçları ($C_{a,p}$ ve $C_{a,g}$) , kullanılarak partikül faz yıkama oranları (W_p) ve çözünmüş faz yıkama oranları (W_d) aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır (Birgül ve Taşdemir, 2011; Günindi ve Taşdemir, 2011):

$$C_{r,P} = \frac{m_P}{V_r} \; ; \; C_{r,d} = \frac{m_d}{V_r} \tag{2.3}$$

$$W_P = \frac{C_{r,P}}{C_{a,P}} \; ; \; W_d = \frac{C_{r,d}}{C_{a,g}} \tag{2.4}$$

Burada, $C_{r,p}$ ve $C_{r,d}$ sırasıyla partikül ve çözünmüş fazlardaki yağmur konsantrasyonlarını (pg/m^3) ifade ederken, $C_{a,p}$ ve $C_{a,g}$ ise partikül ve gaz fazlarındaki atmosferik konsantrasyonları (pg/m^3) belirtmektedir.

2.10. Kütle Transfer Katsayısının Belirlenmesi

Hava-su değişimi, temel olarak difüzyon süreçlerine dayanan karmaşık bir olgudur. KOK'ların hava ve su arasındaki geçişini modellemek için en yaygın kullanılan yaklaşım, Whitman, (1923) tarafından önerilen iki-film teorisidir. Bu teori, hava ve su fazları arasında ince bir sınır tabakasının varlığını varsayar. İki-film teorisi, transfer katsayılarını tahmin etmek için kullanılır. Bu teori, gazlar ile sıvıların arayüzeyleri arasındaki kirletici transferini hesaplamak için kabul görülmüş önemli bir yaklaşım olmuştur (Silsby ve diğ., 2021; Sobotka ve diğ., 2022; Wang ve diğ., 2018; Rasiq ve diğ., 2019). Araştırmalar, İki-film teorisinin YUOB'lerin su yüzeylerine transferlerinin açıklamasında etkili olduğunu göstermektedir. Örneğin, YUOB'ler üzerine yapılan araştırmalar, her fazdaki kütle aktarımı ve difüzyon katsayıları arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermektedir (Dewulf ve diğ., 1998; Esen ve diğ., 2010; Seyfioglu ve Odabasi, 2006). Hava- su arakesitindeki gaz transferi, difüzyon katsayıları, rüzgar hızı, sıcaklık, sınır tabakasının stabilitesi, yüzey kirliliği ve yüzeydeki kimyasal reaksiyonlar gibi faktörlerden etkilenir

(Asman ve diğ., 2003; Odabasi ve diğ., 2001). Hava-su değişimini karakterize etmek için kullanılan temel parametre, kütle transfer katsayısıdır (KTK). Bu katsayı, hava tarafı (k_g) ve su tarafı (k_w) bileşenlerinden oluşur. PCDD/F'ler gibi yarı-uçucu organik bileşikler için, hem hava hem de su tarafı dirençleri önemlidir. Genellikle, hava (C_g) ve su konsantrasyonları (C_w) (pg/m³) KOK'ların hava ve su yüzeyleri arasındaki atmosferik net gaz değişimini tahmin etmek için denklem 2.5'e göre kullanılır (Rasiq ve diğ., 2019):

$$F_g = K_g\left[C_g - (C_w \times H')\right] \tag{2.5}$$

Burada F_g, gaz fazındaki akıyı (pg/m²gün), K_g ise gaz fazında genel kütle transfer katsayısını (cm/s) ve H', birimsiz Henry yasası sabitini ifade etmektedir. PCDD/F'lerin 298,15 °K deki sıcaklığı ifade etmektedir.

Henry yasası sabit değerleri $H'_{TS} = \frac{\exp\left[-\frac{\Delta H_V}{R_C}\left(\frac{1}{T_S}-\frac{1}{T_R}\right)\right]H_R}{RT_S}$ denklemini kullanarak sıcaklık düzeltilmesi yapılmaktadır (Galbán-Malagón ve diğ., 2012; Pozo ve diğ., 2022). Burada, ΔH_v bileşiğin buharlaşma entalpisi (kJ/mol), Rc gaz sabiti $8{,}31\times10^{-3}$(kJ/mol-K), gaz sabiti $8{,}205\times10^{-5}$ (atm m^3/mol-K), Ts ölçülen sıcaklık (°K), T_R referans sıcaklık 298,15 (°K) ve H_R ise 298,15 (°K) referans Henry sabitini (atm×m^3/mol) ifade etmektedir.

K_g, akı ve konsantrasyonlar doğrudan ölçüldüğünde denklem 2.5'e dayanarak ve aynı zamanda denklem 2.6'de verilen model hesaplamaları ile belirlenir. Bireysel KOK'lerin K_g değerleri (k_g, hava tarafı kütle transfer katsayısı; k_w, su tarafı kütle transfer katsayısı), yaklaşımlardan elde edilir (Odabasi ve diğ., 2001).

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{H'}{k_w} \tag{2.6}$$

Bireysel KTK'ler birçok araştırmacı tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve k_g ile k_w'yi tahmin etmek için ampirik denklemler geliştirilmiştir (Esen ve diğ., 2010; Odabasi ve Adali, 2016; Odabasi ve diğ., 2008). Gaz transferi karmaşık bir süreçtir ve rüzgar hızı, hava-su arayüzünde türbülans, sınır tabaka stabilitesi, sıcaklık, baloncuk enjeksiyonu ve dalgalanma gibi birçok değişkene bağlıdır (Taşdemir ve diğ., 2007).

Hava-su değişim süreçleri, PCDD/F'lerin atmosferden suya geçişini etkileyen kütle transfer katsayıları ile karakterize edilir. PCDD/F'lerin hava-su değişimi ve KTK'si, hava ve su konsantrasyonlarının bölme katsayıları gibi faktörlerden etkilenen absorpsiyon ve buharlaşma akılarının karmaşık hesaplamalarını içermektedir (Jurado ve diğ., 2008). Castro-Jiménez ve diğ., (2010) araştırmalarında PCDD/F'lerin hava-su değişimini belirlemek için absorpsiyon ve buharlaşma modellerini kullanmışlardır. Hava tarafı $k_{g(H2O)}$, doymuş buhar basıncı (C_s*) ile havadaki göreceli nem arasındaki farkın bir fonksiyonu olarak denklem 2.7'e göre hesaplanmıştır (Schwarzenbach, ve diğ., 2003).

$$k_{g\ (H_2O)}\left(\frac{cm}{s}\right) = \frac{F_{(H_2O)}}{[C_s^*(1-RH)]} \qquad (2.7)$$

burada, $F_{(H2O)}$ buharlaşan su akısı (g/cm^2-s), RH bağılnem oranı, C_s^* ise T sıcaklığında suyun doymuş buhar basıncını (g/cm^3) ifade etmektedir. C_s^* hesaplanması literatürde yaygın olan (Web., 2025), farklı sıcaklıklara göre $C_S^* = \exp\left[20{,}386 - \left(\frac{5132}{T}\right)\right] @mmHg$ düzeltilmiş olup, ideal gaz sabit denklemi kullanılarak g/cm^3 birimine düzeltilmelidir.

Thibodeaux, (1979) su buharı buharlaşma ölçümlerine dayanarak $k_{g(H2O)}$'nin hesaplanması için deneysel bir denklem rapor etmiştir. Bu denklem hem doğal hem de zorlanmış buharlaşmayı içermektedir:

$$k_{g\ (H_2O)}\left(\frac{cm}{s}\right) = k_{gn} + k_{gf} = \left[\left(0.14G_{rB1}^{\frac{1}{3}} + 0.664Re^{0.5}\right)D_a Sc_a^{\frac{1}{3}}\right]/(L) \qquad (2.8)$$

Laminer akım için ($Re \leq 1\times10^5$), ve

$$k_{g\ (H_2O)}\left(\frac{cm}{s}\right) = k_{gn} + k_{gf} = \left[\left(0.14G_{rB1}^{\frac{1}{3}} + 0.0364Re^{0.8}\right)D_a Sc_a^{\frac{1}{3}}\right]/(L) \qquad (2.9)$$

Türbülanslı akım için ($Re \geq 1\times10^5$)

Burada, $Gr_{B_1} = [g\varsigma_{B1}L^3(y_{Bi} - y_B)]/(\upsilon^2)$ ifadesi Grashof sayısını, $Sc_a = \upsilon/Da_{(H_2O)}$ ifadesi Schmidt sayısını, $Re=u_{10}\times L/\upsilon$ ifadesi Reynolds sayısını temsil eder; $\varsigma_{B1} =$

$-1/[(y_{Bi} + M_1)/(M_B - M_1)]$ ifadesi hacim genleşmesi konsantrasyon katsayısını (i, arayüz), $y_B = C_S^* \times RH$ ifadesi, su buharı konsantrasyonunu (birimsiz); $y_{Bi}=C_s^*$ ifadesi arayüzdeki su buharı konsantrasyonu (birimsiz), RH bağıl nem oranını, C_s^* ise T sıcaklığında suyun doymuş buhar basıncını (atm), M_B ve M_1 (g/mol) su ve havanın moleküler ağırlıklarını; L (cm) örnekleyici yüzeyinin uzunluğunu; u_{10} (m/s) 10 m yükseklikteki rüzgar hızını; g (cm/s^2) yer çekimi ivmesini; υ (cm^2/s) havanın kinematik viskozitesini; Da (cm^2/s) havada su buharının difüzyonunu; f ve n sırasıyla zorlanmış buharlaşma ve doğal buharlaşmayı belirten alt simgeleri ifade eder. Hesaplamalarda, Re değeri $Re \leq 1\times10^5$ ise denklem 2.8 veya Re değeri $Re \geq 1\times10^5$ ise denklem 2.9'u kullanılır.

$k_{w(PCDD/F'ler)}$, SYÖ kullanaraktan suda çözünmüş oksijen deneyi yapılması ile oksijen için bireysel kütle transfer katsayısının ($k_{w(O2)}$) hesaplanmasıyla tespit edilmektedir (Esen ve diğ., 2010; Taşdemir ve diğ., 2007). Literatürde ($k_{w\,(O2)}$)'nin hesaplanması için denklem 2.10 ve denklem 2.11 kullanılmaktadır (Esen ve diğ., 2010).

$$k_{w(O_2)_Akı} = \frac{F}{C_s - C_{ort.}} = \frac{\frac{[(C_i - C_e) \times V]}{A \times t_e}}{C_s - C_{ort.}} \tag{2.10}$$

$$k_{w(O_2)_Abs.} = h \times \frac{-ln\left[\frac{(C_s - C)}{C_s - C_0}\right]}{t} \tag{2.11}$$

Burada, C_s (mg/L), suyun T sıcaklığında (°C) çözünmüş O_2'nin doygunluk konsantrasyonunu, C (mg/L), t (s) zamanındaki ÇO konsantrasyonunu, C_0 (mg/L) başlangıç ÇO konsantrasyonunu, C_i (mg/L), bir önceki okumada ÇO değeri, C_e (mg/L), bir sonraki okumada ÇO değeri, $C_{ort.}$ (mg/L), bir önceki ve bir sonraki okumada ÇO değerinin ortalaması, A, SYÖ'nün yüzey alanı (2875 cm^2) t, saniye bazında kaydedilen süreyi ifade eder, deney başlangıçtaki süreden itibaren bu süreler bir önceki t ile toplanarak devam eder, t_e (s), sabit olarak her okumadan sonra geçen süre (her 60 saniyede kaydedilen ÇO değeri), h (cm) ise su derinliğini ifade eder. Su derinliği, V/A (toplam su hacmi/SYÖ'nün alanı) olarak hesaplanır.

$k_{g(H2O)}$ ve $k_{w(O2)}$ lerin yerine korelasyon hesaplamalarından elde edilen modelleri kullanaraktan, PCDD/F'ler için bireysel kütle transfer katsayıları ($k_{g(PCDD/F)}$ ve $k_{w(PCDD/F)}$) denklem 2.12 ve 2.13 ile hesaplanabilmektedir (Fan ve diğ., 2023):

$$k_{g\ (PCDD/F)} = k_{g\ (H_2O)} \left[\frac{D_{g\ (PCDD/F)}}{D_{g\ (H_2O)}}\right]^{0,61} \quad (2.12)$$

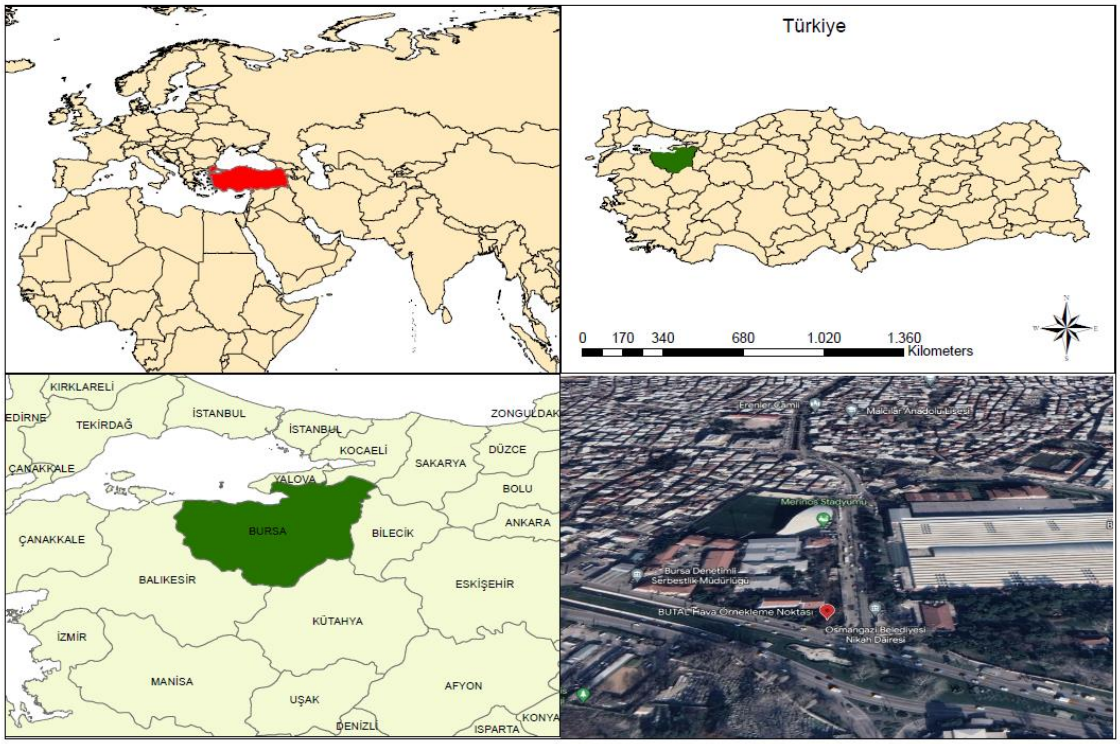
$$k_{w\ (PCDD/F)} = k_{w\ (H_2O)} \left[\frac{D_{w\ (PCDD/F)}}{D_{w\ (H_2O)}}\right]^{0,50} \quad (2.13)$$

Burada, $D_{g\ (PCDD/F)}$ ve $D_{w\ (PCDD/F)}$ (cm^2/s), sırasıyla hava ve su içindeki PCDD/F'lerin difüzyon katsayılarını, $D_{g\ (H2O)}$ ve $D_{w\ (H2O)}$ (cm^2/s), sırasıyla hava ve suyun difüzyon katsayılarını ifade etmektedir. Bu değerler istenen sıcaklıklarda, US-EPA'nin oluşturduğu hesaplayıcı arayüzeyi ile elde edilebilmektedir (US-EPA, 2025).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Örnekleme Prosedürü

Bu çalışma, 17 adet organize sanayi bölgesine sahip ve trafiğin yoğun olduğu Türkiye'nin en kalabalık 4. şehri olan Bursa'da yürütülmüştür. Örnek alma K 40°11'54", D 29°02'55" koordinatlı TÜBİTAK BUTAL (Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı) Müdürlüğü'nün bahçesindeki platformda yer seviyesinin ~2,5 m yüksekliğinde yapılmıştır (Şekil 3.1). Dış ortam havası ve çökelme örnekleri Bursa'nın şehir merkezi ve İzmir-Ankara karayolu güzergahında yoğun trafiğin gözlendiği bir noktadan alınmıştır. Örnekleme Haziran 2022-Haziran 2023 arasında gerçekleştirilmiştir.



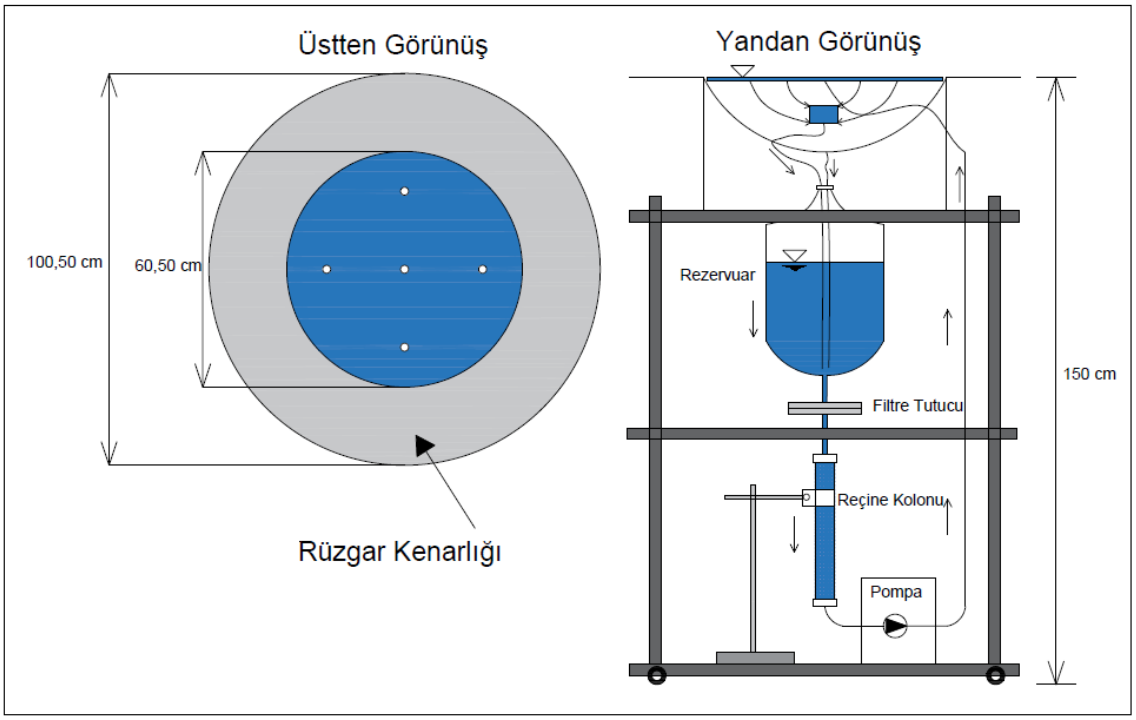
Şekil 3.1. Örnekleme noktasının harita gösterimi

3.2. Örneklemede Kullanılan Cihazlar

Yapılan çalışmada kuru çökelme akılarının toplanması için SYÖ, ıslak çökelme akısının toplanması için IKÇÖ, toplam çökelme akıları için bulk çökelme örnekleyicisi ve KTK modellenmesi için çözünmüş oksijen deneylerinde SYÖ kullanılmıştır.

3.2.1. Su yüzeyli örnekleyici (SYÖ)

Kuru çökelme örnekleri için su yüzeyli örnekleyici (SYÖ) yağışın olmadığı günlerde yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) ile eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. Cihaz, paslanmaz çelikten yapılmakla birlikte kullanılan bütün borular teflondan imal edilmiştir (Şekil 3.2). Örnekleyicinin üst kısmında çapı 60,5 cm ve derinliği 0,5 cm olan tepsi, saf su ile devamlı dolu tutulmuştur. Bu kısım çelik bir tencereye oturtulmuştur ve bu tencere rüzgardan kaynaklanan türbülans etkisini en aza indirmek için 20 cm kenarlıklara sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. Su, SYÖ'nin üst kısmındaki tepsinin ortasından verilmiş ve bu su 4 farklı noktadan savaklanarak su haznesine iletilmiştir. Hazneden çıkan su partikül fazdaki kirleticilerin tutulması için cam elyaf filtreden (140 mm Ø) geçirilmiştir (Şekil 3.3). Filtre ve reçine kolonundan geçen su bir pompa vasıtası ile tekrar tepsiye iletilmiştir. Ortalama su debisi ise 345±55,61 mL/dak olarak ölçülmüştür. Suyun tepside bekleme süresini en az olacak şekilde (250-300 saniye) tutulmuştur. Bu sayede suya çökelen PCDD/F'lerin tekrar buharlaşmasının önüne geçilmiştir. Ayrıca, su haznesi (Rezervuar) alüminyum folyo ile sarılarak örneklemesi gerçekleşen kirleticilerin foto kimyasal reaksiyonlarla bozunması engellenmiştir. 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).



Şekil 3.2. Su yüzeyli örnekleyicisi

Çizelge 3.1. SYÖ örnekleme periyodunun 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
16-18.02.23	2880	84,37	3,88	3,71	GGB	66,39
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

Not: YHHÖ, SYÖ ile eşzamanlı olarak ölçülmüştür.

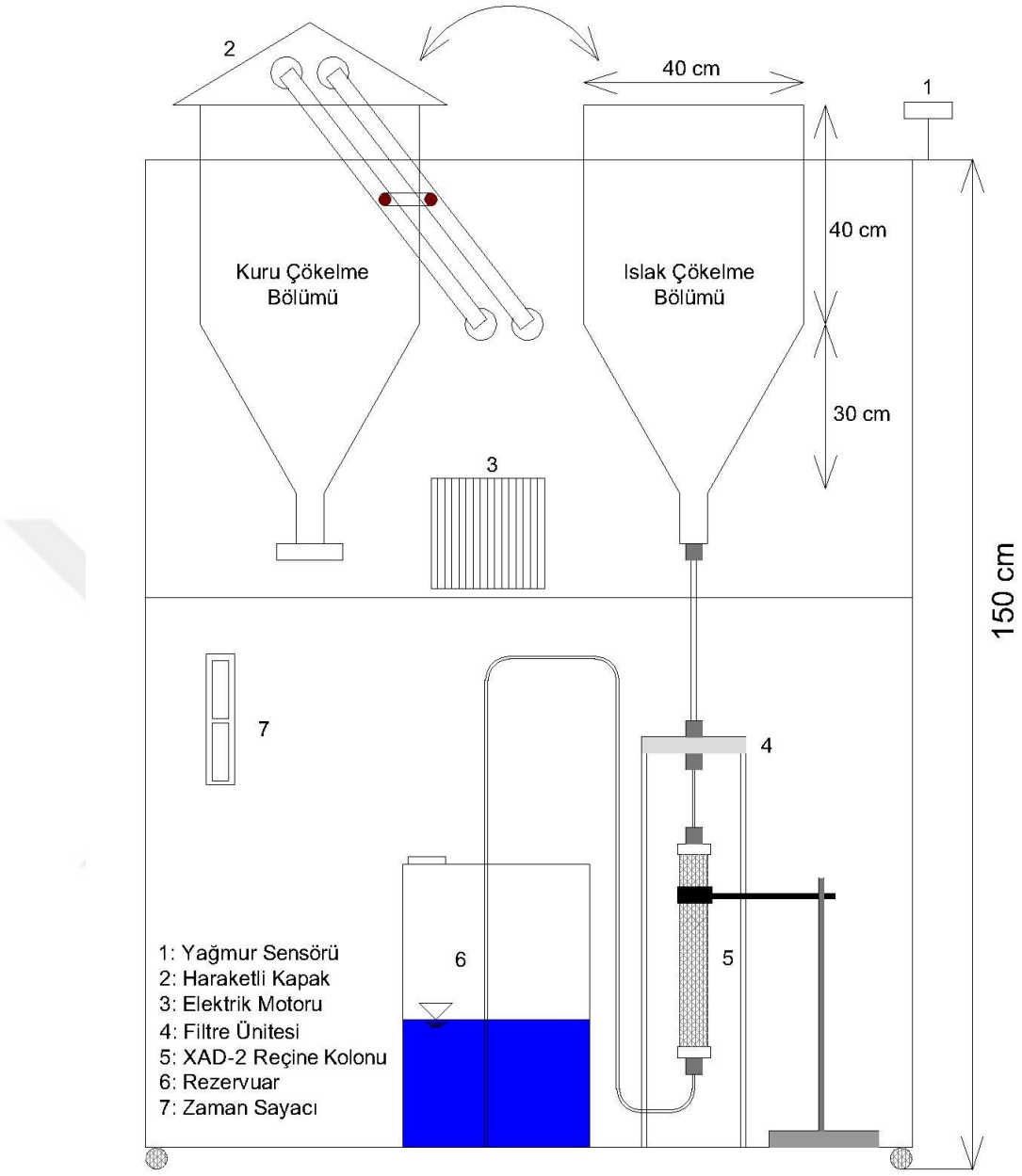
3.2.2. Islak-kuru çökelme örnekleyicisi (IKÇÖ)

Islak ve kuru çökelme örnekleri otomatik olarak modifiye edilen IKÇÖ (Teknosem TYN-400 Model, Türkiye) ile toplanmıştır (Şekil 3.3). Cihazın tüm parçaları paslanmaz çelikten olup, kullanılan borular Teflondan oluşmaktadır. Cihaz, kuru ve ıslak çökelme toplama bölümlerinden oluşmakta, her bölümün yüzey ölçüsü 40 cm×40 cm, derinliği 70 cm'dir. Yağmur başladığında, cihazın aktif kapağı kuru çökelme bölümünü kapatır ve yağış sona erdiğinde yeniden açılır. Islak çökelme bölümünde, partikül faz PCDD/F'leri toplamak üzere bir filtre tutucu ünitesi yerleştirilmiş olup, bu filtre sürekli ıslak tutulmuştur. Suda çözünen PCDD/ler için bir XAD-2 reçine kolunu konumlandırılmış ve geçen su bir rezervuarda toplanmıştır. Cihaz, kuru ve yağışlı dönemlerin süresini kaydetmek için zaman sayaçlarına sahiptir ve soğuk hava koşullarında donmayı önlemek için ısıtıcı bulundurmaktadır. Örnekleme döneminde cihazda kayıt edilen ıslak ve kuru çökelme süreleri ile meteorolojik değerler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Örnekleme dönemi sırasında ölçülen meteorolojik parametreler

Örnekleme cihazı	Örnekleme dönemi	Örnekleme süresi (sa)	Hava sıcaklığı (°C)	Rüzgar hızı (m/s)	Rüzgar yönü	Bağıl nem (%)	Yağmur suyu (L)
IKÇÖ[a]	20.06-15.07.2022	10,15	23,07	3,10	KD	64,37	2
	15.07-17.08.2022	10,22	23,76	4,45	KD	60,04	2
	17.08-15.09.2022	14,49	17,42	3,66	GGB	63,31	3,5
	15.09-15.10.2022	54,55	12,45	3,36	DKD	66,28	6
	15.10-20.12.2022	118,25	9,95	4,23	G	80,20	11
	20.12-17.01.2023	90,62	11,12	3,79	GGB	73,26	12,1
	17.01-15.02.2023	66,19	8,09	4,17	GGB	75,44	12,5
	15.02-15.03.2023	41,62	8,12	4,15	GGB	75,42	8,5
	15.03-15.04.2023	17,33	8,95	3,61	GGB	76,47	18
	15.04-15.05.2023	26,88	12,44	3,25	KKD	71,59	9
	15.05-15.06.2023	25,03	17,41	2,78	KD	77,47	8
	15.06-14.07.2023	7,8	22,96	2,98	KD	61,15	5
IKÇÖ[b]	15.06-17.08.2022	1516.1	23.07	3.10	KD	64.37	-
	17.08-15.09.2022	684.3	17.42	3.66	GGB	63.31	-
	15.09-15.10.2022	660.4	12.45	3.36	DKD	66.28	-
	15.10-17.11.2022	719.3	9.95	4.23	G	80.20	-
	17.11-20.12.2022	671.0	11.12	3.79	GGB	73.26	-
	20.12-17.01.2023	581.6	8.09	4.17	GGB	75.44	-
	15.03-15.04.2023	723.9	8.95	3.61	GGB	76.47	-
	15.04-15.05.2023	692.5	12.44	3.25	KKD	71.59	-

a; Yağışlı dönemleri ve b ise kuru dönemleri gösterir.

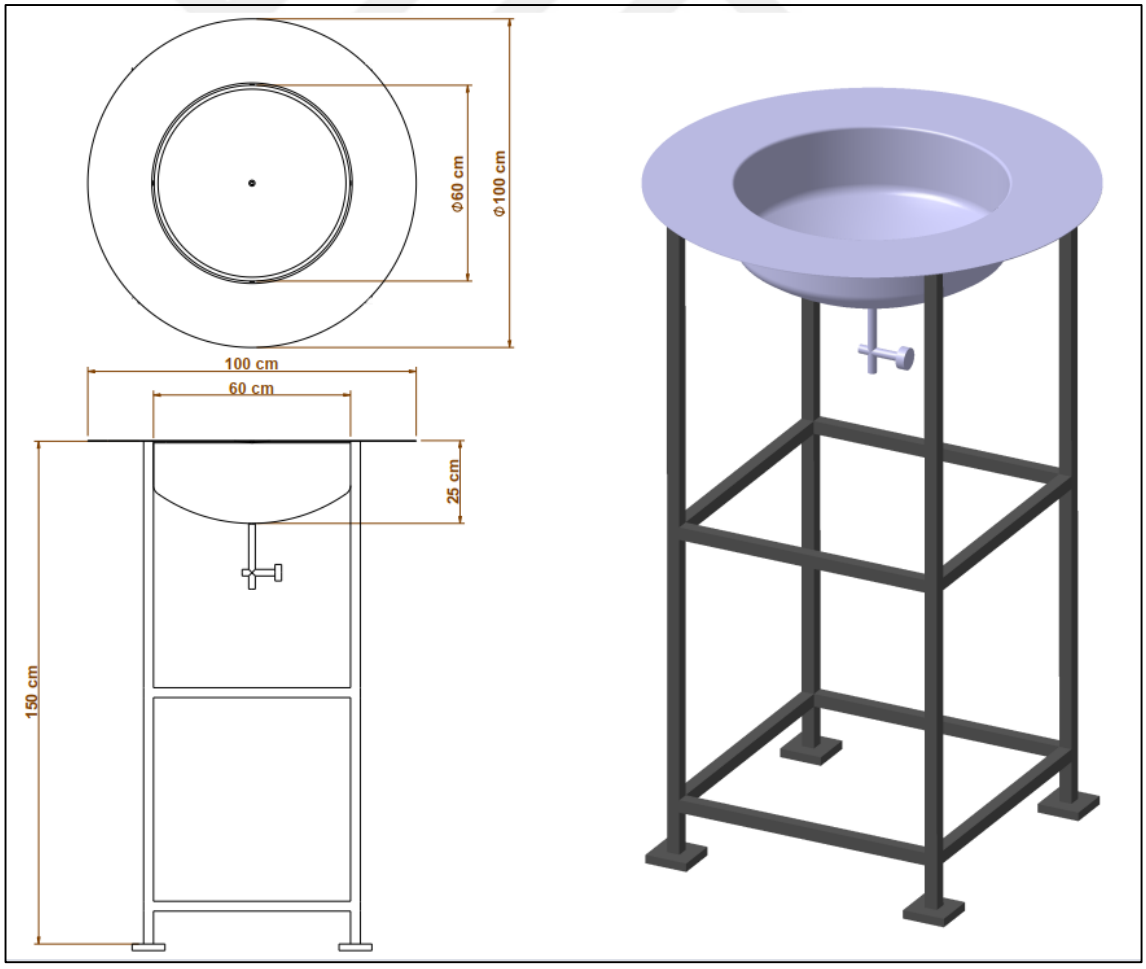


Şekil 3.3. Islak-kuru çökelme örnekleyicisi

3.2.3. Toplam (Bulk) çökelme örnekleyicisi

Toplam (Bulk) örnekleyici olarak Şekil 3.4'te görüldüğü üzere daha önceki çalışmalarda kullanılan paslanmaz çelikten imal edilmiş ve türbülansı engellemek için 20 cm genişliğinde bir kenar yerleştirilmiş 60 cm çaplı bir tencere kullanılmıştır (Cindoruk ve diğ., 2007; Cindoruk ve Taşdemir, 2014a; Esen ve diğ., 2008). Bulk çökelme örneklemeleri sekiz ay boyunca devam etmiş olup, bu dönemde paslanmaz çelik kap

üzerinde biriken PCDD/F'ler analize tabi tutulmuştur. Numune toplama işlemi, yalnızca cihazın üzerinde herhangi bir su birikimi yoksa ve tamamen kuru bulunduysa, cihazın üzerinde biriken tozlar bir kağıt havlu ile silinmiş ve ACE/HEX karışımını içeren kapaklı cam şişeler içinde ıslatılmış halde laboratuvara getirilmiştir. Kuru çökelme akıları, bu numunelerin analiz edilmesinden sonra elde edilen PCDD/F kütle miktarları, cihazın toplama alanı ve çalıştığı süreye bölünmesiyle hesaplanmıştır. Ayrıca eğer cihaz üzerinde yağmur suyu birikmiş ise, biriken yağmuru suyu cam elyaf filtreden (Whatman-UK, çap: 90 mm) ve XAD-2 reçine kolonundan (çap: 2,5 cm, yükseklik: 40cm) bir pompa vasıtasıyla kısa sürede geçirilmiştir. Bu numuneler ise partikül ve çözünmüş faz çökelme akıları olarak ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bulk çökelme örneklemesinde bu yaklaşım ilk defa yapılmış olup, daha önce çökelme numuneleri bu şekilde ayrı, ayrı kuru, partikül ve çözünmüş fazları olarak rapor edilmemiştir. Örnekleme döneminde cihazda kayıt edilen çökelme süreleri ile meteorolojik değerler Çizelge 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Toplam (Bulk) çökelme örnekleyicisi

Çizelge 3.3. Örnekleme periyodu için meteorolojik veriler

Örnekleme türü	Örnekleme dönemi	Örnekleme süresi (sa)	Sıcaklık (°C)	Rüzgar hızı (m/s)	Rüzgar yönü	Bağıl nem (%)	Biriken yağmur suyu (L)
Bulk (Kuru)	14.10-17.11/2022	814	9.95	4.23	G	80.2	-
	19.12-19.01/2023	743	11.12	3.79	GGB	73.26	-
	15.05-15.06/2023	724.3	17.41	2.78	KD	77.47	-
	15.06-14.07/2023	696	22.96	2.98	KD	61.15	-
Bulk (Islak PM+Çöz)	17.11-19.12/2022	770	9.95	4.23	G	80.2	7.5
	19.01-15.02/2023	648	8.09	4.17	GGB	75.44	16.0
	15.02-15.03/2023	720	8.12	4.15	GGB	75.42	10.5
	15.04-15.05/2023	692.5	12.44	3.25	KKD	71.59	7.0

3.2.4.Çözünmüş Oksijen Deneyi

Yapılan çalışmada KTK modellenmesi için çözünmüş oksijen (ÇO) deneyleri gerçekleştirilmiştir. SYÖ'de deiyonize su kullanılarak oksijen içeriği saf bir azot akımı ile sıfıra indirildikten sonra çalıştırılmıştır. Deneylere başlamadan önce bu su, oksijen içeriği neredeyse sıfıra indirilmiş şekilde SYÖ sistemi içinde dolaşıma alınmıştır. SYÖ'deki suyun çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonları ve sıcaklıkları, doygunluğa yaklaşana kadar 1 dakika aralıklarla 10 metredeki rüzgar hızıyla paralel ölçülmüş olup, bu deney dört kez tekrarlanmıştır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. 2024 yılında zamana bağlı çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonları (mg/L)

Birinci Deney					İkinci Deney					Üçüncü Deney					Dördüncü Deney				
t	**ÇO (mg/L)**	**WS (m/s)**	**Ta (°C)**	**Tw (°C)**	**t**	**ÇO (mg/L)**	**WS (m/s)**	**Ta (°C)**	**Tw (°C)**	**t**	**ÇO (mg/L)**	**WS (m/s)**	**Ta (°C)**	**Tw (°C)**	**t**	**ÇO (mg/L)**	**WS (m/s)**	**Ta (°C)**	**Tw (°C)**
10:14	1,9	0,50	16,9	19,50	10:37	2,26	1,86	16,9	20,72	11:01	2,75	1,12	18,5	21,57	11:44	3,45	2,52	20,2	21,61
10:15	2,22	0,62	16,9	19,67	10:38	2,82	0,62	16,9	20,83	11:02	3,76	2,16	18,5	21,60	11:45	3,56	2,04	20,2	21,87
10:16	3,27	0,71	16,9	19,75	10:39	4,39	0,79	16,9	20,88	11:03	4,82	2,64	18,5	21,59	11:46	3,66	2,68	20,2	21,99
10:17	3,17	1,13	16,9	19,85	10:40	5,37	3,74	16,9	20,92	11:04	5,2	1,93	18,5	21,59	11:47	5,06	2,09	20,2	22,12
10:18	4,53	2,43	16,9	19,91	10:41	5,61	3,59	16,9	20,92	11:05	5,3	1,35	18,5	21,64	11:48	5,68	1,13	20,2	22,23
10:19	4,81	2,11	16,9	19,20	10:42	5,23	2,99	16,9	20,93	11:06	5,48	1,85	18,5	21,65	11:49	5,94	2,88	20,2	22,31
10:20	5,23	3,18	16,9	20,04	10:43	5,18	1,84	16,9	20,98	11:07	5,96	1,41	18,5	21,66	11:50	6,03	2,19	20,2	22,36
10:21	5,54	3,26	16,9	20,09	10:44	5,99	1,57	16,9	21,04	11:08	5,96	0,61	18,5	21,67	11:51	6,72	2,81	20,2	22,44
10:22	5,55	2,12	16,9	20,12	10:46	6,11	2,08	16,9	21,07	11:09	6,09	2,48	18,5	21,70	11:52	7,1	2,16	20,2	22,47
10:23	5,68	1,71	16,9	20,22	10:47	6,28	2,40	16,9	21,09	11:10	6,25	1,81	18,5	21,72	11:53	7,4	2,25	20,2	22,57
10:24	5,94	2,21	16,9	20,28	10:48	6,33	1,71	16,9	21,17	11:11	6,38	1,93	18,5	21,70	11:54	7,48	1,87	20,2	22,59
10:25	6,25	1,85	16,9	20,30	10:49	6,51	1,36	16,9	21,18	11:12	6,71	2,06	18,5	21,72	11:55	7,64	2,78	20,2	22,62
10:26	6,36	1,47	16,9	20,40	10:50	6,76	1,37	16,9	21,30	11:13	6,87	2,08	18,5	21,76					
10:27	6,7	1,36	16,9	20,38	10:51	6,99	2,29	16,9	21,32	11:14	6,94	1,72	18,5	21,80					
10:28	6,67	1,50	16,9	20,44	10:52	7,2	3,16	16,9	21,32	11:15	7,07	2,32	18,5	21,87					
10:29	6,97	2,13	16,9	20,53	10:53	7,49	2,43	16,9	21,36										
10:30	6,94	1,43	16,9	20,56	10:54	7,78	3,69	16,9	21,36										

Ta ve Tw; sırasıyla hava ve suyun sıcaklığını, WS; rüzgâr hızını, ÇO; Çözünmüş oksijeni ve t ise zamanı ifade etmektedir.

3.3. Analiz Prosedürü

Analizlerde, aseton (ACE), diklorometan (DCM), etil asetat (EtAc), petrol eteri (PE), n-hekzan (HEX) ve toluen gibi çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözücülerin tamamı Merck (Almanya) üretimi olup, GC kalitesindedir. Ön temizleme işlemi, kullanılan XAD-2 reçine önce aseton/hekzan (ACE/HEX, 1:1), sonra diklorometan/petrol eteri (DCM/PE, 1:1) ile 24'er saat toplam 48 saat sokslet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu sayede XAD-2 reçinede bulunması muhtemel organik kirleticiler temizlenmiştir. XAD-2 reçinesi numune alımına kadar derin dondurucuda saklanmıştır. Ayrıca kullanılan filtrelerin organik kirleticilerden arındırmak için 2 saat 450 °C'de kül fırınında tutulmuş ve örnekleme zamanına kadar dondurucuda bekletilmiştir.

Ekstraksiyon işlemine başlamadan önce, çalışmanın verimliliğinin belirlenmesi amacıyla örneklere, OCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), OCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,6,7,8-HxCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), 2,3,4,6,7,8-HxCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,6,7,8-HxCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,4,7,8-HxCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,4,7,8-HxCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,7,8-PeCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), 2,3,4,7,8-PeCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 2,3,7,8-TCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), ve 2,3,7,8-TCDF ($^{13}C_{12}$, 99%) bileşiklerini içeren 100 µL'lik bir verim standardı eklenmiştir. GC-HRMS okumaları Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'na ait akredite laboratuvar olan Çevre Referans Laboratuvarında (ÇRL) gerçekleştirilmiştir.

Ekstraksiyon işlemi, %50 diklorometan (DCM), %50 hekzan (HEX) karışımı kullanılarak, yüksek basınç (1700 PSI) ve (85-120 °C) sıcaklık arasında, yaklaşık 45 dakika süreyle basınçlı sıvı ekstraktörü (PLE) (Fluid Management Systems, Inc) sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Reçine ve filtredeki suyun ayrılabilmesi için, ekstraksiyon kolonunun üst ve alt kısmına yaklaşık 2 gram Sodyum Sülfat yerleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında, solvent içerisinde muhafaza edilen numuneler, azot gazı kullanılarak 0,5 mL'ye kadar buharlaştırılmıştır. Daha verimli çalışabilmek adına, şişenin kenarlarına çarpan numuneler, 5 mL HEX kullanılarak 3 tekrar halinde yıkanmış ve ardından numune hacmi tekrar 0,5 mL'ye indirgenmiştir. Numuneler,

Bandelin Sonorex ultrasonik yıkama cihazı kullanılarak 6 döngü boyunca 2 mL HEX ile yıkanmış ve numune hacmi 12 mL'ye çıkartılmıştır.



Şekil 3.5. Basınçlı sıvı ekstraktörü

Bir sonraki analiz aşaması olan temizleme, PLE Cleanup cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). PLE Cleanup cihazında, temizleme %100 HEX, %2 DCM ve %98 HEX, %50 DCM ve %50 HEX, %50 Etil Asetat (EtAc) ve %50 Benzen, %100 Toluol solventleri içeren 5 farklı hat kullanılarak yapılmıştır. Analiz sürecinin devamında, öncelikle numune, Silika jel AP-145 kit (Fluid Management Systems, Inc.), ardından alümina LP-121 kit (Fluid Management Systems, Inc.) ve son olarak karbon CP-120 kit (Fluid Management Systems, Inc.) üzerinden geçirilmiştir. Çözücü içerisinde muhafaza edilen numuneler, azot gazı kullanılarak 0,5 mL'ye kadar buharlaştırılmış, 5 mL HEX ile 3 defa yıkanmış ve azot gazıyla kuru hale getirilerek GC-HRMS (Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry) cihazında okunmak üzere hazırlanmıştır. Böylelikle örnekler GC-HRMS cihazında okutulmaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.6. PLE cleanup cihazı

3.4. GC-HRMS Analizi

Agilent 7890B gaz kromatografisi (Agilent Technologies, USA) kullanılarak PCDD/F ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisi, yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi cihazına Micromass Autospec Ultima-NT kütle spektrometresi (Waters, İngiltere) için programlanabilir sıcaklık buharlaştırma (PTV) girişi ile donatılmıştır. Bu çalışmada, 17 adet PCDD/F bileşiği hedef alınmıştır; 2,3,7,8-TCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF; OCDF; 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; OCDD. PCDD/F ölçümlerinden önce, doğrusallığı sağlamak adına beş konsantrasyon seviyesi (0,5; 2; 10; 40; 200 pg/mL) baz alınarak bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisinin r^2 değeri her bir tür için 0,999'dan büyük olmuştur. Analizler gerçekleştirilmeden önce, örneklere bir hacim düzeltme standardı eklenmiştir. Bu standart 30 µL hacminde olup, $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD ve $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD içermektedir. Cihazın performansı, her numune setinin (n=24) okunması sırasında, ara bir kalibrasyon standardı (C= 10 pg/mL) kullanılarak doğrulanmıştır. Her

bir numune, 1 µL hacminde GC-HRMS'ye bireysel olarak enjekte edilmiştir. Analizler, Agilent DB5-MS kapiler kolonu (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İyon kaynağı ve arayüzü sırasıyla 250 ºC ve 275 ºC sıcaklıklarında ayarlanmıştır. İyonizasyon enerjisi olarak elektron iyonizasyon modunda 33,5 eV kullanılmış ve 550 mA'lik bir tuzak akımı uygulanmıştır. Cihazın ayarları, 10000 çözünürlük gücünü (10% vadi tanımı ile ve maksimum 80000 çözünürlük ile) korumak üzere uygun şekilde ayarlanmıştır. PCDD/F analizi, USEPA Yöntemi 1613'e uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Helium, %99,999 saflık seviyesinde sabit bir basınç olan 25 PSI altında taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Enjektör, 280°C sıcaklıkta, splitless modunda çalıştırılmış ve 2 dakika süreyle Purge işlemine tabi tutulmuştur. Fırın başlangıç sıcaklığı 110 °C olarak ayarlanmış, ardından dakikada 15 °C artış hızıyla kademeli olarak 220 °C'ye yükseltilmiş ve bu seviyede 10,67 dakika süreyle tutulmuştur. Bunun ardından, sıcaklık 240 °C'ye daha da artırılmış ve 2 dakika boyunca bu seviyede sabitlenmiştir, takiben dakikada 4 °C artış hızıyla sıcaklık düzenli bir şekilde 310 °C'ye ulaşana kadar yükseltilmiştir. Hedeflenen PCDD/F'ler tanımlanması, tutunma süreleri, hedef ve nitelikleyici iyonlarına göre gerçekleştirilmiştir. PCDD/F bileşiklerinin ölçümü, verimlilik standart kalibrasyonu aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

3.5. Kalite Kontrolü / Kalite Güvencesi

Numune alım işleminin başlangıcından GC-HRMS'te okutmaya kadar meydana gelebilecek herhangi bir kirlenmeyi tespit edebilmek adına şahit örnekleri alınmıştır (Caliskan ve diğ., 2024; Eker ve Taşdemir, 2023). Filtre, XAD-2 reçine şahitleri alüminyum folyoya sarılarak kapalı bir şişenin içinde örnekleme noktasına götürülmüş ve orada cihaza takılmıştır. Cihazlarda yaklaşık beş dakika bekletilen şahitler, alüminyum folyo ile tekrar sarılmış ve kapalı bir cam kap içerisinde laboratuvara getirilmiştir. Hem reçine hem de filtrelerden beşer adet şahit örneği toplanmıştır. Gerçek örneklere yapılan tüm analiz prosedürleri, şahitlere de uygulanmıştır.

Şahitler gerçek numunedeki miktarlara göre sırasıyla ortalama reçinede ve filtrede (%1,85 ±1,49 ve %3,60 ± %5,41)'i kadar olmuştur. Cihaz tespit limitleri (IDL'ler), en düşük standart kalibrasyon eğrisinde sinyal/gürültü oranının 3 olduğu bir tepe noktası

alanı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen PCDD/F bileşikleri için 1 µL enjeksiyonun ortalama IDL değeri, yaklaşık olarak 0,35 pg olmuştur.

Tespit limit değeri (LOD), her bir PCDD/F bileşiği için belirlenmiştir. LOD hesaplaması, ortalama şahit kütlesi artı üç standart sapma olarak verilmiştir. Numunelerde LOD'u aşan PCDD/F miktarları dikkate alınmıştır. Her bir PCDD/F bileşiğine ayrı tespit limiti (LOD) belirlenmiştir. Numunelerdeki miktarlardan ortalama şahit miktarları çıkarılarak şahit düzeltmesi yapılmıştır. LOD'lar, filtre ve reçine şahitlerden, cihazın toplama alanı ve örnekleme sürelerinden elde edilen kütlelere dayanarak hesaplanmıştır. $\sum_{17}$PCDD/F'ler için ortalama LOD, filtreler için 25,17±5,89 pg/m^2-gün ve reçine için 23,8±5,56 pg/m^2-gün olarak hesaplanmıştır. Örneklerde LOD'u aşan PCDD/F seviyeleri dikkate alınmıştır. Şahit düzeltmelerinde, ortalama şahit miktarları örneklerdeki miktarlardan çıkarılarak yapılmıştır. Verim (Surrogate) standart $^{13}C_{12}$ bağlı izotopların geri kazanma verimi %50 ile %120 arasında değişerek standart yöntemin kriterlerini karşılamıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. PCDD/F'lerin Partikül Fazındaki Kuru Çökelme Akıları

PCDD/F'lerin atmosferden uzaklaştırılması için kuru çökelme süreçlerinde partikül fazlı çökelmelerin baskın olduğu saptanmıştır (Mi ve diğ., 2012). $\sum_{17}$PCDD/F çökelme akılarının ortalamaları SYÖ ile 314±158 pg/m^2-gün (36,6±24,6 pg I-TEQ/m^2-gün) ve IKÇÖ ile 108±39,4 pg/m^2-gün (11,4±5,22 pg I-TEQ/m^2-gün) olarak ölçülmüştür. Bu değerlerin SYÖ için 8,4 ila 90,4 pg I-TEQ/m^2-gün, IKÇÖ için ise 4,7 ila 18,7 pg I-TEQ/m^2-gün arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.1). Daha önce, SYÖ ve IKÇÖ OCP ve PAH'ları örneklemek için başarıyla kullanılmıştır (Birgül ve diğ., 2011; Cindoruk ve Taşdemir 2014). Correa ve diğ. (2006), Aralık 2003'ten Nisan 2004'e kadar Houston, ABD'nin iki farklı bölgesinde otomatik kuru/ıslak örnekleyicisi kullanarak PCDD/F'lerin kuru ve ıslak çökelme akılarını ölçmüştür. Ortalama kuru çökelme akıları endüstriyel ve kentsel alanlar için sırasıyla 351 ve 125 pg/m^2-gün olarak rapor edilmiştir. Endüstriyel alandaki (Clinton Drive) aylık ortalama kuru çökelme akıları, bu çalışmada IKÇÖ ile ölçülen değerlerden daha yüksekti. Bu farkın başlıca nedeninin örnekleme alanında endüstriyel faaliyetler olduğu düşünülmektedir. Öte yandan, Lang Road (kentsel) alanındaki kuru çökelme akı değerleri bu çalışmadaki ortalama IKÇÖ değeriyle uyumludur (Çizelge 4.1).

Doğrudan ölçümler yerine, çökelme akıları literatürde sıklıkla $F_T=V_T$ x C_T denklemi kullanılarak da tahmin edilmiştir (Mi ve diğ., 2012; Suryani. ve diğ., 2015; Yu ve diğ., 2021; Zhu ve diğ., 2017). Bu yaklaşımda, her bir bileşik için kabul edilebilir bir kuru çökelme hızı (V_T), literatürden seçilir ve F_T'yi elde etmek için ölçülen konsantrasyon (C_T) ile çarpılır. Bu yöntemi kullanan çalışmalar Çizelge 3.6'da özetlenmiştir. Örneğin, Wu ve diğ. (2009) katı atık yakma tesisleri çevresindeki PCDD/F'lerin atmosferik kuru çökelme akısını belirlemek için ortam havasından 56 örnek toplamıştır. Kuru çökelme akısının tahmininde, konsantrasyonlarla birlikte ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış için sırasıyla 0,45, 0,52, 0,32 ve 0,39 cm/s değerlerini kullanarak kuru çökelme akısını tahmin etmişlerdir. Hesaplamalara göre, PCDD/F kuru çökelme akılarının katı atık yakma tesisinin bulunduğu bölgeler için yaklaşık 20 pg I-TEQ/m^2-gün olduğu bildirilmiştir (Wu ve diğ., 2009).

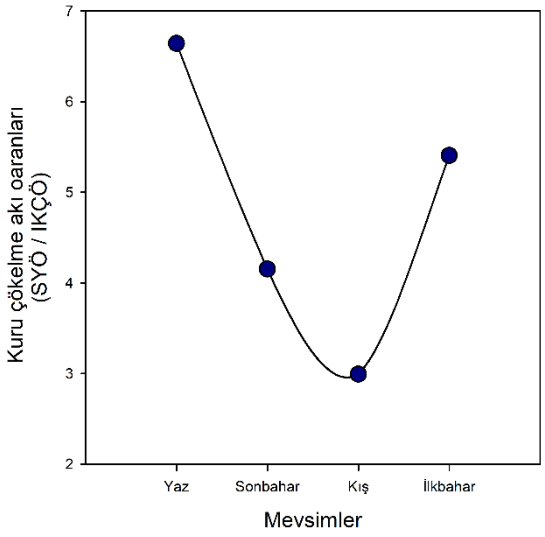
Çizelge 4.1. Partikül fazlı PCDD/F'lerin kuru çökelme akılarının literatür karşılaştırılması

Bölge	Ülke	Yıl	Akı (pg- I-TEQ/m^{2}gün)	Metot	Kaynak
Kentsel	Manchester, İngiltere	1991-1992	1420[a**]	Paslanmaz Çelik Kap	(Halsall ve diğ., 1997)
	Cardiff, İngiltere		1010[a**]		
Kentsel	Bolsover, İngiltere	1992-1993	2-54[a]	Frizbi Metal Yapraklar	(Jones ve Duarte-Davidson, 1997)
Endüstriyel	Bolsover, İngiltere		14-118[a]		
Kentsel, Kırsal	Wurttemberg, Almaya	1992-1993	5-36[a]	Bergerhoff	(Wallenhorst ve diğ., 1997)
Endüstriyel	Belçika	1993-1999	3,4-10[a*]	Bergerhoff	(An Lieshout ve diğ., 2001)
Kentsel	Tokyo, Japonya	1996-1998	47[a]	Paslanmaz Çelik Kap	(Ogura ve diğ., 2001)
Kentsel	Yokohama, Japonya		30[a]		
Yarı Kentsel	Tsukuba, Japonya		24[a]		
Kırsal	Tanzawa, Japonya		16[a]		
Kentsel	Busan, Kore	2002	2,7-10,1[a]	Paslanmaz Çelik Kap	(Moon ve diğ., 2005)
Kısmi Kentsel			3,0-12,6[a]		
Endüstriyel	Porto Marghera, İtalya	2003-2004	2-12[a*]	Paslanmaz Çelik Kap	(Rossini ve diğ., 2005)
Kentsel	Clinton Drive, TX, ABD	2003-2004	0,69	Otomatik Islak/Kuru Çökelme Örnekleyicisi	(Correa ve diğ., 2006)
Endüstriyel	Lang Road, TX, ABD		0,23		
Kırsal	Güney, Tayvan	2003-2004	3,07-18,9[b]	Pürüzsüz Yüzey Plakası	(Shih ve diğ., 2006)
Kentsel	Kanazawa, Japonya	2003-2004	1,5-43[a*]	Cam Hunisi	(Oka ve diğ., 2006)
Kentsel	Guangzhou, China	2004-2005	2,1-50[b*]	Sulu Dörtgen Kap	(Ren ve diğ., 2007)
Atık Yakma-GS	Güney Tayvan	2004-2005	5,07-26,1[bc]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	(Wu ve diğ., 2009)
Atık Yakma-RW			3,72-56,8[bc]		
Yarı Kentsel	Kuzey, Tayvan	2007-2008	12,3-16,7[b]	Otomatik Islak/Kuru Çökelme Örnekleyicisi	(Chi ve diğ., 2009)
Endüstri	Tainan, Tayvan	2010-2011	12,4-20,6[bd]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	(Mi ve diğ., 2012)
Kentsel			14,3-26,1[bd]		
Kırsal			8,3-13,1[bd]		
Kıyı	Hengchun, Tayvan	2012-2013	1,9[bc*]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	(Suryani. ve diğ., 2015)
Arka Plan	Lulin,Tayvan		0,37[bc*]		
Kentsel	Guangdong, Çin	2014	2,02-18,6[d*]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	(Zhu ve diğ., 2017)
Kentsel	Jiangsu, Çin		3,47-38,6[d*]		
Kıyı	Marsilya, Fransa	2015-2016	0,07-3,97[e*]	Hesaplama $F_p=V_p*C_p$	(Castro-Jiménez ve diğ., 2017)
Kıyı	Bizerte, Tunus		0,12-12,13[e*]		
Kentsel	Tayvan	2017	1,90-19,63[d*]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	(Lee ve diğ., 2018)
Arka Plan	Çek Cumhuriyeti	2011-2014	1,15-1,56[e*]	Hesaplama $F_p=V_p*C_p$	(Degrendele ve diğ., 2020)
Kentsel	Shanghai, Çin	2018-2020	5,48-15,62[bd*]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	(Yu ve diğ., 2021)
Kentsel	Nanjing, Çin		6,85-23,29[bd*]		
Kentsel	Türkiye	2022-2023	8.4-90.4	Su Yüzeyli Örnekleyici	Bu Çalışma
			4.7-18.7	Islak-kuru çökelme Örnekleyici	

*pg WHO-TEQ/m^2-gün; **pg/m^2-gün; [a]Bulk; [b]Gaz+Partikül; [c]V_T=0,45-0,52-0,32-0,39 cm/s Sırasıyla ilk bahar, yaz,son bahar ve kış V_g=0,01cm/s; [d]V_T=0,42 cm/s ve [e]V_g=0,01; [e]V_p=0,2cm/s.

4.1.1. Akıların zamana bağlı değişimi

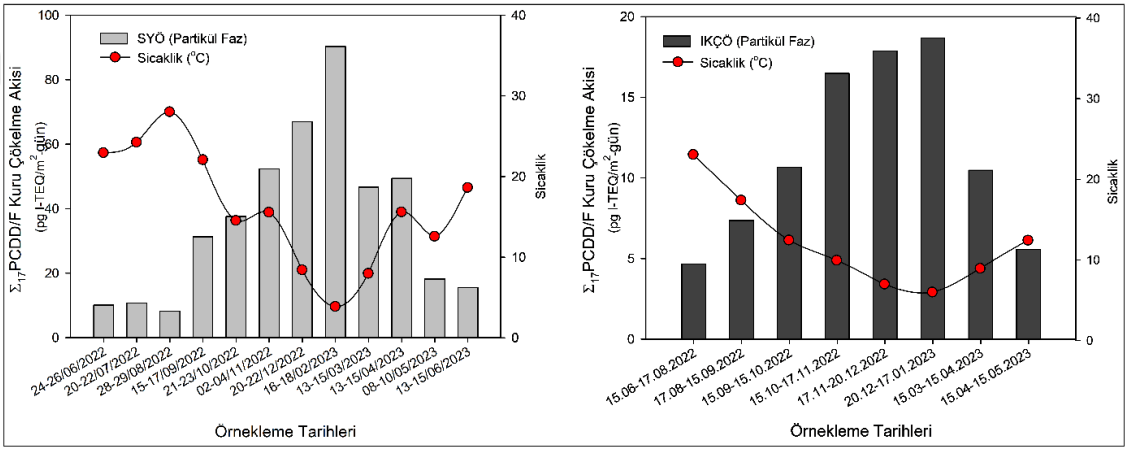
Çalışmada, SYÖ ile ölçülen ortalama $\sum_{17}$PCDD/Fs kuru çökelme akısının, IKÇÖ ile ölçülenden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, SYÖ'nün partikül birikimini daha verimli bir şekilde topladığını göstermiştir. Bunun nedeni, bir partikül suya temas ettiğinde yakalanması ve SYÖ'den tekrar askıya alınamamasıdır. Ancak, IKÇÖ'de çelik bir yüzeye biriken partiküller buradan yeniden askıya alınabilmektedir. Ayrıca, PCDD/F'ler IKÇÖ'nin yüzey sıcaklığına bağlı olarak toplanan partiküller uçabilir veya bozunabilir. SYÖ/IKÇÖ kuru çökelme mevsimsel akı oranlarının 3 (kış) ile 6,64 (yaz) arasında değişmektedir (Şekil 4.1). Bu durum PCDD/F'lerin ortam sıcaklığına bağlı olarak yeniden buharlaşma ve bozunma süreçlerinden etilendiğini düşündürmektedir; zira SYÖ/IKÇÖ oranı yazın kışa kıyasla yaklaşık iki kat daha yüksektir. IKÇÖ üzerinde biriken partiküller atmosferik koşullara (özellikle güneş ışınımı ve sıcaklık) açık olduğundan, bozunma ve yüzeyden buharlaşma artmakta ve daha küçük çökelme akılarına yol açmaktadır. Akı değerlerinin zamansal değişimi öncelikle meteorolojik koşullara ve atmosferik konsantrasyonlara bağlıdır (Taşdemir ve diğ., 2005).



Şekil 4.1. Mevsimsel SYÖ/IKÇÖ kuru çökelme akı oranları

En yüksek kuru çökelme akıları SYÖ ve IKÇÖ ile sırasıyla 530 ve 176 pg/m^2-gün (90,3 ve 18,7 pg I-TEQ/m^2-gün) Şubat ve Aralık aylarında ölçülürken, en düşük değerler sırasıyla 102 ve 51,8 pg/m^2-gün (8,40 ve 4,67 pg I-TEQ/m^2-gün) olarak Haziran ve Mayıs

aylarında meydana gelmiştir (Şekil 4.2). Soğuk aylardaki akı artışı, okul sezonu ve tatil sezonunun olmaması nedeniyle evsel ısınma ve yoğunlaşan motorlu taşıt emisyonlarına atfedilen emisyon oranlarındaki artışla doğrudan ilişkilidir (Taşdemir ve Esen, 2007; Sanli ve diğ., 2023). Mi ve diğ. (2012) soğuk mevsimdeki atmosferik çökelme akısının sıcak mevsime kıyasla daha yüksek olma eğiliminde olduğunu bildirmiştir. Benzer şekilde, çeşitli çalışmalar kuru çökelme akılarının yaz aylarında diğer dönemlere kıyasla daha düşük olduğunu göstermiştir (Zhu ve diğ., 2017; Suryani ve diğ., 2015; Huang ve diğ., 2011; Wu ve diğ., 2009).



Şekil 4.2. Kuru çökelme akılarının aylara göre değişimi

4.1.2. Akı ve meteorolojik faktörler arasındaki ilişki

SYÖ'den elde edilentüm bireysel PCDD/F akıları ile karşılık gelen meteorolojik faktörler (sıcaklık, rüzgar hızı ve bağıl nem oranları) arasında korelasyonlar incelenmiştir. Akılar ve sıcaklık arasında negatif bir korelasyon ($p<0.05$) saptanmış sıcaklığın artmasıyla akı değerlerinin azaldığı görülmüştür (Çizelge 4.2). Bu makuldür çünkü ısıtma sistemi soğuk hava koşullarında çalıştırılır ve PCDD/F'leri yayar. Ayrıca, düşük karışım yükseklikleri, rüzgar hızları ve güneş ışınları gibi olumsuz meteorolojik koşullar da daha yüksek PCDD/F konsantrasyonlarına neden olarak birikimleri artırır ve bu meteorolojik koşullar çoğunlukla soğuk aylarda görülür. Öte yandan, rüzgar hızı ve bağıl nem, bireysel PCDD/F akışları ile çoğunlukla pozitif korelasyona sahiptir. 17 PCDD/F bileşiği birlikte değerlendirildiğinde pozitif bir korelasyon görülmüştür. Ancak, her iki faktör de tüm bileşikler dikkate alındığında akılarla istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki göstermemiştir.

Çizelge 4.2. SYÖ'den elde edilen kuru çökelme akıları (pg/m^2-gün) ile meteorolojik değerler arasındaki korelasyonlar

PCDD/F'ler	Sıcaklık (°C)				Rüzgar hızı (m/s)				Bağılnem (%)			
	m*	b**	R^2	*p*	m	b	R^2	*p*	m	b	R^2	*p*
2,3,7,8-TCDF	-0,850	33,482	0,313	0,059	1,595	13,406	0,008	0,785	-3,766	22,052	0,001	0,913
1,2,3,7,8-PeCDF	-0,952	32,676	0,660	0,001	-0,805	20,412	0,003	0,859	13,093	9,063	0,026	0,619
2,3,4,7,8-PeCDF	-0,823	28,789	0,638	0,002	1,640	8,961	0,018	0,679	13,821	6,811	0,037	0,549
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-0,629	22,297	0,540	0,006	-0,018	12,175	0,000	0,996	9,946	5,896	0,028	0,604
1,2,3,6,7,8-HxCDF	-0,474	14,675	0,571	0,004	0,408	5,384	0,003	0,866	13,669	-1,537	0,098	0,322
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-0,638	23,148	0,815	0,000	3,444	-0,795	0,168	0,186	14,311	3,870	0,085	0,359
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-0,225	7,166	0,333	0,049	1,165	-1,018	0,059	0,446	12,358	-4,100	0,223	0,121
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-1,733	54,370	0,546	0,006	6,817	-0,644	0,060	0,444	34,225	4,909	0,044	0,513
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-0,146	9,828	0,066	0,420	0,892	3,941	0,017	0,683	-10,69	14,136	0,073	0,395
OCDF	-1,775	62,519	0,472	0,014	4,889	14,433	0,025	0,621	34,221	12,375	0,036	0,554
2,3,7,8-TCDD	-1,521	38,997	0,728	0,000	3,094	1,715	0,021	0,653	44,921	-13,607	0,108	0,297
1,2,3,7,8-PeCDD	-1,116	29,145	0,617	0,002	0,959	7,261	0,003	0,861	4,676	8,128	0,002	0,884
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-0,912	28,787	0,482	0,012	6,628	-12,17	0,180	0,170	27,711	-3,302	0,092	0,339
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-0,567	20,445	0,355	0,041	5,149	-9,084	0,207	0,138	5,780	7,636	0,008	0,788
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-0,623	21,352	0,578	0,004	-0,989	15,152	0,010	0,754	28,760	-6,699	0,254	0,095
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-1,984	57,690	0,555	0,005	1,690	18,844	0,003	0,869	15,089	16,100	0,007	0,802
OCDD	-3,825	135,574	0,431	0,020	15,851	10,972	0,052	0,475	-42,63	100,150	0,011	0,745
Genel* **	**-1,10**	**36,50**	**0,13**	**<0,001**	**2,97**	**6,99**	**0,007**	**0,24**	**12,34**	**10,98**	**0,003**	**0,40**

* Eğim; ** Kesişme, *** Tüm verileri içeren değeri temsil etmektedir.

IKÇÖ'den elde edilen akılar ile meteorolojik faktörler arasındaki korelasyonların sonuçları Çizelge 4.3'te sunulmuştur. SYÖ sonuçlarına benzer şekilde, sıcaklık ve IKÇÖ çökelme akıları hem bireysel hem de toplam PCDD/F'ler için birbirleriyle negatif ve anlamlı korelasyon göstermiştir. Rüzgar hızı ve bağıl nem de IKÇÖ akıları ile düşük korelasyon göstermiştir. Her iki örnekleyici de yan yana çalıştırıldığından, SYÖ ile ilgili tartışmalar IKÇÖ için de kabul edilebilir olacaktır. Sonuç olarak, her iki örnekleyiciden elde edilen akılar ve sıcaklıklar arasında istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar bulunduğundan bulgularımız makuldür. Bunun nedeni, PCDD/F'lerin örnekleme sahamızda çoğunlukla yanma ile ilgili kaynaklardan kaynaklanmasıdır (Gülegen ve diğ., 2024). Öte yandan, akılar ile bağıl nem ve akılar ile rüzgar hızları arasında düşük korelasyonlar gözlenmiştir. Her iki meteorolojik faktörün de akılarla korelasyonu, belirgin eğilimleri ancak düşük seviyelerde sürekli dalgalanmaları nedeniyle

maskelenmiştir. Rüzgar hızı hariç IKÇÖ değerleri için de benzer sonuçlar bulunmuştur (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. IKÇÖ'den elde edilen kuru çökelme akıları (pg/m^2-gün) ile meteorolojik değerler arasındaki korelasyonlar

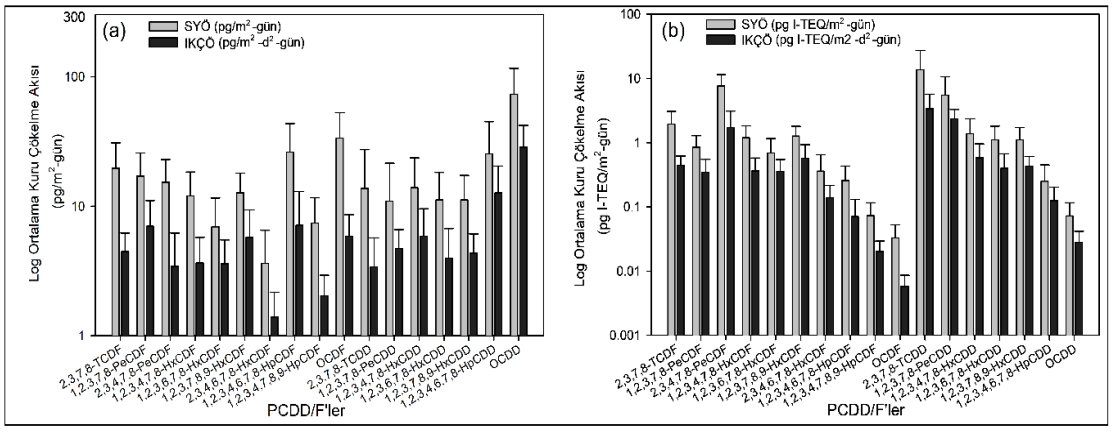
PCDD/F'ler	Sıcaklık (°C)				Rüzgar hızı (m/s)				Bağılnem (%)			
	m*	b**	R^2	*p*	m	b	R^2	*p*	m	b	R^2	*p*
2,3,7,8-TCDF	-0,286	8,201	0,703	0,009	2,604	-4,990	0,392	0,097	19,692	-9,547	0,504	0,048
1,2,3,7,8-PeCDF	-0,202	9,668	0,063	0,549	-2,120	14,781	0,047	0,608	14,121	-3,025	0,046	0,608
2,3,4,7,8-PeCDF	-0,286	7,168	0,270	0,186	6,013	-18,45	0,803	0,003	32,352	-19,61	0,523	0,043
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-0,211	6,407	0,255	0,201	2,326	-4,803	0,209	0,255	13,623	-6,045	0,161	0,325
1,2,3,6,7,8-HxCDF	-0,200	6,220	0,289	0,169	3,713	-9,904	0,671	0,013	10,254	-3,683	0,115	0,411
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-0,453	11,647	0,405	0,090	4,020	-8,867	0,214	0,248	37,740	-21,14	0,425	0,080
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-0,070	2,311	0,210	0,253	-0,008	1,440	0,000	0,992	5,191	-2,294	0,176	0,300
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-0,714	16,404	0,377	0,105	2,900	-3,406	0,042	0,627	51,789	-29,79	0,300	0,160
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-0,051	2,724	0,087	0,477	0,347	0,796	0,027	0,698	-1,899	3,417	0,018	0,751
OCDF	-0,125	7,549	0,054	0,579	4,212	-9,429	0,413	0,086	1,363	4,956	0,001	0,942
2,3,7,8-TCDD	-0,282	7,084	0,390	0,098	4,175	-11,79	0,572	0,030	16,544	-8,375	0,202	0,264
1,2,3,7,8-PeCDD	-0,268	8,220	0,522	0,043	3,848	-9,278	0,723	0,008	23,643	-12,12	0,613	0,022
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-0,303	9,849	0,176	0,301	6,428	-17,51	0,529	0,041	19,054	-7,675	0,105	0,435
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-0,375	8,874	0,479	0,057	4,863	-13,70	0,543	0,037	26,088	-14,59	0,351	0,122
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-0,298	8,221	0,726	0,007	2,712	-5,527	0,404	0,090	23,191	-12,18	0,663	0,014
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-1,045	26,274	0,463	0,063	12,340	-32,24	0,434	0,076	68,960	-36,45	0,305	0,156
OCDD	-1,561	48,912	0,347	0,124	15,218	-26,76	0,222	0,239	79,521	-28,02	0,136	0,369
Genel* **	**-0,40**	**11,51**	**0,06**	**0,003**	**4,33**	**-9,39**	**0,005**	**0,009**	**25,95**	**-12,13**	**0,04**	**0,20**

* Eğim; ** Kesişme, *** Tüm verileri içeren değeri temsil etmektedir.

Bununla birlikte, yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOB) konsantrasyonları ile birlikte örnekleme bölgesindeki meteorolojik koşullar da ölçülen akı seviyelerini güçlü bir şekilde etkileyebilir. Bu nedenle, literatürde PCDD/F'ler de dahil olmak üzere YUOB'ler için geniş bir aralıkta değişen akı değerleri rapor edilmiştir. Chi ve diğ. (2012) PCDD/F'lerin kuru çökelmesini toplamak için 2008 ve 2010 yılları arasında otomatik ıslak-kuru örnekleyici ve bulk örnekleyici olmak üzere iki farklı örnekleyici kullanmıştır. Aynı sahada örnekleme yapmalarına rağmen örnekleyici türüne bağlı olarak farklı akı değerleri rapor etmişlerdir. Örneğin, otomatik örnekleyici ile elde edilen kuru çökelme değerleri 25 pg/m^2-gün ile 495 pg/m^2-gün arasında değişmektedir.

4.1.3. Partikül fazındaki kuru çökelme akıların PCDD/F türlerindeki profilleri

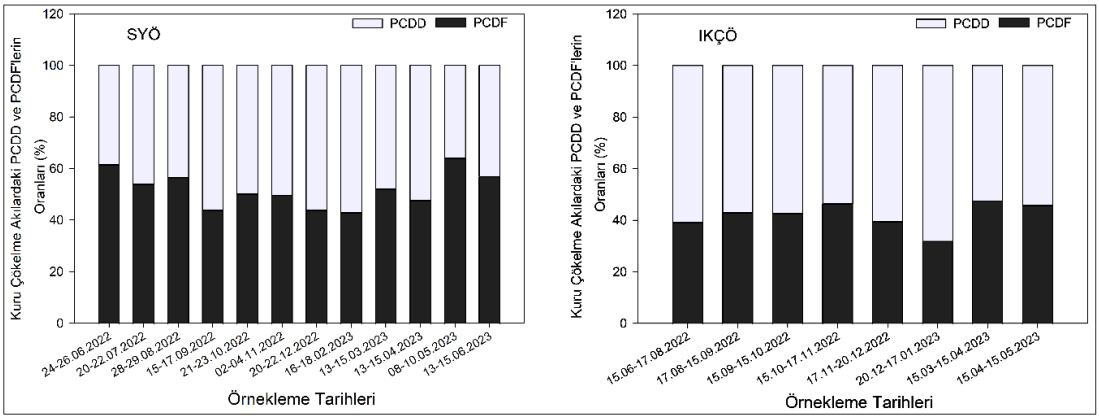
Ortalama kuru çökelme akılarından elde edilen PCDD/F seviyeleri Şekil 3.3'te gösterilmektedir. En yüksek akı seviyeleri OCDD için SYÖ ve IKÇÖ için sırasıyla 73.5±42.5 ve 28.7±13.2 pg/m^2-gün seviyelerinde gözlenmiştir. Öte yandan, en düşük akı SYÖ ve IKÇÖ için sırasıyla 3,66±2,86 ve 1,41±0,76 pg/m^2-gün değerleri ile 2,3,4,6,7,8-HxCDF'ye aittir (Şekil 4.3a). Ayrıca, her iki örnekleyiciden I-TEQ açısından akı değerleri hesaplandığında, en yüksek ve en düşük değerler sırasıyla 2,3,7,8-TCDD ve OCDF için belirlenmiştir (Şekil 4.3b). Tayvan'da yapılan bir çalışmada, OCDD kuru çökelme akıları iki katı atık yakma tesisinin etkisindeki bölgelerde en yüksek çıkmıştır (Wu ve diğ., 2009). Örnekleme sahamıza benzer şekilde, kentsel bir alanda OCDD'nin kuru çökelme akı değerleri diğer bileşiklerden daha yüksek seviyede ölçülmüştür (Oka ve diğ., 2006). Ancak, yoğun trafik etkisi nedeniyle, OCDD değerimiz Oka ve diğ. (2006) tarafından bildirilen 48±36,4 pg/m^2-gün değerinden daha yüksekti. Bu çalışmanın gerçekleştirildiği bölgede yapılan Temel Bileşenler Analizi (PCA) sonuçlarına göre başlıca kirletici kaynağının araç emisyonları olduğu, bölgenin evsel ısınma ve endüstriyel emisyonlardan ise görece düşük düzeyde etkilendiği tespit edilmiştir (Gülegen ve diğ., 2024).



Şekil 4.3. Her PCDD/F bileşiğinin ortalama kuru çökelme akıları a) pg/m^2-gün cinsinden, b) pg I-TEQ/m^2-gün cinsinden

Dioksinlerin ($\sum_7$PCDD) ve furanların ($\sum_{10}$PCDF) kuru çökelme akılarının aylık yüzdeleri incelenmiştir. Akıların ortalama yüzdeleri SYÖ'den PCDD'ler için %48,1±6,63 ve PCDF'ler için %51,8±6,63 olarak hesaplanırken, IKÇÖ'den ise PCDD'ler için

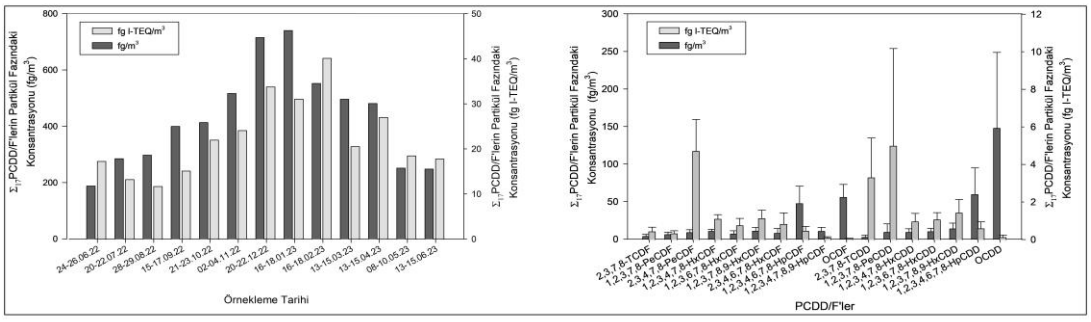
%58,04±4,79 ve PCDF'ler için %41,96±4,79 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.4). Her iki örnekleyiciden elde edilen sonuçlar, PCDF oranının (%51,8±6,63'e karşılık %41,96±4,79) SYÖ'de IKÇÖ'ye kıyasla daha yüksek olduğunu göstermiştir. Her iki örnekleyici de aynı partikül PCDD/F çökelmesini almıştır, ancak PCDD ve PCDF oranlarında bir değişiklik olmuştur. Bu durum muhtemelen her iki örnekleyicide gözlemlenen farklı bozunma ve yeniden buharlaşma oranlarından kaynaklanmıştır. PCDD'lerin PCDF'lere kıyasla daha kararlı bileşikler olduğu, bu nedenle partikül madde üzerinde daha yavaş bozuldukları literatürde bildirilmiştir (Kwok ve diğ., 1995, 1994). IKÇÖ örneklerinden elde edilen PCDF'ler, SYÖ örnekleme sürelerinden (yani 2 gün) daha uzun örnekleme süreleri (yaklaşık ortalama 30 gün) nedeniyle bu eğilimi açıkça göstermiştir. SYÖ'den elde edilen sonuçların gerçek koşulları çok daha fazla yansıttığı ortaya çıkmış, bu da bu örnekleme yönteminin daha güvenilirt ve doğru bir temsil sağladığını göstermiştir. Öte yandan, IKÇÖ'nün karşılaştırmalı değerlendirmelerde o kadar başarılı olamadığı. Tespit edilmiştir. Uzun alıkonma süresi IKÇÖ'de iki ana soruna yol açmıştır: numune bileşenlerinin bozunması ve mevcut bazı maddelerin yüzeyden yeniden buharlaşması. Bu süreçler IKÇÖ tarafından toplanan verilerin doğruluğunu önemli ölçüde etkilediği ve tek başına güvenilir bir ölçüm aracı olarak değerlendirilmemesi gerektiği kanaatine varılmıştır**.**



Şekil 4.4. SYÖ ve IKÇÖ ile ölçülen PCDD ve PCDF'lerin akı yüzdeleri

4.1.4. PCDD/F'lerin partikül fazındaki atmosferik konsantrasyonu

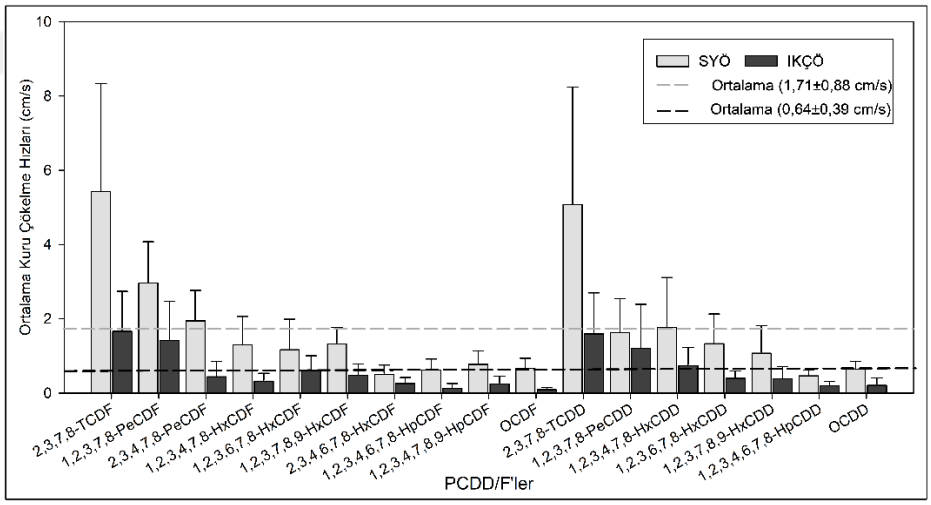
Yapılan çalışmada ∑PCDD/F'lerin aylık toplam konsantrasyonları 189,44-740,74 (ortalama 456,29±168,97) fg/m^3 eşdeğeri ise 11,77-33,81 (ortalama 21,83±7,26) fg I-TEQ/m^3 arasında değişmiştir (Şekil 4.5). PCDD/F'lerin toplam (partikül+gaz) ortalama konsantrasyonu (611,34±283,16 fg/m^3) olup partikül fazındaki oran ise %74,63 olmuştur. Konsantrasyonlar başka bir kaynakta detaylı olarak verilmiştir (Gülegen, 2024). Correa ve diğ. (2006) Houston, TX'de iki farklı bölgede (Clinton Drive ve Lang Road) partikül fazında ölçülen aylık konsantrasyonları sırasıyla 11,75± 4,87 ve 8,25±4,32 fg I-TEQ/m^3 olarak bulmuştur. Her iki bölgede (Clinton Drive ve Lang Road) partikül fazın (%87-%98) ile ilişkili olduğu bulmuştur. Chi ve diğ. (2012) yaptığı çalışmada 3 farklı bölgedeki atmosferik PCDD/F konsantrasyonlarını merkezi ve güney Tayvan'da sırasıyla 6,11−24,3 ve 3,93−18,3 fg I-TEQ/m^3 olarak ölçmüştür. Bu iki çalışmada bildirilen konsantrasyon değerlerinin bizim çalışmamıza kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Türkiye'de yapılan çalışmalarda ise Güneş ve diğ. (2014) İstanbul, Yıldız'da trafiğin yoğun olduğu bölgede 2011-2012 yılında toplam PCDD/F konsantrasyonunu 19-87 fg-I-TEQ/m^3 olarak ve Bakoglu ve diğ. (2005) İzmit'te 2002 yılında kırsal ve kentsel ve bölgelerde sırasıyla 23,3 ve 61,0 fg-I-TEQ/m^3 olarak rapor etmişlerdir. Tayvan'da yapılan çalışmalar incelendiğinde, Güney Tayvan'da iki belediye katı atık yakma tesisinin çevresindeki PCDD/F'lerin atmosferik ortalama konsantrasyonları sırasıyla 90 ve 97 fg I-TEQ/Nm^3 ölçülmüştür (Wu ve diğ., 2009). Kuzey Tayvan'da PCDD/F konsantrasyonlarının 20 fg I-TEQ/m^3 ila 160 fg I-TEQ/m^3 arasında değiştiği belirlenmiştir (Chi ve diğ., 2009). Bu çalışmaların bizim çalışmamıza kıyasla daha yüksek bir konsantrasyon aralığı bildirdiği görülmektedir.



Şekil 4.5. ∑$_{17}$PCDD/F'lerin partikül fazındaki konsantrasyonu

4.1.5. Kuru çökelme hızları

Partikül fazdaki PCDD/F'lerin kuru çökelme hızlarını hesaplamak için yağmurlu olmayan günlerde bir YHHÖ ve bir SYÖ kullanılarak eşzamanlı ölçümler yapılmıştır. PCDD/F türlerinin ortalama kuru çökelme hızı SYÖ ve IKÇÖ ile sırasıyla 1,71±0,88 cm/s ve 0,64±0,39 cm/s olarak belirlenmiştir (n=17). Şekil 4.6'da her bir PCDD/F türünün ortalama çökelme hızları gösterilmektedir. SYÖ'de gözlemlendiği gibi, 2,3,7,8-TCDF türü 5,44±2,90 cm/s ile en yüksek ortalama kuru çökelme hızını sergilerken, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD türü 0,49±0,12 cm/s ile en düşük ortalama çökelme hızına sahiptir. Correa ve diğ. (2006) partikül fazındaki 2,3,7,8-TCDD ve 2,3,7,8-TCDF'nin kentsel alanda sırasıyla 3,59 cm/s ve 1,34 cm/s ile en yüksek kuru çökelme hızlarını sunduğunu, endüstriyel alanda ise kuru çökelme hızlarının sırasıyla 5,40 cm/s ve 1,62 cm/s olarak kaydedildiğini bildirmiştir. Benzer şekilde, bu çalışma, yukarıda bahsedilen her iki bileşiğin de SYÖ ile ortalama kuru çökelme hızlarının sırasıyla 5,44±2,90 cm/s ve 5,09±2,90 cm/s olduğunu belirlemiş ve yüksek kuru çökelme hızlarını daha da doğrulamıştır.



Şekil 4.6. SYÖ ve IKÇÖ için her PCDD/F bileşiğinin ortalama kuru çökelme hızları

Şekil 4.6, kuru çökelme hızlarının PCDD/F'lerin klor içeriği ile ters orantılı olduğunu göstermektedir. Correa ve diğ. (2006) de PCDD/F türlerinin kuru çökelme hızlarının artan klor atomları ile azaldığına dair benzer bulgular gözlemlemiştir. Bu bulguyu araştırmak için, PCDD/F'lerin kademeli (kaskad) çarpıştırıcılar ile elde edilen boyut dağılımları araştırılmıştır. 4-5 klorlu PCDD/F bileşiklerinin daha büyük partiküllere

adsorbe olma eğiliminde olduğu ve ağırlıklı olarak 8,6-26 µm çap aralığında yakalandığı, 7-8 klorlu bileşiklerin ise 0,32-0,95 µm çap aralığında daha küçük partiküllerle tutulduğu görülmüştür (Kaupp ve McLachlan, 2000; Chao ve diğ., 2003). Bu bulgulara dayanarak, teorik olarak 4- ve 5-klorlu PCDD/F'lerin kaba partikül adsorpsiyon baskınlığı nedeniyle daha yüksek birikim oranlarına sahip olması beklenmektedir. Bu gözlemlerin ortaya koyduğu beklentilerle uyumlu olarak, SYÖ kullanılarak elde edilen kuru çökelme hızları 4 ila 5 klorlu PCDD/F'ler için 4,21±1,74 cm/s ve 7 ila 8 klorlu bileşikler için 0,58±0,12 cm/s olarak belirlenmiştir. Buna paralel olarak, IKÇÖ ile yapılan ölçümler, 4 ila 5 klorlu PCDD/F'ler için 1,56±0,18 cm/s ve 7 ila 8 klorlu bileşikler için 0,21±0,01 cm/s kuru çökelme hızları ile sonuçlanmıştır. Elde edilen kuru çökelme hızları PCDD'ler ve PCDF'ler için de değerlendirilmiştir. SYÖ ve IKÇÖ ile yapılan tüm ölçüm sonuçları PCDD'lerin ortalama çökelme hızının (1,69±0,77 cm/s ve 0,70±0,28 cm/s) PCDF'lere (1,69±0,53 cm/s ve 0,59±0,16 cm/s) yakın olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde, Chi ve diğ. (2012) PCDD'lerin ve PCDF'lerin kuru çökelme hızlarında önemli bir fark olmadığını bildirmiştir.

Ortalama kuru çökelme hızları YUOB'ler için Çizelge 4.4'te özetlenmiştir. Yağlı yüzey biriktirme plakası ve su yüzeyi çalışmaları genellikle diğer örnekleme yöntemleriyle elde edilen sonuçlardan daha yüksek çıkmıştır (Odabasi ve diğ., 1999; Taşdemir ve diğ., 2004; Cakan, 1999; Taşdemir ve Holsen, 2005; Eker ve Taşdemir, 2018). Bunun nedeni, yağlanmış yüzeyde tutulan partiküllerin atmosfere geri kaçamamasıdır. Kuru çökelme hızları da paslanmaz çelik kaplar, frizbi metal levhalar ve otomatik ıslak/kuru örnekleyiciler ile hesaplanmıştır (Çizelge 4.4). Genel olarak, ilk iki yöntem olan paslanmaz çelik kaplar ve frizbi metal levhalardan elde edilen kuru çökelme hızları düşüktür. Bu nedenle, düşük sonuçların temel nedenleri, artan sıcaklıkla birlikte YUOB'lerin biriktirilen yüzeylerden yeniden buharlaşması, yüksek OH konsantrasyonları ve fotokimyasal reaksiyonlarla bozulmasıdır (Chi ve diğ., 2009).

Çizelge 4.4. Partikül fazlı YUOB'lerin kuru çökelme hızlarının literatür karşılaştırılması

Bölge	Ülke	Örnekleme Tarihi	YUOB	Çökelme Hızı (cm/s)	Metot	Toplama Alanı (cm^2)	Kaynak
Wilderness Adası	ABD	1984	PAH	0,99	Kütle Dengesiyle Hesaplanmıştır	-	(McVeety ve Hites, 1988)
Kentsel	Chicago, IL, ABD	1995		6,7±2,8	Yağlanmış Yüzey Çökelme Plakası	205,2	(Odabasi ve diğ., 1999)
		1996-1997		4,5±3,1	Yağlanmış Yüzey Çökelme Plakası	205,2	(Vardar ve diğ., 2002)
Kentsel+Trafik	Bursa,Türkiye	2004-2005		0,5±0,4	Su Yüzeyi Örnekleyici	2780,5	(Taşdemir ve Esen, 2007)
Kentsel+Trafik	Bursa,Türkiye	2008-2009		1,66±2,56	Otomatik Islak/Kuru Örnekleyici	1600	(Birgül ve diğ., 2011)
Kentsel	Güney Heaven, MI, ABD	1993-1995	PCB	4,4[a]-7,2[b]	Yağlanmış Yüzey Çökelme Plakası	-	(Franz ve diğ., 1998)
Kentsel	Chicago, IL, ABD	1995		5,2±2,9	Yağlanmış Yüzey Çökelme Plakası	256,5	(Taşdemir ve diğ., 2004)
				4,2±2,7	Su Yüzeyi Örnekleyici	1219,2	(Taşdemir ve Holsen, 2005)
Yarı Kentsel	Bursa,Türkiye	2004-2005		1,26±1,86	Su Yüzeyi Örnekleyici	2780,5	(Cindoruk ve Taşdemir, 2007)
Kentsel	Chicago, IL, ABD	1995	OCP	5	Yağlanmış Yüzey Çökelme Plakası	-	(Cakan, 1999)
Kentsel	Bursa,Türkiye	2008-2009		0,62±0,62	Su Yüzeyi Örnekleyici	2780,5	(Cindoruk ve Taşdemir, 2014)
				0,44±0,54	Otomatik Islak/Kuru Örnekleyici	1600	
Yarı Kırsal	Bursa,Türkiye	2008-2009		4,6±5,5	Su Yüzeyi Örnekleyici	2780,5	(Eker ve Taşdemir, 2018)
Kentsel	Manchester, İngiltere	1991-1992	PCDD/F	0,46[a]	Paslanmaz çelik Kap	370	(Halsall ve diğ., 1997)
	Cardiff, İngiltere			0,41[a]			
Kentsel	Bolsover, İngiltere	1992-1993		0,034-0,82[a]	Frizbi Metal Yapraklar	-	(Jones ve Duarte-Davidson, 1997)
Kentsel	Japonya	1996-1998		0,07-0,12[a]	Paslanmaz Çelik Kap	707	(Ogura ve diğ., 2001)
Kısmi Kentsel	Busan, Kore	2002		0,49[a]	Paslanmaz Çelik Kap	1963,5	(Moon ve diğ., 2005)
Kentsel	Clinton Drive, TX, ABD	2003-2004		0,14-3,59	Otomatik Islak/Kuru Örnekleyicisi	2090	(Correa ve diğ., 2006)
Endüstriyel	Lang Road, TX, ABD			0,09-5,79			
Kırsal	Güney, Tayvan	2003-2004		0,42[*]	Pürüzsüz Yüzey Plakası	123	(Shih ve diğ., 2006)
Yarı Kentsel	Kuzey, Tayvan	2007-2008		0,06-1,08[*]	Otomatik Islak/Kuru Örnekleyicisi	1963,5	(Chi ve diğ., 2009)
Atık Yakma-GS	Güney Tayvan	2004-2005		0,45-0,65[c]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	-	(Wu ve diğ., 2009)
Atık Yakma-RW				0,44-0,68[c]			
Yarı Kentsel	Tainan, Tayvan	2010-2011		0,03-0,55[d*]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	-	(Mi ve diğ., 2012)
Rezervuar	Tayvan	2009-2010		0,08-0,56[*]	Otomatik Islak/Kuru Örnekleyicisi	1963,5	(Chi ve diğ., 2012)
Kıyı	Hengchun, Tayvan	2012-2013		0,28[c*]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	-	(Suryani ve diğ., 2015)
Arka Plan	Lulin,Tayvan			0,22[c*]			
Kentsel	Guangdong, Çin	2014		0,49-0,98[d]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	-	(Zhu ve diğ., 2017)
Kentsel	Jiangsu, Çin			0,44-0,8[d]			
Kentsel	Bursa,Türkiye	2022-2023		1.71±0.88	Su Yüzeyli Örnekleyici	2873	Bu Çalışma
				0.64±0.39	Islak-Kuru Örnekleyici		

*Gaz+Partikül; [c]Sıcak Aylar; [f]Soğuk Aylar; [a]Bulk [c]V_T=0,45-0,52-0,32-0,39 cm/s Sırasıyla ilk bahar, yaz, son bahar ve kış mevsimleri için ve V_g=0,01cm/s; [d] V_T=0,42

4.2. PCDD/F'lerin Gaz Fazındaki Kuru Çökelme Akıları

Yapılan çalışmada, gaz fazında PCDD/F'lerin kuru çökelme akılarını ölçmek için SYÖ kullanılmıştır. SYÖ ile OCP'lerin, PCB'lerin ve PAH'ların kuru çökelme örneklemeleri başarı ile gerçekleştirildiği literatürde rapor edilmiştir (Birgül ve diğ., 2011; Cindoruk ve Taşdemir, 2007; Eker ve Taşdemir, 2018). Değişik yüzeylerle de YUOB'lerin kuru çökelme örneklemesi yapılsa da, su yüzeyinin kuru çökelme akısının belirlemesinde önemli avantajlar sunduğu bilinmektedir. Bunların en önemlileri, partiküllerin su yüzeylerine çökeldiğinde o ortamda kalmaları ve gaz fazındaki bileşikler ile su yüzeyi arasındaki etkileşimlerin Henry yasası ile tanımlanabilmesidir (Taşdemir ve Holsen, 2006). Bu çalışmada, Haziran 2022-Haziran 2023 periyodunda gaz fazındaki $\sum_{17}$PCDD/F'lerin toplam kuru çökelme akılarının ortalaması 34,07±9,35 pg/m^2-gün (7,35±2,16 pg I-TEQ/m^{2}gün) olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.5). En yüksek kuru çökelme akı değeri Mart ayında 49,53 pg/m^{2}gün (11,42 pg I-TEQ/m^{2}gün) ve en düşük ise Ağustos ayında 18,64 pg/m^{2}gün (4,64 pg I-TEQ/m^{2}gün) olarak belirlenmiştir. PCDD/F'lerin akı değerleri, örnekleme bölgesine, ölçüm cihazına (paslanmaz çelik kaplar, frizbi metal yapraklar, yağlanmış yüzey çökelme plakası, otomatik ıslak/kuru örnekleyicisi, SYÖ, vb.) bağlı olduğundan farklı çalışmalar arasında doğrudan karşılaştırma yapmak ve benzerlikler bulmak güçtür (Çizelge 4.5). YUOB'lerin akılarındaki dalgalanma, farklı ortam konsantrasyonları ve meteorolojik koşullarla (Sıcaklık, bağıl nem, rüzgar hızı ve atmosferik kararlılık) da ilişkili olabilmektedir. Oka ve diğ. (2006) yılında Japonya'nın kentsel bölgesinde cam hunisi kullanarak PCDD/F'ler için atmosferik bulk çökelmeyi Haziran-Aralık ayları arasında ortalama 360 pg/m^2-gün olarak ölçmüştür. Bulk örneklemeleri gaz+partikül faz kuru çökelmeyi ve yağmurla birlikte görülen ıslak çökelmeyi de kapsamaktadır. Dolayısıyla bulk çökelme ile ölçülen akı seviyeleri daha büyük olarak belirlenmiştir. Chi ve diğ. (2012) yaptığı çalışmada Tayvan'ın 3 farklı su rezervuarından gaz+partikül fazlı PCDD/F'lerin atmosferik kuru çökelmesini otomatik ıslak/kuru örnekleyicisi kullanarak 0,38-4,55 pg I-TEQ/m^2-gün olarak rapor etmiştir. Su rezervuarının kentsel/trafik bölgeden ve emisyon kaynaklarından uzak olması nedeniyle kuru çökelme akısı bu çalışmaya göre düşük olmuştur. Ren ve diğ. (2007) sulu dörtgen kapla PCDD/F'lerin atmosferik bulk çökelmesini, Çin'in Guangzhou eyaletinde yarı kentsel, kentsel ve endüstriyel bölgelerinde sırasıyla 1900, 2200 ve 2400

pg/m^2-gün olarak ölçmüştür. Bu değerlerin çok yüksek çıkmasının yoğun trafikten kaynaklan egzoz gazları, fosil yakıtların yakılması ve endüstriyel bölgelerde yüksek yanmaların olduğundan kaynaklandığını ifade etmiştir.

Bazı araştırmacılar ise ölçtükleri atmosferik konsantrasyonlar ve literatürdeki çökelme hızlarını kullanarak model hesaplaması ($F_T=V_T$ x C_T) ile kuru çökelme akılarını tahmin etmişlerdir (Suryani ve diğ., 2015; Yu ve diğ., 2021; Zhu ve diğ., 2017). Mi ve diğ. (2012) 2010-2011 yılları arasında Tayvan'ın Tainan kentindeki endüstriyel bölgede model hesaplaması ile literatürdeki V_T=0,42 cm/s ve V_g=0,01 cm/s çökelme hızlarını kullanarak PCDD/F'lerin toplam çökelme akısını (gaz+partikül) 12,4-20,6 pg-I TEQ/m^2-gün olarak tahmin etmiştir. Başka bir araştırmada Degrendele ve diğ. (2020) 2011-2014 tarihleri arasında Çek Cumhuriyeti'nin kırsal bölgesinde literatürdeki V_p=0,2 cm/s çökelme hızını kullanarak, partikül fazlı PCDD/F'lerin kuru çökelme akılarını 1,15-1,56 pg WHO-TEQ/m^2-gün olarak tahmin etmiştir. Hesaplama yöntemiyle yapılan bazı çalışmalarda gaz fazındaki PCDD/F'lerin kuru çökelme oranları % 6-10 oranında tahmin edilmiştir (Huang ve diğ., 2011; Suryani ve diğ., 2015; Wang ve diğ., 2010).

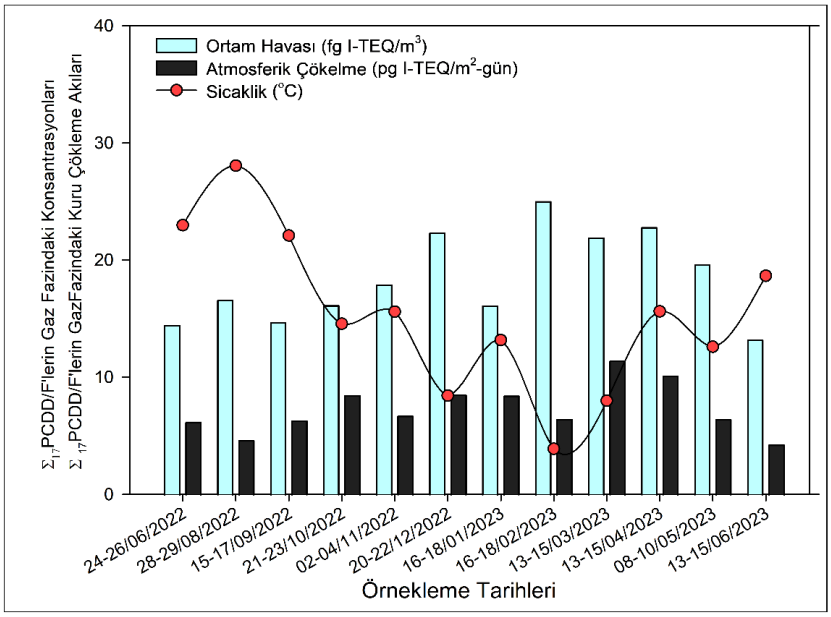
Çizelge 4.5. PCDD/F'lerin kuru çökelme akılarının literatür karşılaştırılması

Bölge	İl, Ülke	Yıl	(pg I-TEQ/m^2-gün)	Metot	Kaynak
Kentsel	Manchester, İngiltere	1991-1992	1420[a**]	Paslanmaz Çelik Kap	(Halsall ve diğ., 1997)
	Cardiff, İngiltere		1010[a**]		
Endüstriyel	İl, Belçika	1993-1999	3,4-10[a*]	Bergerhoff	(An Lieshout ve diğ., 2001)
Kentsel	Tokyo, Japonya	1996-1998	46,57[a]	Paslanmaz Çelik Kap	(Ogura ve diğ., 2001)
Kentsel	Yokohama, Japonya		30,14[a]		
Yarı Kentsel	Tsukuba, Japonya		23,56[a]		
Kırsal	Tanzawa, Japonya		15,62[a]		
Endüstriyel	Clinton Drive, ABD	2003-2004	351b[**]	Otomatik Islak/Kuru Çökelme Örnekleyicisi	(Correa ve diğ., 2006)
Kentsel	Lang Road, ABD		125b[**]		
Kırsal	Güney, Tayvan	2003-2004	3,07-18,9[b]	Pürüzsüz Yüzey Plakası	(Shih ve diğ., 2006)
Kentsel	Guangzhou, China	2004-2005	1500-720[a**]	Sulu Dörtgen Kap	(Ren ve diğ., 2007)
Yarı Kentsel	Kuzey, Tayvan	2007-2008	12,3-16,7[b]	Otomatik Islak/Kuru Çökelme Örnekleyicisi	(Chi ve diğ., 2009)
			2,07-9,9[a]		
Kıyı	İl, Tayvan	2006	6,69-11,6[bc]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	(Wang ve diğ., 2010)
Tarımsal			5,73-15,6[bc]		
Rezervuar	İl. Tayvan	2008-2010	0,38-4,55[b]	Otomatik Islak/Kuru Çökelme Örnekleyicisi	(Chi ve diğ., 2012)
			0,62-19,3[a]		
Endüstri	Tainan, Tayvan	2010-2011	12,4-20,6[bd]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	(Mi ve diğ., 2012)
Kıyı	Hengchun, Tayvan	2012-2013	1,9[bc*]	Hesaplama $F_T=V_p*C_p+V_g*C_g$	(Suryani ve diğ., 2015)
Arka Plan	Lulin,Tayvan		0,37[bc*]		
Kıyı	Marsilya, Fransa	2015-2016	0,07-3,97[e*]	Hesaplama $F_p=V_p*C_p$	(Castro-Jiménez ve diğ., 2017)
Kıyı	Bizerte, Tunus		0,12-12,13[e*]		
Arka Plan	İl, Çek Cumhuriyeti	2011-2014	1,15-1,56[e*]	Hesaplama $F_p=V_p*C_p$	(Degrendele ve diğ., 2020)
Arka Plan	İl, Almanya	2018-2019	6-19[a**]	Bergerhoff	(Dreyer ve Minkos, 2023)
Kentsel+Trafik	Bursa, Türkiye	2022-2023	4,64-11,42[f]	Su Yüzeyli Örnekleyici	Bu Çalışma

*pg WHO-TEQ/m^2-gün; **pg/m^2-gün; [a]Bulk; [b]Gaz+Partikül; [c]V_T=0,45-0,52-0,32-0,39 cm/s Sırasıyla ilk bahar, yaz, son bahar ve kış V_g=0,01cm/s; [d]V_T=0,42 cm/s ve V_g=0,01cm/s; [e]V_p=0,2cm/s; [f]Gaz-faz

4.2.1. Gaz fazındaki kuru çökelme akıların zamana bağlı değişim

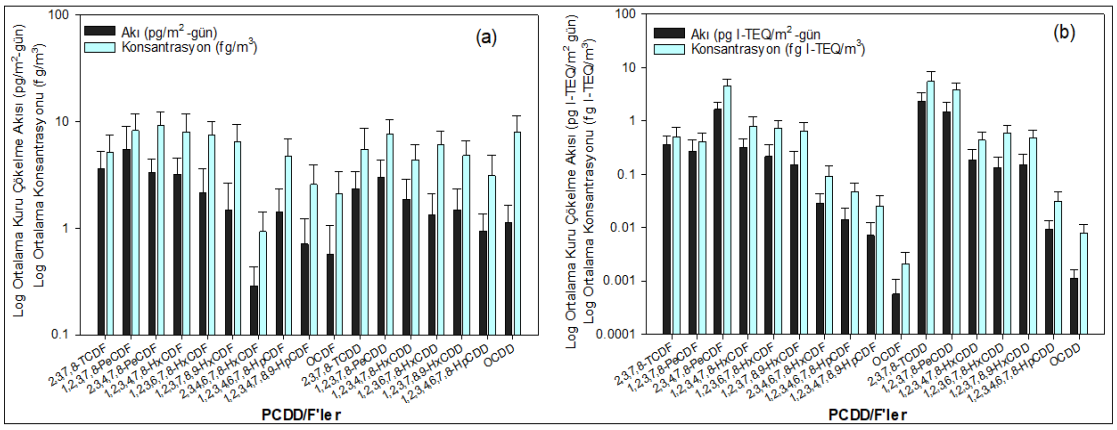
Bu çalışmada, akı değerlerinde genel olarak mevsimsel bir değişim gözlenmiştir. Düşük değerler sıcak aylarda ve yüksek değerler de soğuk aylarda gözlenmiştir. En düşük ve en yüksek gaz faz akısı sırasıyla Ağustos ayında (19,67 pg/ m^2-gün: 4,65 pg I-TEQ/m^2-gün) ve Mart ayında (51,29 pg/ m^2-gün (11,42 pg I-TEQ/m^2-gün) ölçülmüştür (Şekil 4.7). Benzer şekilde, Wu ve diğ. (2009) model hesaplaması ile yaptıkları çalışmada Temmuz ayında en düşük 5,07 pg I-TEQ/m^2-gün ve Ocak ayında en yüksek 26,1 pg I-TEQ/m^2-gün kuru çökelme akılarını tahmin etmiştir. Bununla birlikte yarı kırsal bölgede Chi ve diğ. (2012) kuru çökelme akılarını otomatik ıslak/kuru örnekleyicisi ile yaz (Haziran-Ağustos) aylarında 3,72 pg I-TEQ/m^2-gün ve kış (Aralık-Şubat) aylarında 8,43 pg I-TEQ/m^2-gün ölçmüştür. Soğuk aylarda akıların yüksek çıkmasının başlıca sebepleri: araç motorlarında sıcak aylara göre daha fazla görülen eksik yanmalar, endüstri ve konutlarda ısınma amaçlı yakıtların yakılması, düşük sıcaklıklarda OH radikaları ile foto kimyasal bozulmanın azalması, kış aylarda düşük karışım yüksekliği ve dağılımın zayıf olmasından kaynaklanmaktadır (Brubaker ve Hites, 1997; Chang ve diğ., 2004; Chi ve diğ., 2009; Deng ve diğ., 2011). Artan dış ortam PCDD/F konsantrasyonlarına bağlı olarak akı değerlerinde de artışlar söz konusu olmaktadır.



Şekil 4.7. PCDD/F'lerin gaz faz konsantrasyonları ve kuru çökelme akıları

4.2.2. Gaz fazındaki kuru çökelme akıların PCDD/F türlerindeki profilleri

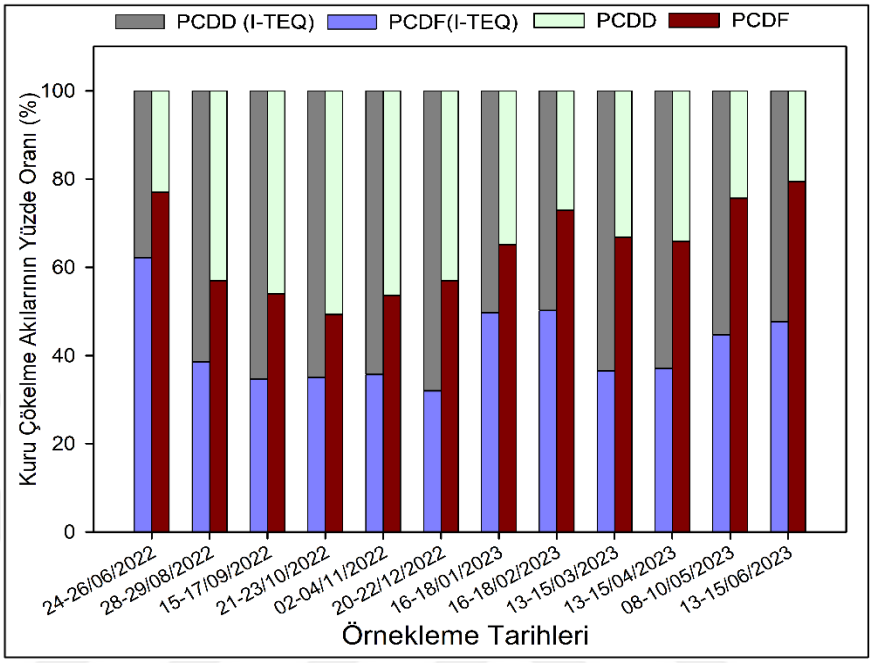
Örnekleme boyunca ölçülen gaz fazındaki PCDD/F türlerinin ortalama kuru çökelme akıları Şekil 3.21'de sunulmuştur. İncelemeler sonucunda en yüksek 1,2,3,7,8-PeCDF türü 5,49±3,49 pg/m^2-gün ve en düşük 2,3,4,6,7,8-HxCDF türü 0,29±0,15 pg/m^2-gün olarak belirlenmiştir (Şekil 4.8a). Bu iki türün yüzde oranları sırasıyla %12,37±6,55 ve %0,67±0,32 arasında değişmiştir. I-TEQ birimine göre yapılan hesaplamalar neticesinde, en yüksek seviye 2,3,7,8-TCDD için 2,36±1,05 pg I-TEQ/m^2-gün, en düşük değer ise OCDF için 0,001±0,001 pg I-TEQ/m^2-gün olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin her biri sırasıyla %29,99±8,14 ve %0,01±0,01 düzeyinde katkı sağlamıştır (Şekil 4.8b). Yapılan bu çalışmaya benzer olarak gaz fazında en yüksek 2,3,7,8-TCDD türü ve en düşük OCDF türü rapor edilmiştir (Huang ve diğ., 2011; Suryani ve diğ., 2015). Toplam gaz fazı PCDD/F'lerin akısının (pg I-TEQ/m^2-gün) %57,4'ünü 4,5-klorlular ve %42,7'sini ise 7,8-klorlu türdeşler oluşturmuştur. Yüksek moleküler ağırlıklı PCDD/F'ler için akılar düşük çıkmıştır. Benzer olarak yapılan çoğu araştırmalarda 7,8-klorlu türlerin yüksek oranda partikül fazda oldukları rapor edilmiştir (Mi ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2010; Wu ve diğ., 2009).



Şekil 4.8. PCDD/F türlerinin gaz faz konsantrasyonları ve kuru çökelme akıları

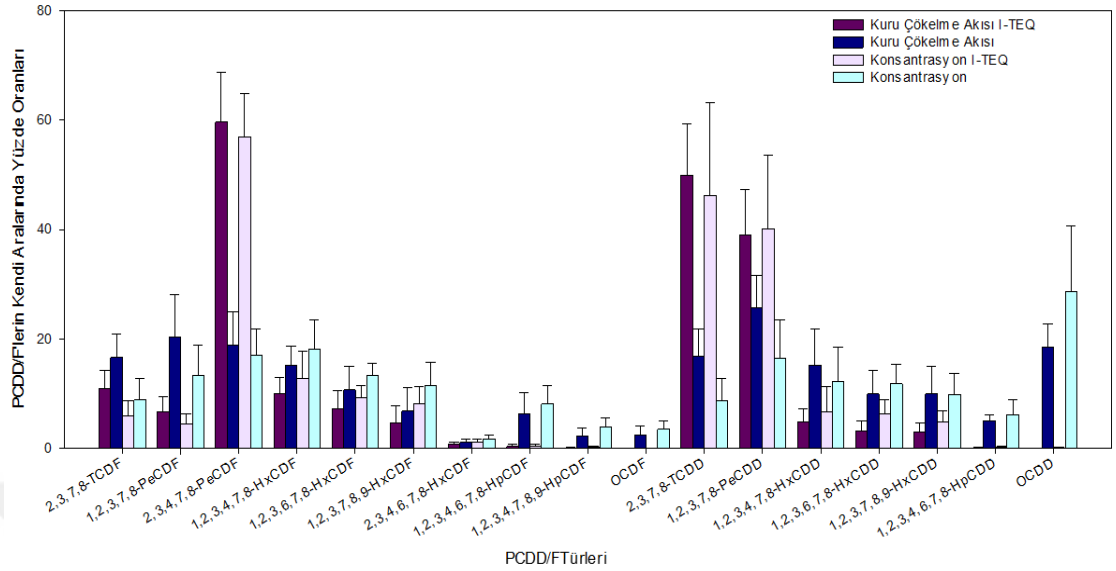
Dioksinler ve furanların aylık belirlenen kuru çökelme akı yüzdeleri ile I-TEQ cinsinden hesaplanan kuru çökelme akı yüzdeleri Şekil 4.9'de sunulmuştur. Elde edilen ölçüm verilerine göre, PCDF'ler ve PCDD'ler için ortalama % akı değerleri sırasıyla %61,48±8,54 ve %38,52±8,94'tür. Ancak, I-TEQ cinsinden değerlendirdiğinde,

hesaplanan oranlar PCDD ve PCDF için sırasıyla %58,29±9,54 ve %41,71±9,54 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. PCDD'lerin ve PCDF'lerin akı yüzdeleri

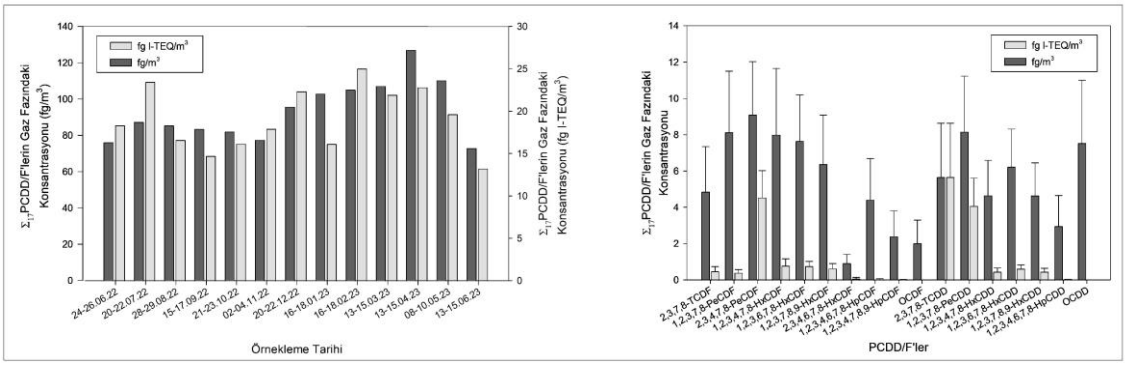
$\sum_7$PCDD ve $\sum_{10}$PCDF'lerin konsantrasyonunu ve kuru çökelmesinin kendi aralarında yüzde katkıları hesaplanmıştır. Her bir türün ölçülen ve I-TEQ cinsinden belirlenen akı ve konsantrasyon değerleri, ilgili ayın toplam PCDD ve PCDF değerlerine bölünerek, her ay için tüm türlerin yüzde oranları elde edilmiştir. Elde edilen yüzde oranların ortalaması alınarak, o türe ait değer belirlenmiştir (Şekil 4.10). $\sum_{10}$PCDF'lerin kuru çökelme akısındaki en yüksek oran %24,09±12,08 ile 1,2,3,7,8-PeCDF için ve en düşük oran ise %1,33±0,61 ile 2,3,4,6,7,8-HxCDF türü için belirlenmiştir. I-TEQ bazında yapılan hesaplamalarda %55,36±10,88 ile 2,3,4,7,8-PeCDF türünün en fazla orana ve %0,02±0,01 ile OCDF türünün en az orana sahip oldukları tespit edilmiştir. İncelemekte olduğumuz $\sum_7$PCDD'lerin kuru çökelme akısında, %24,65±7,78 ile en yüksek yüzdeyi 1,2,3,7,8-PeCDD türü ve %8,28±4,78 ile en düşük yüzdeyi 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD türü almıştır. I-TEQ cinsinde gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda en yüksek 2,3,7,8-TCDD türü %54,84±12,13 ve en düşük orana sahip olan ise OCDD türü %0,03±0,02 olmuştur (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. PCDD/F türlerinin akı ve konsantrasyonlarının yüzdeleri

4.2.3. PCDD/F'lerin gaz fazındaki atmosferik konsantrasyonu

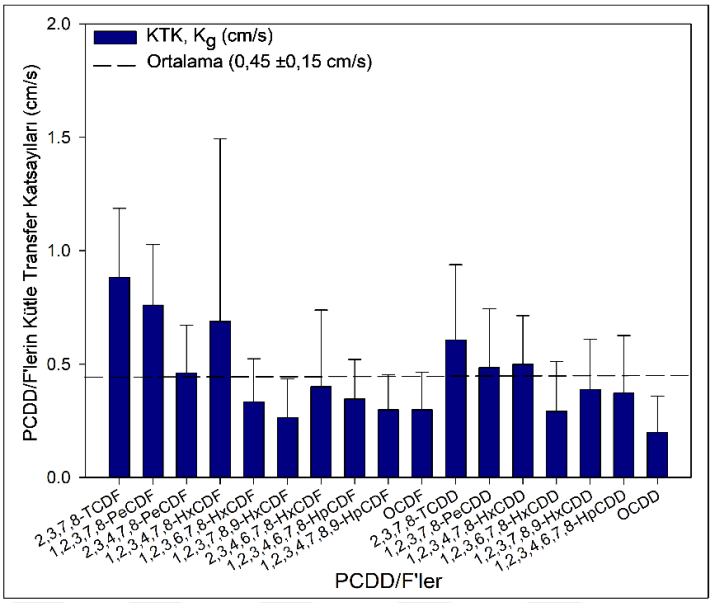
Yapılan çalışmada gaz fazındaki $\sum_{17}$PCDD/F'lerin aylık konsantrasyonları 68,38-126,88 fg/m^3 (ortalama: 93,01±17,62 fg/m^3) eşdeğeri ise 13,22-25,01 fg I-TEQ/m^3 (ortalama 18,40±3,84 fg I-TEQ/m^3) arasında değişmiştir (Şekil 4.11). Konsantrasyonlar başka bir kaynakta detaylı olarak verilmiştir (Gülegen, 2024). ABD'deki bir kentsel bölge için bu değerler 37-81(ortalama 48,5) fg/m^3 bu çalışmadaki ortalama değerin altında bulunmuştur (Correa ve diğ., 2006). Diğer bir çalışmada ise Çin'de kara yol tünelinin ortasında 792-1540 (ortalama 1277,33) fg/m^3 ve tünelin çıkışında 715-765 (ortalama 742,32) fg/m^3 olarak bu çalışmadaki ortalama değerin 10 katı kadar yüksek değerler rapor edilmiştir (Deng ve diğ., 2011). PCDD/F'lerin ana kaynaklarından olan yakıtların eksik yanmaları, özellikle dizel yakıt kullanan araçların da bulunduğu yoğun trafik bu oranların yükselmesine sebep olmuştur (Cheruiyot ve diğ., 2016; Kim ve diğ., 2003; Li ve diğ., 2018; Wang ve diğ., 2012). 1989-1990 yıllarında Almanya'da yapılan çalışmada kentsel, katı atık yakma tesisinin çevresi ve trafik bölgelerinden alınan toplam 27 numunenin gaz fazındaki ortalama $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonu 119,5 fg/m^3 ölçülmüş olup, bu çalışmadaki değerlere benzer sonuçlar vermiştir (Singh ve Kulshrestha, 1997).



Şekil 4.11. $\sum_{17}$PCDD/F'lerin gaz fazındaki konsantrasyonu

4.2.4. Kütle transfer katsayıları (KTK)

Gaz transferinin boyutu, atmosfer ve yüzey arasındaki konsantrasyon farklılıklarına, bileşiklerin kimyasal özelliklerine ve atmosferik koşullara bağlıdır (Cindoruk ve Taşdemir, 2007; Pryor ve diğ., 2015). Hava-su arakesitinde gaz geçişi, difüzyon sürecini içeren iki film modeli ile e açıklanabilmektedir. İki-film teorisi, gaz transfer katsayılarının tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Hava- su arakesitindeki gaz transferi, difüzyon katsayıları, rüzgar hızı, sıcaklık, sınır tabakasının stabilitesi, yüzey kirliliği ve yüzeydeki kimyasal reaksiyonlar gibi faktörlerden etkilenir (Asman ve diğ., 2003; Odabasi ve diğ., 2001). Araştırmalar, bu teorinin YUOB'lerin su yüzeylerine transferlerinin açıklamasında etkili olduğunu göstermektedir. Örneğin, YUOB'ler üzerine yapılan araştırmalar, her fazdaki kütle aktarımı ve difüzyon katsayıları arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermektedir (Dewulf ve diğ., 1998; Esen ve diğ., 2010; Seyfioglu ve Odabasi, 2006). Bu teori, gazlar ile sıvıların arayüzeyleri arasındaki kirletici transferini hesaplamak için kullanılan temel bir yaklaşım olup kullanılan denklem 2.5'te verilmiştir (Silsby ve diğ., 2021; Sobotka ve diğ., 2022; Wang ve diğ., 2018; Rasiq ve diğ., 2019). YUOB'lerin KTK değerleri doğrudan ölçülen kuru çökelme akıları ve havadaki konsantrasyonu kullanarak bazı araştırmacılar tarafından hesaplanmıştır (Eker ve Taşdemir, 2018; Esen ve diğ., 2010; Sakın ve Taşdemir, 2020). Bu çalışmada SYÖ ile doğrudan ölçülen gaz fazındaki kuru çökelme akısının (F_g), eş zamanlı YHHÖ ile ölçülen gaz fazındaki konsantrasyona (C_g) bölünmesiyle PCDD/F'lerin KTK'leri ($K_g = F_g/C_g$), hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda ortalama $\sum_{17}$PCDD/F için KTK değeri 0,45±0,15 cm/s olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. PCDD/F türlerinin ortalama kütle transfer katsayıları

Daha önce literatürde PCDD/F'lerin KTK'lerinin rapor edilmemiş olması nedeniyle, PCDD/F'ler için hesaplanan ortalama KTK değeri, YUOB'lerin SYÖ kullanılarak hesaplanan KTK'leri ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.6). Görüldüğü üzere PCDD/F'lerin SYÖ ile ölçülen KTK değerleri diğer YUOB'ler için hesaplanan değerler ile uyum içindedir. Sheu (1996) Tayvan'ın kentsel-endüstriyel bölgesinde pürüzsüz yüzey plakası kullanarak PAH'ların KTK'sını 0,01cm/s olarak bu çalışmadaki değerin altında rapor etmiştir. YUOB'ler pürüzsüz yüzeylerde atmosferik koşullar ve güneş ışığının etkisiyle bozulabildiği ve tekrar buharlaşabildiği bilinmektedir (Chi ve diğ., 2009). Böylece bu yüzeylerde gaz fazında ölçülen akı miktarı düşük olur. KTK'sı akının fonksiyonu olması sebebiyle, düşük akı değerleri, düşük KTK'ların hesaplanmasına yol açmaktadır. SYÖ'lerde ise toplanan PCDD/F kütleleri bir XAD-2 reçine kolonunda tutulu kalmıştır. Bu reçine kolon, alüminyum folyo ile sarılarak güneş ışınlarının etkisinden muhafaza edilmiştir. Bu sayede, tutulan PCDD/F'lerin fotokimyasal reaksiyonlar ile bozulmasının önüne geçilmiştir. KTK'larının belirlenmesinde konsantrasyonun yanında meteorolojik parametreler de belirli oranlarda etkili olabilirler. Odabasi ve diğ. (2001). Meteorolojik veriler (rüzgar hızı, sıcaklık, ve bağıl nem) ve KTK arasındaki ilişkiyi belirlemek için korelasyon analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan korelasyon analiz sonucuna göre KTK'nın sıcaklık ile arasında anlamlı ($r=0,8$; $p<0,01$) bir ilişkisinin olduğu, bağıl nem ve

rüzgar hızının ise anlamlı bir ilişkisi olmadığı ($p>0,1$) tespit edilmiştir. Bu sonuçların Cindoruk ve Taşdemir (2007) tarafından yapılan çalışma sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. En yüksek KTK 2,3,7,8-TCDF türü için 0,89±0,3 cm/s ve en düşük ise OCDD için 0,24±0,16 cm/s olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.7). 7- ve 8- klorlu PCDD/F türlerinin yüksek moleküler ağırlığından dolayı KTK değerleri, düşük klorlu PCDD/F bileşenlere göre daha düşük bulunmuştur. Düşük klorlu PCDD/F'lerin sudaki çözünürlük değerleri, ağır türlere göre daha yüksektir (Åberg ve diğ., 2008). Düşük klorlu PCDD/F türlerinin (4 ve 5-klorlu) suyun içinde daha kolay çözünmesi sonucu bu türlerin suya geçişi daha hızlı olmakta ve bunun sonucu olarak da daha yüksek KTK değerlerine sahip olmaktadır.

Çizelge 4.6. YUOB'ların kütle transfer katsayıları

Bölge	Ülke	Yıl	Metot	YUOB	KTK (cm/s)	Kaynak
Kentsel-Endüstriyel	Tainan, Tayvan	1994	Pürüzsüz Yüzey Plakası	PAH	0,01	(Sheu, 1996)
Kırsal	ABD	1984	Kütle Dengesi	PAH	0,054	(McVeety ve Hites, 1988)
Kentsel	Chicago, ABD	1995	Su Yüzeyli Örnekleyici	PAH	0,74±0,52	(Odabasi ve diğ., 2001)
Kentsel	Chicago, ABD	1995	Su Yüzeyli Örnekleyici	PCB	0,54±0,47	(Taşdemir ve diğ., 2005)
Kentsel	İzmir, Türkiye	2003-2004	Su Yüzeyli Örnekleyici	HCHO	0,58±0,21	(Seyfioglu ve Odabasi, 2006)
Kentsel	Chicago, ABD	1995	Su Yüzeyli Örnekleyici	PCB	0,40±0,36	(Taşdemir ve Holsen, 2006)
Kentsel	Chicago, ABD	1995	Su Yüzeyli Örnekleyici	PCB	0,54±0,47	(Taşdemir ve diğ., 2007)
Kıyı Bölgesi	İzmir, Türkiye	2005	Gaz Sıyırma	PBDE	0,25	(Cetin ve Odabasi, 2007)
Yarı Kentsel	Bursa, Türkiye	2004-2005	Su Yüzeyli Örnekleyici	PCB	0,6±0,2	(Cindoruk ve Taşdemir, 2007)
Kentsel+Trafik	Bursa, Türkiye	2004-2005	Su Yüzeyli Örnekleyici	PAH	0,38±0,17	(Taşdemir ve Esen, 2008)
Yarı Kentsel	Bursa, Türkiye	2004-2005	Su Yüzeyli Örnekleyici	PAH	0,69±0,41	(Esen ve diğ., 2010)
Yarı kentsel	Bursa, Türkiye	2008-2009	Otomatik Islak/Kuru Örnekleyici	PAH	0,61±0,11	(Birgul, 2013)
Yarı Kırsal	Bursa,Türkiye	2008-2009	Su Yüzeyli Örnekleyici	OCP	0,46±0,37	(Eker ve Taşdemir, 2018)
Yarı Kentsel	Bursa, Türkiye	2013	Su Yüzeyli Örnekleyici	PCB	0,25±0,23	(Sakın ve Taşdemir, 2020)
Kentsel+Trafik	Türkiye	2022-2023	Su Yüzeyli Örnekleyici	PCDD/F	0,44±0,11	Bu Çalışma

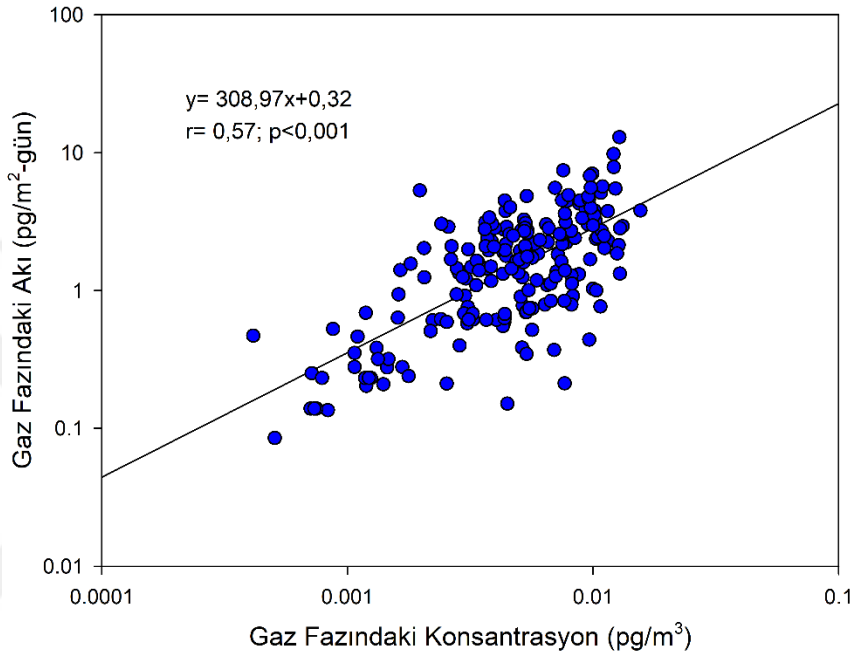
*Gaz+Partikül; [a]Bulk [c]V_T=0,45-0,52-0,32-0,39 cm/s Sırasıyla ilk bahar, yaz, son bahar ve kış mevsimleri için ve V_g=0,01cm/s; [d] V_T=0,42 cm/s ve V_g=0,01 cm/s; [e]Sıcak Aylar; [f]Soğuk Aylar.

Çizelge 4.7. Atmosferik PCDD/F'lerin gaz fazındaki kütle transfer katsayıları (cm/s)

PCDD/F	24-26/ 06/22	28-29/ 08/22	15-17/ 09/22	21-23/ 10/22	02-04/ 11/22	20-22/ 12/22	16-18/ 01/23	16-18/ 02/23	13-15/ 03/23	13-15/ 04/23	08-10/ 05/23	13-15/ 06/23	Ort.	Std.
2,3,7,8-TCDF	0,66	0,36	0,74	0,60	1,15	1,46	1,04	0,72	0,82	1,19	1,01	0,89	**0,89**	0,30
1,2,3,7,8-PeCDF	1,14	0,99	0,75	0,40	0,70	0,67	0,47	0,38	0,75	0,81	1,17	0,93	**0,76**	0,26
2,3,4,7,8-PeCDF	0,92	0,33	0,62	0,56	0,58	0,54	0,55	0,25	0,47	0,28	0,26	0,20	**0,46**	0,21
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,27	0,29	0,23	0,33	0,37	0,26	0,55	3,12	0,60	0,51	1,04	0,74	**0,69**	0,80
1,2,3,6,7,8-HxCDF	*	0,17	0,14	0,44	0,68	0,25	0,43	0,41	0,60	0,17	0,21	0,21	**0,34**	0,18
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,30	0,06	0,15	0,23	0,18	0,38	0,40	0,62	0,40	0,29	0,05	0,15	**0,27**	0,17
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,19	0,40	0,34	0,22	0,23	0,22	*	*	0,27	0,38	0,49	1,31	**0,40**	0,33
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,22	0,28	0,04	0,21	0,54	0,45	0,39	0,56	0,57	0,34	0,44	0,17	**0,35**	0,17
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,19	0,19	0,16	0,25	0,28	0,35	0,22	0,45	0,22	0,26	0,36	0,70	**0,30**	0,15
OCDF	0,17	0,20	0,34	0,22	0,23	0,22	0,36	0,10	0,49	0,36	0,27	0,70	**0,30**	0,16
2,3,7,8-TCDD	0,20	0,55	0,91	1,30	0,22	0,43	0,66	0,21	0,58	0,91	0,61	0,74	**0,61**	0,33
1,2,3,7,8-PeCDD	*	0,27	0,36	0,48	0,59	0,42	0,83	0,39	0,99	0,66	0,21	0,18	**0,49**	0,26
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,32	0,51	0,99	0,72	0,60	0,43	0,55	0,14	0,47	0,45	0,39	0,46	**0,50**	0,21
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,08	0,11	0,16	0,15	0,74	0,47	0,50	0,13	0,52	0,39	0,16	0,16	**0,30**	0,22
1,2,3,7,8,9-HxCDD	*	0,09	0,15	0,40	0,65	0,57	0,67	0,35	0,61	0,46	0,13	0,24	**0,39**	0,22
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	*	0,16	0,30	0,35	0,67	0,19	0,28	1,00	0,38	0,19	0,38	0,23	**0,38**	0,25
OCDD	0,54	0,12	0,11	0,46	0,17	0,31	0,19	0,18	0,12	0,11	0,03	0,08	**0,20**	0,16
PCDD/F Ortalama	**0,40**	**0,30**	**0,38**	**0,43**	**0,50**	**0,45**	**0,51**	**0,56**	**0,52**	**0,46**	**0,42**	**0,48**	**0,45**	0,15
Standart Sapma	0,32	0,23	0,30	0,27	0,27	0,29	0,22	0,72	0,22	0,29	0,35	0,37		
PCDF Ortalama	**0,45**	**0,33**	**0,35**	**0,35**	**0,49**	**0,48**	**0,49**	**0,73**	**0,52**	**0,46**	**0,53**	**0,60**	**0,48**	0,11
Standart Sapma	0,36	0,25	0,26	0,15	0,30	0,37	0,23	0,91	0,19	0,31	0,40	0,40		
PCDD Ortalama	**0,28**	**0,26**	**0,43**	**0,55**	**0,52**	**0,40**	**0,53**	**0,34**	**0,52**	**0,45**	**0,27**	**0,30**	**0,41**	0,11
Standart Sapma	0,19	0,20	0,37	0,37	0,23	0,12	0,22	0,31	0,26	0,27	0,20	0,23		

Not: LOD değerinin altında kalan veriler "*" ile gösterilmiştir.

Yapılan regresyon sonucunda elde edilen eğim 308,97 m/gün veya 0,36 cm/s (r=0,57; p<0,001) olarak hesaplanmıştır. Gaz fazındaki konsantrasyon ve kuru çökelme akıları arasındaki ilişki istatiksel olarak anlamlı bulunmuştur (Şekil 4.13). Benzer şekilde, Odabasi ve diğ. (2001) PAH'larda gaz fazındaki akı ile konsantrasyon arasındaki ilişkiden elde ettiği eğimin 0,36 cm/s (r^2=0,76; p<0,05) olduğunu rapor etmiştir.

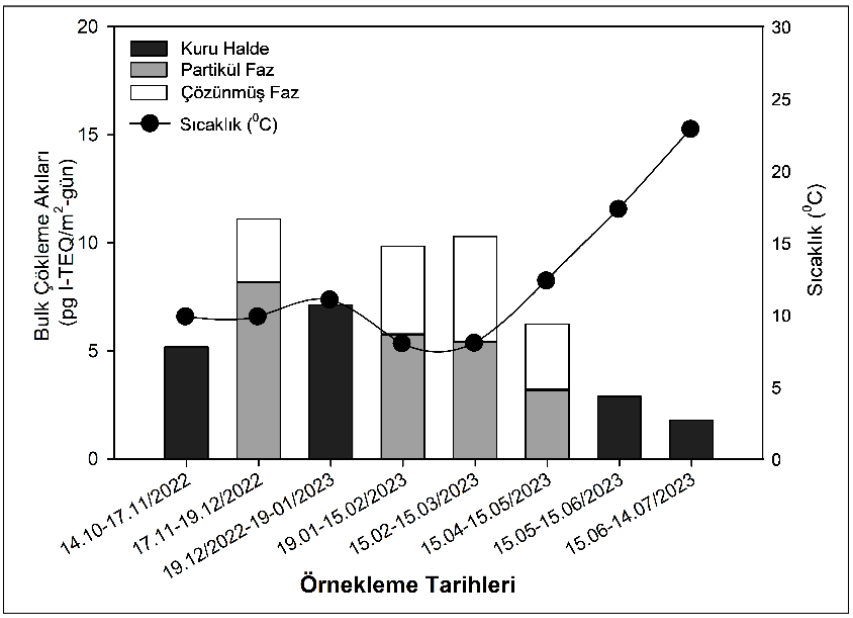


Şekil 4.13. Gaz faz kuru çökelme akısı ve konsantrasyon değerleri arasında korelasyon

4.3. Bulk Çökelme Akıları

Bulk çökelme örneklemeleri Ekim 2022 ile Temmuz 2023 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. İncelenen dönemlerde yalnızca dört ay boyunca cihaz üzerinde herhangi bir su birikintisi gözlenmemiştir. Dört farklı örnekte $\sum_{17}$PCDD/F'lerin aylık ortalama kuru çökelme akıları 52,32±23,68 pg/m²-gün (4,29±2,38 pg I-TEQ/m²-gün) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca yağışlı dönemlerde cihaz üzerine toplanan yağmur suyu, filtre ve XAD-2 reçineden süzülerek ayrı ayrı analiz edilmiş olup, partikül ve çözünmüş faz çökelme akıları olarak değerlendirilmiştir. Bunun sonucunda, ortalama $\sum_{17}$PCDD/F partikül ve çözünmüş faz çökelme akıları sırasıyla 63,30±16,82 ve 67,66±9,7 pg/m²-gün (5,66±2,32 ve 3,72±0,91 pg I-TEQ/m²-gün) olarak ölçülmüştür (Şekil 4.14). Yakın tarihli PCDD/F bulk çökelme araştırması, Almanya'nın Waldhof ve Schmücke gibi iki farklı

arka plan bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Her iki bölgede 10 adet Bergerhoff örnekleyicileri kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda, ortalama olarak Waldhof için 6 pg/m²-gün ve Schmücke için 13 pg/m²-gün değerleri tespit edilmiştir (Dreyer ve Minkos, 2023). Kentsel bölgelerde, sanayi tesisleri, motorlu taşıtlar ve ısınma amaçlı yakıt kullanımı gibi insan kaynaklı faaliyetler nedeniyle hava kirliliği genellikle yüksek seviyelerdedir (Birgül ve diğ., 2017; Caliskan ve diğ., 2024; Cindoruk ve diğ., 2020; Eker ve Taşdemir, 2023; Gülegen ve diğ., 2024a). Bu faaliyetler, PCDD/F'ler gibi kirleticilerin atmosfere salınımını artırır. Diğer yandan, Almanya'nın Waldhof ve Schmücke gibi arka plan bölgeleri, genel olarak sanayi faaliyetlerinden ve yoğun trafikten uzak, nispeten daha temiz hava koşullarına sahip bölgelerdir. Bu bölgelerin daha az kirleticiye maruz kalması, PCDD/F çökelme oranlarının Bursa'ya göre daha düşük olmasının başlıca sebeplerindendir. Ayrıca, meteorolojik koşullar da çökelme oranları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek hava sıcaklıkları ve düşük yağış miktarları, kirleticilerin atmosferde kalma sürelerini uzatabilirken, yüksek yağışlı bölgelerde bu kirleticiler daha etkin bir şekilde yıkanarak toprağa veya suya daha hızlı çökelmektedir.



Şekil 4.14. Bulk çökelme akı değerlerinin zamana bağlı değişimleri

Yapılan araştırmanın sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 4.8). Bursa'da yürütülen çalışmamızda kullanılan aynı örnekleme cihazı (paslanmaz çelik

tencere) ile gerçekleştirilen iki ayrı araştırmanın sonuçları, kentsel ve endüstriyel alanlar için elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Ogura ve diğ. (2001) Japonya'nın kentsel bölgelerinde yapılan bir çalışmada elde edilen ortalama $\sum_{17}$PCDD/F 47 pg/m²-gün değeri, çalışmamızla benzerlik göstermiştir. Deng ve diğ. (2020) Çin'in endüstriyel bölgelerinde yaptıkları araştırmada, ortalama $\sum_{17}$PCDD/F 136 pg/m²-gün akı değeri hesaplanmış olup beklendiği gibi bu çalışmamızdaki akıdan daha yüksek çıkmıştır. Kentsel ve sanayi alanlarında kuru çökme akılardaki farklılıklar, birkaç değişkene bağlıdır. Kentsel alanlarda binalar, ağaçlar ve kentsel ısıtma gibi faktörler rüzgar hızlarını değiştirebilmekte ve bu da çökelme akılarını etkilemektedir (Cetin ve Odabasi, 2007; Zhao ve diğ., 2024). Ayrıca, hem kentsel hem de sanayi alanlarında, kaynaklara ve meteorolojik koşullara bağlı olarak farklı partikül boyut dağılımları olabilir. Bu değişkenler, kuru çökme akılarının etkileyerek, farklı yerlerde farklı çökme akılarının ölçülmesine sebep olmaktadır.

Çizelge 4.8. Bulk örnekleyiciler ile ölçülen PCDD/F akı değerleri

Bölge	Yerleşke	Örnekleme dönemi	Akı (pg- I-TEQ/m^2-gün)	Metot	Kaynak
Kentsel	Tokyo, Japonya	1996-1998	47[a]	Paslanmaz çelik kap	(Ogura ve diğ., 2001)
Kentsel	Yokohama, Japonya		30 [a]		
Kentsel, Kısal, Endüstriyel	Flanders, Belçika	1993-1999	3.4-10	Bergerhoff	(Lieshout ve diğ., 2001)
Kentsel	Kyoto, Japonya	1999-2000	15-20[b]	Paslanmaz çelik silindirik kap	(Sakai ve diğ., 2001)
Kentsel, Kırsal, Endüstriyel	İtalya	1998-1999	0-9.2[b]	Bergerhoff	(Guerzoni ve diğ., 2004)
Kentsel	Busan, Kore	2002	2.7-10.1	Paslanmaz çelik kap	(Moon ve diğ., 2005)
Yarı Kentsel			3.0-12.6		
Endüstriyel	Porto Marghera, İtalya	2003-2004	2-12[b]	Silindirik polimer kap	(Rossini ve diğ., 2005)
Kırsal	Güney, Tayvan	2003	3,07-18,91	Pürüzsüz yüzeyli plaka	(Shih ve diğ., 2006)
Kentsel	Kanazawa, Japonya	2003-2004	0.075-43[b]	Cam huni	(Oka ve diğ., 2006)
Arka plan	Kuzey Tayvan	2008	5.48	Paslanmaz çelik silindirik kap	(Chi ve diğ., 2011)
Sun Moon Lake	Tayvan	2009	0.61-3	Paslanmaz çelik silindirik kap	(Chi ve diğ., 2013)
Kentsel, Endüstriyel	Borgo Valsugana, İtalya	2011-2012	0.002-0.6	Islak ve kuru örnekleyici	(Argiriadis ve diğ., 2014)
Kentsel, Kırsal, Endüstriyel	Tayvan	2011-2012	9.91 ± 6.84[b]	Paslanmaz çelik silindirik kap	(Ngo ve diğ., 2018)
Kısal	Sonnblick, Avusturya	2005-2018	2.2[a]	Isıtılmalı cam huni	(Kirchner ve diğ., 2020)
Kırsal	Schneefernerhaus, Almanya	2005-2018	0.8[a]		
Kırsal	Weissfluhjoch, İsviçre	2005-2013	0.14[a]		
Endüstriyel	Changai, Çin	2017	1.0-23.9[b]	Paslanmaz çelik kap	(Deng ve diğ., 2020)
Arka plan	Waldhof, Almanya	2018-2019	0.35	Bergerhoff	(Dreyer ve Minkos, 2023)
Arka plan	Schmücke, Almanya		0.57		
Kentsel	Bursa, Türkiye	2022-2023	1.84-7.16[c]	Kenarlıklı paslanmaz çelik silindirik kap	Bu çalışma
			2.93-4.86[d]		
			3.22-8.18[e]		

[a]pg/m^2-gün; [b]pg WHO-TEQ/m^2-gün; [c]Kuru Çökelme; [d]Partikül Fazda Islak Çökelme; [e]Çözünmüş Fazda Islak Çökelme

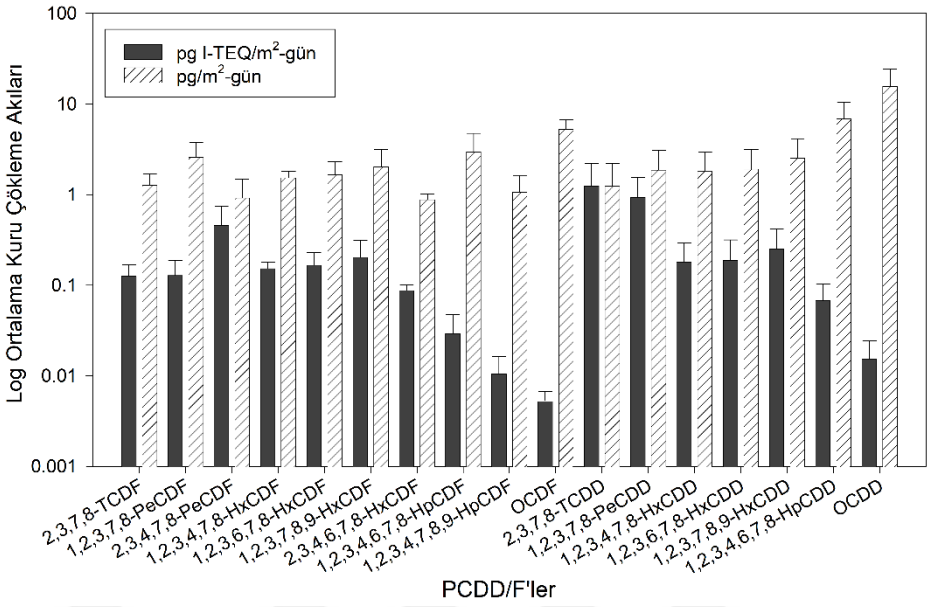
Çökelme akıları, kirleticilerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, emisyon kaynaklarına, meteorolojik faktörlere, yüzey pürüzlülüğüne ve toplama yüzey özelliklerine bağlı olarak değişebilir (Cindoruk ve Taşdemir, 2007a; Taşdemir ve Holsen, 2005). Bu faktörlerin etkisiyle, aynı coğrafi konumda dahi paralel çalıştırılan farklı örnekleme cihazları kullanılarak yapılan ölçümlerde, çökelme oranlarının birbirinden farklı sonuçlar verebildiği görülmektedir (Noori ve diğ., 2025). Örneğin, benzer cihaz (ıslak çökelme örnekleyicisi) kullanılan farklı bölgelerde; Argiriadis ve diğ., (2014) İtalya'nın kentsel bölgesinde 0.002-0.6 pg I-TEQ/m²-gün çökelme değerleri rapor ederken , Chi ve diğ., (2011) ise Tayvan'ın kırsal bölgesinde 1.4-19 pg I-TEQ/m²-gün olarak İtalya'nın kentsel bölgesinden daha yüksek seviyelerde çökelme akılarını rapor etmişlerdir. Ayrıca örnekleme yöntemlerinin yapısal ve işlevsel farklılıkları da elde edilen değerler üzerinde etkili olmuştur. Örnek olarak paslanmaz çelik kap "Stainless Steel Pot" yöntemi (Deng ve diğ., 2020) daha geniş bir aralıkta sonuçlar verirken, ısıtmalı cam huni "Heated Glass Funnels" yöntemi (Kirchner ve diğ., 2020) daha düşük ve tutarlı değerler sağlamıştır. Isıtmalı cam huni örneklemeleri, 0,053 m^2 yüzey alanına sahip bir cam huniden ve bu huninin altına yerleştirilmiş XAD-2 reçine kolonundan oluşan iki bölümlü bir yapıya sahiptir. Bu iki bölüm, alüminyum bir kap içinde yerleştirilmiş ve elektrik akımı yardımıyla ısı üretilerek cam ve reçine kolonunun ısınmasına olanak sağlamaktadır (Offenthaler ve diğ., 2009). Bu yöntemin sıfırın altındaki sıcaklıklara sahip bölgelerde ve yerel kirlilik izlemekten ziyade, uzun mesafeli atmosferik taşıma süreçlerinin araştırılmasında daha uygun olduğu rapor edilmiştir (Kirchner ve diğ., 2020). Ancak, elektrik gücü gerektirmemesi, örnekleme pratikliği ve yerel meteorolojik değişimlerin takip edilebilmesi paslanmaz çelik kap yöntemini daha kullanılır hale getirmiştir. Fakat paslanmaz çelik kapların dezavantajlarından biri yüzeyde biriken kirleticilerin rüzgarın etkisiyle tekrar havaya kaçmasıdır. Bu çalışmada tasarlanan 20 cm kenarlıklılar vasıtasıyla örnekleyiciye çarpıp oluşabilecek türbülansın önüne geçilmiştir.

Bu çalışmada, akı değerlerinde genel bir mevsimsel değişim gözlenmiştir. Aralık-Ocak aylarında kaydedilen en yüksek kuru çökelme akıları 79,77 pg/m^2-gün (7,165 pg I-TEQ/m^2-gün) iken, Haziran-Temmuz aylarında ise 27,89 pg/m^2-gün (1,84 pg I-TEQ/m^2-gün) ile en düşük değerlerdedir (Şekil 4.14). En yüksek çökelme akıları Kasım-Aralık aylarında partikül ve çözünmüş fazları için sırasıyla 86,04 pg/m^2-gün (8,18 pg I-TEQ/m^2-

gün) ve 78,97 pg/m^2-gün (4,86 pg I-TEQ/m^2-gün) olarak ölçülürken, en düşük değerler Nisan-Mayıs aylarında partikül ve çözünmüş fazları için sırasıyla 47,09 pg/m^2-gün (3,22 pg I-TEQ/m^2-gün) ve 57,96 pg/m^2-gün (3,03 pg I-TEQ/m^2-gün) olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.14). Yapılan korelasyon analizi sonucunda akılar ve sıcaklığın arasında negatif korelasyon görülmüş, bu da sıcaklığın artmasıyla akıların azalmasına işaret etmiştir. Chi ve diğ. (2012) yarı-kırsal bir alanda otomatik ıslak/kuru örnekleyici kullanarak, yaz aylarında (Haziran-Ağustos) 3,72 pg I-TEQ/m²-gün ve kış aylarında (Aralık-Şubat) 8,43 pg I-TEQ/m²-gün olarak kuru çökelme akılarını rapor etmiştir. Buna paralel olarak, Castro-Jiménez ve diğ. (2012) tarafından hesaplama yöntemiyle yapılan araştırmada, ıslak çökelme akıları Haziran ayında 0,84 pg I-TEQ/m²-gün ve Aralık ayında ise 13,34 pg I-TEQ/m²-gün olarak tahmin edilmiştir. Benzer şekilde, mevcut literatür incelemeleri, çökelme akılarının yaz aylarında diğer dönemlere kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir (Zhu ve diğ., 2017; Mi ve diğ., 2012; Suryani ve diğ., 2015; Huang ve diğ., 2011; Wu ve diğ., 2009). Soğuk aylarda gözlemlenen kuru çökelme akılarındaki yükseliş emisyon oranlarındaki artışla doğrudan ilişkilidir (Eker ve Taşdemir, 2023; Taşdemir ve Esen, 2007). Soğuk dönemlerde emisyon miktarlarının artmasının başlıca sebepleri arasında; sıcak dönemlere kıyasla araç motorlarında eksik yanma sonucu artan emisyonlar, konut ve sanayide ısınma amacıyla kullanılan yakıtların yakılması, düşük sıcaklıklar sonucu OH radikalleri ile foto kimyasal bozulmanın azalması ve kış aylarında karışım yüksekliğinin düşük olması yer almaktadır (Brubaker ve Hites, 1997; Chang ve diğ., 2004; Chi ve diğ., 2009; Deng ve diğ., 2011). Bu çalışmanın gerçekleştirildiği bölgede yapılan Temel Bileşen Analizi (PCA) sonuçlarına göre, ana kirleticilerin araç emisyonları olduğu ve bölgenin evsel ısıtma ve endüstriyel emisyonlardan düşük seviyelerde etkilendiği belirlenmiştir (Gülegen ve diğ., 2024b).

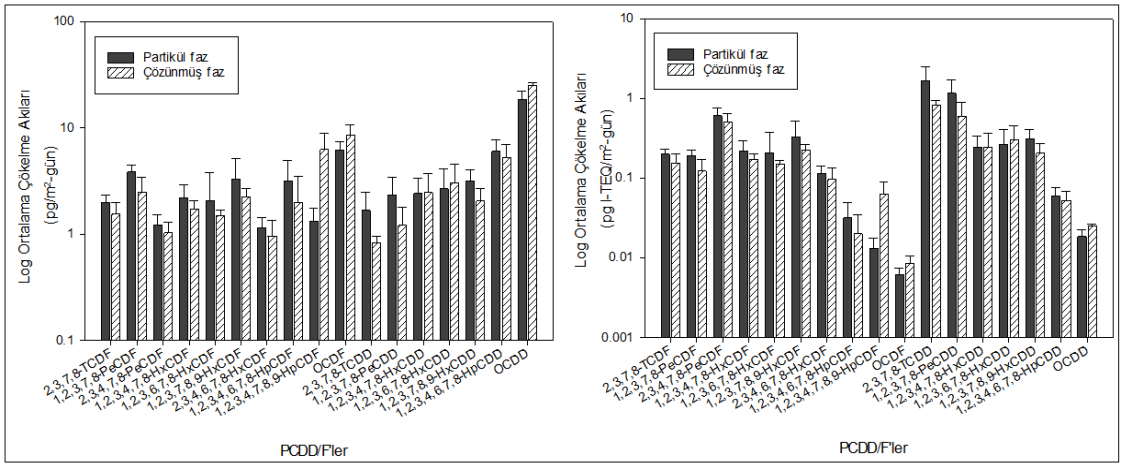
4. 3.1. Bulk çökelme akılarının PCDD/F Türlerindeki profilleri

Örnekleme sürecince ölçülen akılardan her bir PCDD/F türü için ayrı ayrı ortalama kuru çökelme değerleri hesaplanmıştır. Kuru çökelme akılarında en yüksek akı seviyeleri OCDD için 15,7±8,6 pg/m^2-gün, en düşük ise 2,3,4,6,7,8-HxCDF türü için 0,89±0,13 pg/m^2-gün olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.15).



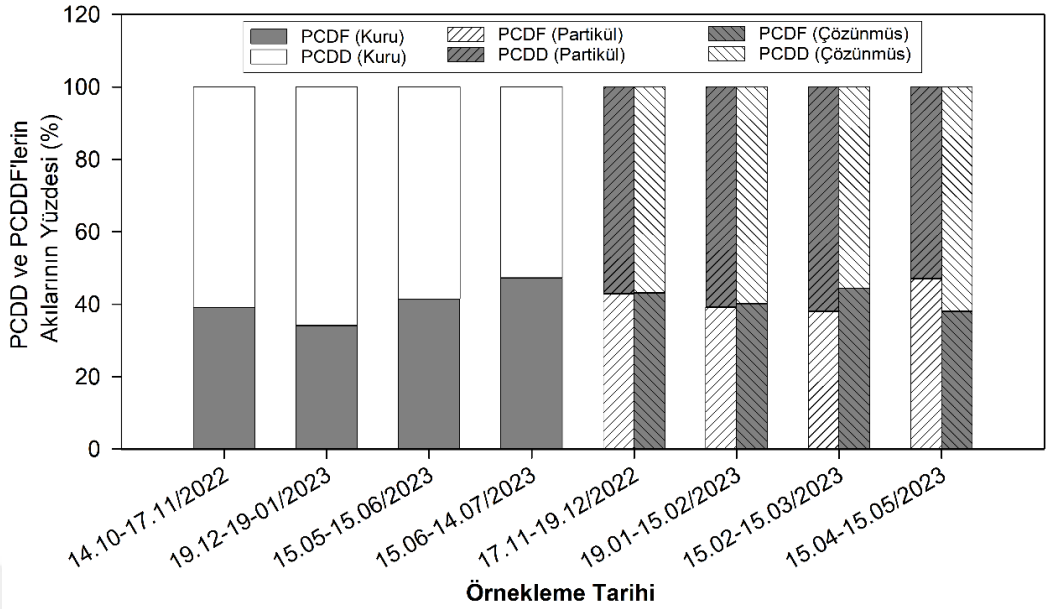
Şekil 4.15. Ortalama kuru çökelme akıları

Islak çökelme akı örneklerinde, partikül ve çözünmüş fazlar olmak üzere OCDD için en yüksek akı seviyeleri 18,63±3,61 pg/m^2-gün ve 25,21±1,45 pg/m^2-gün olarak belirlenmiştir (Şekil 4.16). Bu türlerin özellikle dizel yakıt kullanan araç emisyonundan kaynaklandığı ifade edilmiştir (Jang ve diğ., 2020; Lee ve diğ., 2004; Ngo ve diğ., 2018; Ren ve diğ., 2007). Örnekleme yapılan noktanın, Bursa'nın şehir merkezindeki yoğun trafiği olan bir alanda yer alması, bu sonuçların ağırlıklı olarak araç kaynaklı emisyonlarla ilişkilendirilebilceğini göstermektedir. Ayrıca, akı değerleri her iki faz için I-TEQ bazında hesaplandığındaış, en yüksek ve en düşük değerlerin sırasıyla 2,3,7,8-TCDD ve OCDF türleri için belirlendiği görülmüştür. Çalışmamızın bulgularıyla uyumlu şekilde OCDD'nin ıslak ve kuru çökelme akıları ABD'nin kentsel ve endüstriyel bölgesinde en yüksek seviyelerde bulunmuştur (Correa ve diğ., 2006). Literatürde birçok çalışmada TCDD'nin I-TEQ açısından en yüksek çökelme değerlerine sahip olduğu rapor edilmiştir (Chen ve diğ., 2017; Chi ve diğ., 2012, 2009; Huang ve diğ., 2011; Mi ve diğ., 2012; Suryani ve diğ., 2015; Wang ve diğ., 2018, 2010; Wu ve diğ., 2009).



Şekil 4.16. Partikül ve çözünmüş fazların ortalama çökelme akıları

Dioksin ($\sum_7$PCDD) ve furan ($\sum_{10}$PCDF) akılarının kuru ve ıslak çökelmelerdeki aylık oranlar incelenmiştir. Hesaplamalar sonucunda, kuru çökelmede, ortalama olarak PCDD'ler %59,42±5,42 ve PCDF'lar %40,58±5,42; ıslak çökelmede partikül fazda PCDD'ler %58,11±4,11, PCDF'lar %41,89±4,11; çözünmüş fazda ise PCDD'ler %58,45±2,85, PCDF'lar %41,55±2,85 oranında tespit edilmiştir (Şekil 4.17). PCDD'ler, PCDF'lara kıyasla partikül fazında soğuk aylarda artış sergilerken, sıcak aylarda azalmıştır. Veriler, çözünmüş faz ıslak çökelmede, PCDF'ların genellikle PCDD'lerden daha az bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, yağış miktarının düşük ve sıcaklığın yüksek olduğu (Haziran-Temmuz) aylarda daha belirgin hale gelmiştir. Bunun nedeni olarak, kış aylarında PCDD'lerin salınımlarında gözlemlenen belirgin artışlar ile bu bileşiklerin kimyasal yapıları gereği daha stabil olmaları ve daha yavaş bozunmaları gösterilebilir (Kwok ve diğ., 1995, 1994). Genel olarak, bulk örnekleme yöntemi, uzun süreli (aylık veya mevsimsel) değişiklikleri takip etmek amacıyla kullanıldığından, dış ortamda bu oranlarda büyük farklar görmek beklenmemektedir. Buna karşılık, kısa süreli (1 ile 2 gün) çökelme örnekleyicilerinde bu oranlar daha belirgin hale gelecektir. Çalışmamıza benzer olarakliteratürde uzun süreli bulk örnekleme yöntemlerini kullanan çalışmalar, PCDD'lerin çökelme oranlarının PCDF'lara kıyasla da yüksek olduğunu rapor etmişlerdir (Chi ve diğ., 2012; Ngo ve diğ., 2018; Ogura ve diğ., 2001b; Sakai ve diğ., 2001).

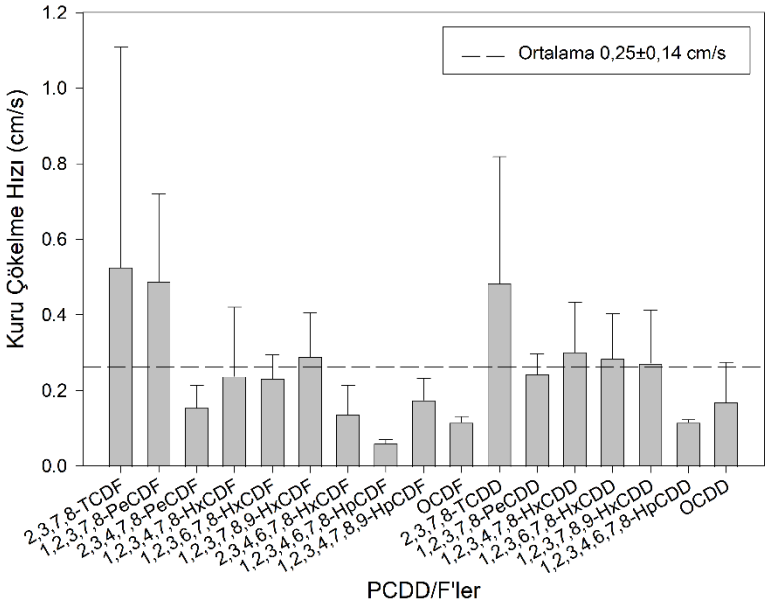


Şekil 4.17. PCDD'lerin ve PCDF'lerin çökelme akı yüzdeleri

4.3.2. Bulk örneklerinde kuru çökelme hızları

Kuru çökelme hızlarını belirlemek için, iki gün süresince YHHÖ aracılığıyla alınan dış ortam partikül faz PCDD/F konsantrasyonlarından yararlanılmıştır. Ortamın hava konsantrasyon seviyeleri ile ilgili ayrıntılı bilgiler önceki araştırmamızda Gülegen ve diğ. (2024a) detaylı bir şekilde verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, PCDD/F'lerin yıllık ortalama kuru çökelme hızı 0,25±0,14cm/s (n=17) olarak bulunmuş, en yüksek 2,3,7,8-TCDF için 0,53±0,58 cm/s ve en düşük ise,2,3,4,6,7,8-HpCDF için 0,06±0,01 cm/s olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.18). Çökelme hızı, PCDD/F'lerin ortam havasındaki buhar/katı faz dağılımı, partikül boyutu dağılımı, atmosferik koşullar ve yüzey pürüzlülüğü gibi çeşitli parametrelerin fonksiyonu olup ve mevsimsel olarak değişim gösterebilmektedir (Chi ve diğ., 2009). Ogura ve diğ. (2001) tarafından Japonya'nın kentsel bir bölgesinde paslanmaz çelikten yapılmış kaplar kullanılarak gerçekleştirilen bulk çalışmasında elde edilen 0,082 cm/s değeri sunulan çalışmanın sonuçlarından düşük bulunmuştur. Chi ve diğ. (2009) ise Tayvan'ın kuzeyinde bir arka plan alanında kullanılan otomatik ıslak-kuru çökelme cihazı ile PCDD/F'ler ortalama kuru çökelme hızlarını 0,26 cm/s olarak bu çalışmaya benzer seviyede rapor etmişlerdir. Ek olarak, Birleşik Krallık'ta, Manchester'de (0,46 cm/s) ve Cardiff'te (0,4 cm/s) ölçülen kuru çökelme hızları, bu

çalışmanın sonuçlarına göre yaklaşık olarak iki kat yüksek çıkmıştır (Halsall ve diğ., 1997).



Şekil 4.18. PCDD/F'lerin ortalama kuru çökelme hızları

Kentsel bir bölgede yürütülen bu çalışmada, aylık bazda PCDD/F kuru çökelme hızlarının aylara göre belirginlik farklılıklar göstermiş olup, en yüksek ve en düşük değerler sırasıyla 0,30±0,21 ve 0,22±0,11 cm/s olarak Aralık-Ocak 2023 ve Mayıs-Haziran 2023'te ölçülmüştür. ABD'de kentsel bir bölgede yapılan bir araştırmada, Aralık-Ocak ayında ortalama 0,38±0,63 cm/s ve Şubat-Mart aylarında ise 0,91±1,4 cm/s olarak i rapor edilmiştir (Correa ve diğ., 2006). Bizim çalışmamızda, önceki araştırma sonuçlarına benzer olarak, 4-klorlu türlerin, 7-, 8-klorlu türlere nazaran daha yüksek kuru çökelme hızlarına sahip olduğu tespit edilmiştir (Chi ve diğ., 2009; Correa ve diğ., 2006; Noori ve diğ., 2025). Bunun nedeni, Oh ve diğ. (2002) tarafından düşük klorlu PCDD/F'lerin çoğunlukla büyük partiküller arasında dağılması, yüksek klorlu PCDD/F'lerin ise çoğunlukla ince partiküllerde bulunması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca kaskat tutucular kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda, 4- ve 5- klorlu PCDD/F bileşiklerinin daha büyük partiküllere sorbe olma eğiliminde olduğu ve ağırlıklı olarak 8,6-26 μm çap aralığında yakalandığı, 7- ve 8- klorlu türlerin ise 0,32-0,95 μm çap aralığındaki partiküllerde tutulduğu görülmüştür (Kaupp ve McLachlan, 2000; Chao ve diğ., 2003). Sonuç olarak, çökelme hızlarının, atmosferde bulunan PCDD/F'lerin gaz/partikül

dağılımını etkileyen çeşitli faktörlere, partikül boyutu dağılımına, bölgesel farklılıklara, mevsimsel değişimlere, atmosferik koşullara ve yüzeyin pürüzlülüğüne bağlı olarak, farklılık gösterdiği saptanmıştır.

Yapılan araştırmada hesaplanan kuru çökelme hızları literatürle uyumlu olmasına rağmen, araştırmacılar gerçek kuru çökelme hızlarının yalnızca kuru dönemlerde ve YHHÖ ile paralel çalıştırılan SYÖ ile elde edilebileceği görüşündedirler. SYÖ'nin toplama yüzeyinde biriken partiküller, düşük bekleme sürelerinden ötürü hemen filtrede yakalanır ve böylece rüzgar ve sıcaklığın etkisiyle tekrar havaya karışmazlar (Cindoruk ve Taşdemir, 2014; Eker ve Taşdemir, 2018; Taşdemir ve Esen, 2007; Taşdemir ve diğ., 2005). Bu nedenle, paslanmaz çelik kaplarla yapılan bulk örneklemelerinde bu tür bir tutulma mekanizmasının gerçekleşmesi beklenmemektedir. Paslanmaz çelik kap örnekleyicilerinin yüzeylerinin kuru bulunduğu varsayılsa da, uzun süre dış ortamda maruz kalmanın etkisiyle, kısa süreli yağan yağışların meydana gelmesi ve bu yağmur suyunun zamanla tekrar buharlaşması olasıdır. Bu durum, kuru çökelme hızları üzerinde belirsizliklere yol açacaktır. Neticede, en son yapılan araştırmada, PCDD/F'lerin SYÖ'ile belirlenen ortalama kuru çökelme hızları 1,71±0,88 cm/s olarak hesaplanmış ve bu çalışmadaki değerin yaklaşık yedi katı kadar çıkmıştır (Noori ve diğ., 2025).

4.3.3. Bulk örneklerinde yağmur suyu konsantrasyonu ve yıkama oranları

Literatürde bulk örnekleyiciler kullanılarak yıkama oranlarının belirlendiği görülmektedir (McLachlan ve Sellström, 2009; Oka ve diğ., 2006). Ancak yapılan araştırmalar sonucunda, gerçek yıkama oranlarının ve yağmur suyundaki konsantrasyonlarının otomatik ıslak-kuru örnekleyiciler (IKÇÖ) ile belirlenebileceği kanaatine varılmıştır. IKÇÖ'si zaman sayacı ve yağmur sensörüne sahip olarak tasarlanmıştır. Yağış başladığında, ıslak çökelme toplama yüzeyi aktif hale gelir ve toplanan yağmur suyu, öncelikle bir filtre ve reçine kolonundan geçirilerek su bidonuna yönlendirilir. Böylece zaman sayacı ve bidondaki su hacmini kullanılarak gerçek ıslak çökelme akısı ve gerçek yağmur suyu konsantrasyonları belirlenebilmektedir (Birgül ve diğ., 2011). Bulk örnekleri için kullanılan paslanmaz çelik kap örnekleyicisinde yağmur suyunun biriktiği görülse de bu yöntem gerçek yağmur suyu konsantrasyonlarını doğru

bir şekilde yansıtmamakta ve bazı hatalara neden olabilmektedir. Örneğin bu örnekleyicilerin uzun süre dış ortamda bulunmalarından dolayı, biriken yağmur suyunun buharlaşması sonucu azalmasına veya yağmursuz dönemlerde kuru çökelmeye yol açmasına sebep olabilmektedir. Aşağıda bu tür belirsizliklerin seviyelerinin açıklanması ve IKÇÖ ile bulk örnekleyicisi ile belirlenen yağmur suyu konsantrasyonları ile yıkama oranlarının karşılaştırılması yapılmıştır.

Bulk örnekleme cihazında biriken yağmur suyu ilk olarak bir filtreden, sonra XAD-2 reçine kolonundan geçirilmiştir. Hedeflenen PCDD/F'lerin yağış konsantrasyonlarını belirlemek için filtre ve XAD-2 reçineden ölçülen kütleler cihaz üzerine biriken yağmur suyu hacmine bölünmüştür. Örnekleyicide biriken yağmur suyundaki $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyon seviyeleri aylık olarak partikül fazı için 38,24 ile 108,17 pg/L arasında (ortalama: 64,84±30,67 pg/L) ve çözünmüş faz için 25,17 ile 45,73 pg/L arasında (ortalama: 39,51±9,61 pg/L) değişmiştir. Ortalama konsantrasyonlar değerlendirildiğinde en baskın bileşiğin OCDD (18,83±7,2 pg/L) olduğu ve en az bulunan türün ise 2,3,4,7,8-PeCDF (1,18±0,3 pg/L) olduğu görülmüştür (Çizelge 4.9). Bu değerler aynı örnekleme dönemlerinde IKÇÖ ile partikül fazı için 15,53-139,69 pg/L ve çözünmüş faz için 4,92-20,82 pg/L olarak ölçülmüştür. IKÇÖ kullanılarak ölçülen partikül fazındaki yağmur suyu konsantrasyonları, bulk örnekleyicisinden alınan verilere kıyasla farklıdır; bu farklılıkların ana nedenleri iki başlık altında değerlendirilebilir: İlk olarak, sık aralıklı gerçekleşen yağışlarda ıslak çökelme örnekleyicisinde ölçülen değerler görece düşük kalmaktadır (15,53 pg/L). Buna karşılık, bulk örnekleyicide biriken yağmur suyunun zaman içerisinde kısmen buharlaşması, örnek hacminin azalmasına ve buna bağlı olarak konsantrasyonların artmasına (38,24 pg/L) neden olmaktadır. İkincisi, ıslak çökelme örnekleyicisinde uzun süre yağışsız dönemlerden sonraki yağışlar, ortamdaki asılı partiküllerin etkili bir şekilde temizlenmesini sağlamış ve bu durum ölçülen konsantrasyonların yükselmesine (139,69 pg/L) yol açmıştır. Bulk örnekleyicisinde biriken yağmur suyunun buharlaşması sonucu oluşan düşük su hacimleri, IKÇÖ ile karşılaştırıldığında daha yüksek konsantrasyonların ölçülmesine sebep olmuştur. Bu çalışmanın yağmur suyu konsantrasyon değeri literatürle uyumlu olup Clinton Drive, ABD'nin endüstriyel bölgesinden daha yüksek (32.09 pg/L) Correa ve diğ. (2006), Bloomington, ABD'nin yarı-kentsel alanından elde edilen değerlerden daha düşük (81.1

pg/L) çıkmıştır (Eitzer ve Hites, 1989). Yağmur suyu konsantrasyonları her ne kadar literatürle uyumlu ölçülmüş olsa da bulk örnekleyicilerinin değerlerinin yukarıda açıklandığı gibi gerçek yağmur konsantrasyonlarını net olarak yansıtamadığı göz önünde bulundurulmuştur. Bu çalışmada, yağmur ile ilgili akı hesaplanması yapılmasının ana nedeni söz konusu farklılıkları ortaya koymak ve gelecekteki araştırmalar için daha kabul edilebilir bir örnekleme yönteminin izlenmesine katkı sağlamaktır.

Çizelge 4.9. Ortalama yağmur suyu konsantrasyonu (pg/L) ile yıkama oranları

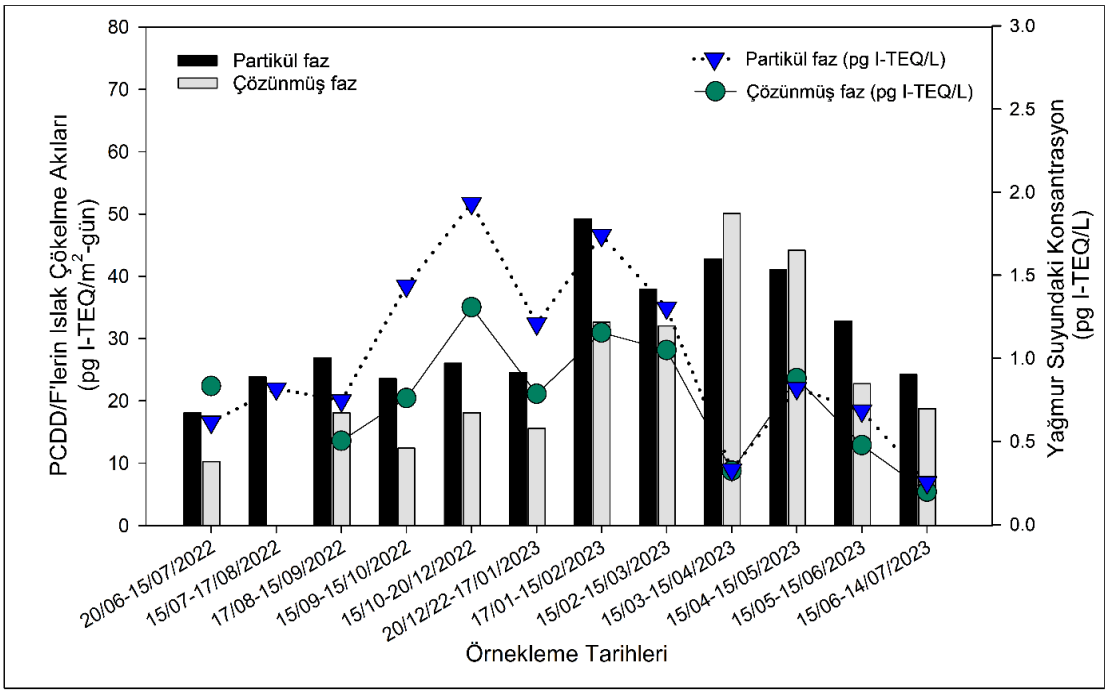
PCDD/F'ler	Partikül faz				Çözünmüş faz			
	$C_{r,p}$ (pg/L)	Std.	W_p	Std.	$C_{r,d}$ (pg/L)	Std.	W_d	Std.
2,3,7,8-TCDF	2.032	0.715	6.47E+05	3.61E+05	1.429	0.414	3.26E+05	2.79E+05
1,2,3,7,8-PeCDF	3.937	1.548	5.81E+05	2.92E+05	2.265	0.757	2.38E+05	1.07E+05
2,3,4,7,8-PeCDF	1.177	0.292	1.41E+05	8.47E+04	0.959	0.330	1.01E+05	3.58E+04
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.398	1.473	2.07E+05	1.28E+05	1.679	0.669	3.52E+05	1.34E+05
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.366	2.384	2.70E+05	2.06E+05	1.411	0.410	1.80E+05	7.01E+04
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3.527	2.778	2.60E+05	1.97E+05	2.077	0.532	3.04E+05	9.44E+04
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.184	0.504	2.19E+05	3.13E+05	0.839	0.036	7.67E+05	3.76E+05
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.190	2.355	5.41E+04	3.26E+04	1.825	1.225	4.33E+05	4.23E+05
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.409	0.789	2.02E+05	2.44E+05	6.066	3.708	1.58E+06	1.02E+06
OCDF	6.369	2.817	1.61E+05	1.49E+05	7.916	2.384	3.71E+06	1.46E+06
2,3,7,8-TCDD	1.665	1.045	5.63E+05	5.56E+05	0.792	0.283	1.80E+05	1.45E+05
1,2,3,7,8-PeCDD	2.315	1.476	2.46E+05	2.08E+05	1.108	0.471	2.20E+05	1.23E+05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.457	1.410	3.10E+05	1.75E+05	1.866	0.297	3.92E+05	1.61E+05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.683	1.930	3.00E+05	2.09E+05	2.604	0.907	4.72E+05	2.95E+05
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3.266	1.665	3.63E+05	3.04E+05	1.875	0.518	3.86E+05	1.97E+05
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6.038	2.594	9.57E+04	6.42E+04	5.268	2.919	1.43E+06	2.33E+05
OCDD	18.832	7.203	1.68E+05	1.64E+05	24.056	7.181	2.16E+06	1.22E+06

Denklem 2.4 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, partikül fazdaki yıkama oranları en düşük (1,2,3,4,6,7,8-HpCDF) $5{,}41\times10^{4}\pm3{,}26\times10^{4}$ ve en yüksek (2,3,7,8-TCDF) $6{,}47\times10^{5}\pm3{,}61\times10^{5}$ olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.9). En düşük yıkama oranına sahip bileşikler atmosferde daha uzun süre kalabilirken, en yüksek yıkama oranına sahip bileşikler daha kısa sürede ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu durum, söz konusu bileşiklerin yerel veya atmosferik taşınımla farklı mesafelere ulaşma potansiyelini etkileyebilir. Çözünmüş fazlarda ise en düşük (2,3,4,7,8-PeCDF) için $1{,}02\times10^{5}\pm3{,}58\times10^{4}$ ve en yüksek OCDF için $3{,}71\times10^{6}\pm1{,}46\times10^{6}$ olarak hesaplanmıştır. Bu bileşiklerin atmosferde daha

uzun süre kalmayıp yağmur veya kar ile görece hızlı ve etkili bir şekilde yağışla çökelebildiğini göstermektedir. Bu durum IKÇÖ'lerde partikül fazında en düşük oran (2,3,4,7,8-PeCDF) için $1{,}82\times10^{4}\pm1{,}07\times10^{4}$ ve en yüksek (OCDF) için $4{,}33\times10^{5}\pm2{,}79\times10^{5}$ belirlenirken, çözünmüş fazlarda ise en düşük oran (2,3,4,7,8-PeCDF) için $8{,}65\times10^{3}\pm6{,}74\times10^{3}$ ve en yüksek oran ise OCDF için $8{,}68\times10^{5}\pm9{,}33\times10^{5}$ olarak tespit edilmiştir. Islak çökelticilerde 7-8 klorlu bileşiklerin yıkanma oranlarının, 4- ve 5- klorlu bileşiklerinkine göre partikül ve çözünmüş fazlarda daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu fark, muhtemelen bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri ve atmosferik parçacıklarla etkileşimleri nedeniyle oluşmaktadır. Benzer bir çalışma, Birgül ve diğ. (2011) tarafından yapılmış ve PAH'lar için çözünmüş fazdaki bu davranışın, oktanol-su dağılım katsayısı (K_{ow}), Henry Kanunu sabiti (H) ve buhar basıncı (P) tarafından etkilendiği belirtilmiştir. Klor sayısı arttıkça, K_{ow} değeri yükselirken, H ve P değerleri düşmektedir. Daha az klorlu PCDD/F'ler, daha yüksek H değerlerine sahip oldukları için, gaz fazında kalmaya daha meyillidir. Bu nedenle 4- ve 5- klorlu türlerin, yıkama oranlarının daha düşüktür; bu durum, düşük klorlu türlerin yağmur damlalarına absorbe olarak uzaklaştırılmalarının daha az etkili olduğunu göstermektedir.

4.4. PCDD/F'lerin Islak Çökelme Akıları

Yağışlı dönemlerde, cihazın yağmur sensörü su damlalarını algılayarak ıslak toplama kapağını aktif hale getirmiştir ve bu kapağın açık kaldığı süre, cihaza entegre edilen zaman kaydedici tarafından kaydedilmiştir. Böylece, ıslak çökelme akıları, cihazın toplama alanının altına konumlandırılmış olan bir filtre tutucu ve reçine kolunun yardımıyla partikül ve çözünmüş fazları ayrı ayrı toplanmıştır. Haziran 2022-Temmuz 2023 tarihleri arasında, BUTAL'da ölçülen ortalama partikül ve çözünmüş fazlarının ıslak çökelme akı değerleri sırasıyla 2031,79±659,86 pg/m^2-gün (31,01±9,24 pg I-TEQ/m^2-gün) ve 396,47±185,88 pg/m^2-gün (25,11±13,04 pg I-TEQ/m^2-gün) olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Aylara göre partikül ve çözünmüş faz ıslak ve kuru çökelme akı değerleri

PCDD/F'lerin ıslak ve kuru çökelme akılarının meşakkatli ölçümü, yüksek maliyetli analizleri ve zorlu prosedürler nedeniyle literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Diğer yandan, bazı araştırmacılar ölçülen dış ortam konsantrasyonu ve Metroloji Genel Müdürlüğü tarafından kaydedilen yağış miktarları gibi verileri kullanaraktan atmosferik ıslak çökelmeyi tahmin etmişlerdir (Lee ve diğ., 2018a; Tian ve diğ., 2021; Zhao ve diğ.,

2018). Yapılan detaylı literatür incelemesi sonucunda, ıslak ve kuru çökelme akılarının karşılaştırılması Çizelge 4.10'de sunulmuştur. Bu değerlerde gözlemlenen farklılıkların ana sebepleri, ilk olarak akı örnekleme metotları ile kullanılan süre, ikinci olarak metrolojik koşullar örneğin sıcak ve rüzgar hızı, üçüncüsü ise bölgesel olarak değişen kirlilik yükünün salınımı olarak sıralanabilir. Otomatik IKÇÖ kullanarak gerçekleştirilen araştırmalarda, partikül+gaz fazları için Chi ve diğ. (2009) tarafından Tayvan'ın Taoyuan şehrinde 690-10100 pg/m^2-gün ve Correa ve diğ. (2006) tarafından ABD'nin Teksas eyaletinde 2873 pg/m^2-gün olarak sunulan çalışmadakinden yüksek değerler rapor edilmiştir. Bunun başlıca sebepleri arasında, 2007 yılında Taoyuan'da yağış sıklığının az olması ve buna bağlı olarak ilk yağmurlarda, su damlacıklarında tutulan PCDD/F'lerin daha yüksek olması ve Clinto Drive bölgesindeki endüstriyel kaynaklı kirliliğinin fazla olması sayılabilir. ABD'nin Bloomington kentinde Eitzer ve Hites, (1989) ile Çin'in Guangzhou şehrinde Ren ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmalarda sunulan ıslak çökelme akı değerleri bu çalışma ile uyumlu bulunurken, Kanada'nın Burlington şehrinin kentsel bölgesinde Backus ve diğ. (2004) tarafından rapor edilen değerler ise bu çalışmadaki değerlerin altında tespit edilmiştir.

Çizelge 4.10. $\sum_{17}$PCDD/F'lerin ıslak çökelme akılarının literatür karşılaştırılması (pg/m^2-gün)

Örnekleme Bölgesi	Ülke	Örnekleme Tarihi	Metot	Islak Çökelme	Kaynak
Yarı Kentsel	Bloomington, ABD	1987	Islak Örnekleyici ve Düz Plaka	1824,11	(Eitzer ve Hites, 1989)
Kentsel	Indianapolis, ABD	1990-1991	Islak Örnekleyici ve Düz Plaka	602,74	(Koester ve Hites, 1992)
Yarı Kentsel	Bloomington, ABD	1990-1991	Islak Örnekleyici ve Düz Plaka	575,34	(Koester ve Hites, 1992)
Kentsel	Burlington, Kanada	2003	Islak Örnekleyici	5,3	(Backus ve diğ., 2004)
Endüstriyel	Clinton Drive, ABD	2003-2004	Islak-Kuru Örnekleyici	2873	(Correa ve diğ., 2006)
Kentsel	Guangzhou, Çin	2004-2005	Sulu Dikdörtgen Kap	2100	(Ren ve diğ., 2007)
Yarı Kentsel	Taoyuan, Tayvan	2007-2008	Islak-Kuru Örnekleyici	690-10100(39,4-228a)	(Chi ve diğ., 2009)
Endüstriyel	Tayvan	*	Hesaplama	224,66	(Chang ve diğ., 2011)
Atık Yakma (A)	Kaohsiung, Tayvan	2009-2010	Hesaplama	81,51 (1,74a)	(Huang ve diğ., 2011)
Atık Yakma (B)	Kaohsiung, Tayvan	2009-2010	Hesaplama	110,02 (1,84a)	(Huang ve diğ., 2011)
Yarı kırsal	Kuzey İtalya	2005-2006	Hesaplama	0,2-3540	(Castro-Jiménez ve diğ., 2012)
Feitsui Rezervuarı	Kuzey, Tayvan	2008-2010	Islak-Kuru Örnekleyici	1200a	(Chi ve diğ., 2012)
Tsengwen Rezervuarı	Merkezi, Tayvan	2008-2010	Islak-Kuru Örnekleyici	230a	(Chi ve diğ., 2012)
Sun Moon rezervuarı	Güney, Tayvan	2008-2010	Islak-Kuru Örnekleyici	350a	(Chi ve diğ., 2012)
Arka Plan	Valsugana, İtalya	2011-2012	Islak-Kuru Örnekleyici	0,467	(Argiriadis ve diğ., 2014)
Kırsal	Hengchun, Tayvan	2013	Hesaplama	0,36b	(Suryani ve diğ., 2015)
Kırsal	Kaohsiung, Tayvan	2015	Hesaplama	1,15b	(Lee ve diğ., 2016)
Kentsel	Guangzhou, Çin	2014	Hesaplama	1,58b	(Zhu ve diğ., 2017a)
Kentsel	Shijiazhuang, Çin	2014	Hesaplama	1,73b	(Zhu ve diğ., 2017b)
Kentsel	Mailiao, Tayvan	2015	Hesaplama	1,37b	(Chen ve diğ., 2017)
Kentsel	Mailiao, Tayvan	2016	Hesaplama	1,77b	(Chen ve diğ., 2017)
Kentsel	Tayvan	2017	Hesaplama	8,77b	(Lee ve diğ., 2018b)
Kentsel	Wuhu, Çin	2015	Hesaplama	4,22b	(Wang ve diğ., 2018)
Kentsel	Bengbu, Çin	2015	Hesaplama	4,18b	(Wang ve diğ., 2018)
Kentsel	Jinan, Çin	2016	Hesaplama	3,53b	(Zhao ve diğ., 2018)
Kentsel	Pekin, Çin	2018-2020	Hesaplama	1,09b	(Tian ve diğ., 2021)
Kentsel	Bursa, Türkiye	2022-2023	Islak-Kuru Örnekleyici	1150-3345(18,2-49a)	Bu Çalışma

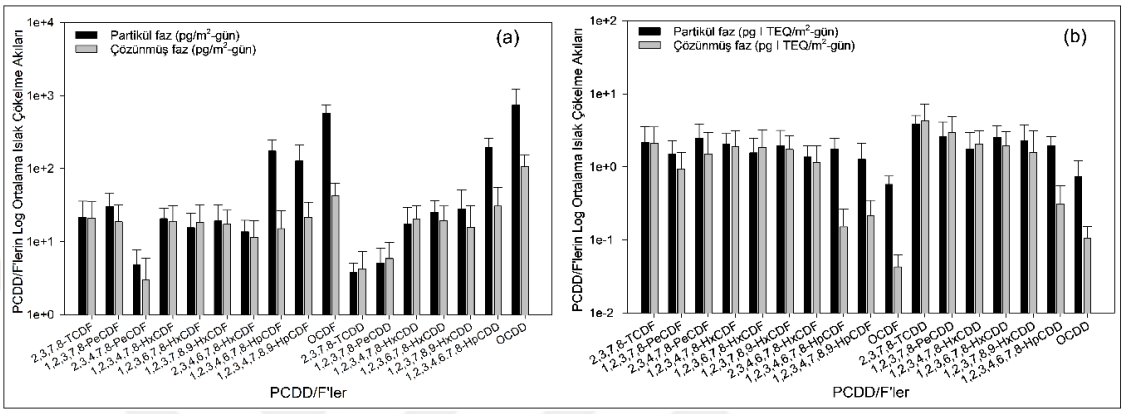
a: I-TEQ; b: WHO TEQ

Backus ve diğ. (2004) otomatik olmayan paslanmaz çelikten yapılmış yağmur toplayıcı kullanarak aylık olarak örnekleme yapmışlardır. Böylece ıslak çökelme akı değerlerini yağış süresine göre değil, örnekleme süresine göre hesaplamıştır. Bu hesaplama yöntemi, geniş zaman dilimlerinin kullanılmasına ve sonuç olarak ıslak çökelme değerlerinin düşük çıkmasına neden olmuştur. Eğer bu çalışmada, yağmurun yağdığı süre yerine örnekleme süresi (30 gün) esas alınsaydı, partikül fazlı ıslak çökelme akısı 16-320 pg/m²-gün aralığında değişecekti, ki bu da gerçek ıslak çökelme değerinden yaklaşık 36 kat daha düşük bir değere işaret etmektedir.

4.4.1. Islak çökelme akıların zamana bağlı değişimi

Aylık olarak incelendiğinde, partikül fazı için Mart ayında ölçülen en yüksek ıslak çökelme değeri 3345,13 pg/m^2-gün olurken, I-TEQ cinsinden en yüksek değer Şubat ayında 49,33 pg I-TEQ/m^2-gün olarak belirlenmiştir. En düşük ıslak çökelme değeri ise Haziran 2022'de 1150,59 pg/m^2-gün (18,24 pg I-TEQ/m^2-gün) olarak hesaplanmıştır. Çözünmüş faz için kaydedilen en yüksek ve en düşük ıslak çökelme değerleri, sırasıyla Nisan ve Haziran 2022 tarihlerinde 767,03 pg/m^2-gün (50,18 pg I-TEQ/m^2-gün) ve 193,91 pg/m^2-gün (10,41 pg I-TEQ/m^2-gün) olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.19). Soğuk dönemlerde hava kirliliği seviyelerinin artmasının temel nedenleri arasında; yaz aylarına kıyasla araçların motorlarında daha sık rastlanan yanma eksiklikleri, ısınma için endüstriyel ve evsel alanlarda kullanılan yakıtların artması, düşük ısılarda OH radikallerinin foto kimyasal bozunumunun düşmesi, kış sezonunda karışım yüksekliğin düşük olmasıdır (Birgül ve diğ., 2017; Caliskan ve diğ., 2024; Cindoruk ve diğ., 2020; Eker Sanli ve Taşdemir, 2023; Gülegen ve diğ., 2024). En yüksek ıslak çökelme değerleri, OCDD türünde partikül ve çözünmüş fazlar için sırasıyla 744,16±463,73 pg/m^2-gün ve 107,4±45,07 pg/m^2-gün olarak belirlenmiştir. Buna karşı, en düşük ıslak çökelme değeri 2,3,4,7,8-PeCDF türünde partikül ve çözünmüş fazlar için sırasıyla 4,97±2,81 pg/m^2-gün ve 3,04±2,91 pg/m^2-gün olarak ölçülmüştür. I-TEQ cinsinden yapılan değerlendirmelerde, en yüksek değerleri 2,3,7,8-TCDD türü partikül ve çözünmüş fazlar için sırasıyla 3,88±1,17 pg I-TEQ/m^2-gün ve 4,31±2,96 pg I-TEQ/m^2-gün olarak saptanmıştır. En düşük değerler ise OCDF türünün partikül ve çözünmüş fazları için sırasıyla 0,58±0,16 pg I-TEQ/m^2-gün ve 0,04±0,01 pg I-TEQ/m^2-gün olarak belirlenmiştir (Şekil 4.20). Benzer şekilde, daha önce yapılan çalışmalarda 7-8 klorlu

türlerin, 4-5 klorlu türlere göre ıslak çökelme akıları partikül ve çözünmüş fazlarında daha yüksek çıkmıştır (Chen ve diğ., 2017; Suryani ve diğ., 2015; Wang ve diğ., 2018). Bu durumun 7-8 klorlu türlerin diğer türlere kıyasla daha fazla kaynaklara sahip olmasından, foto kimyasal reaksiyona daha dirençli olmalarından ve böylece atmosferde daha uzun süre kalabilir olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 4.20. Ortalama partikül ve çözünmüş faz ıslak çökelme akı değerleri

Korelasyon analizi kullanılarak, meteorolojik veriler (rüzgar hızı, sıcaklık ve bağıl nem) ile ıslak çökelme arasındaki ilişki incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, ıslak çökelme ile sıcaklık ve rüzgar hızı arasında sırasıyla ($r=0,78$; $p<0,001$) ve ($r=0,74$; $p<0,01$) değerleriyle güçlü ve anlamlı bir ilişki bulunduğu, ancak ıslak çökelme ile bağıl nem arasında ($p>0,1$) anlamlı bir ilişkinin olmadığı görülmüştür. Çizelge 4.11'de belirtildiği üzere, hesaplama yöntemiyle tahmin edilen ıslak çökelme akı değerlerinin ölçümü yapılan akılara kıyasla daha düşük olmasının ana nedenlerinden biri, rüzgar hızları ile sıcaklık gibi meteorolojik parametrelerin etkisidir. Bu parametreler, ölçümlerin yapıldığı ortamlarda PCDD/F'lerin Brownian hareketi, difüzyon, yer çekimi etkisi, absorpsiyon ve adsorpsiyon gibi faktörler göz önüne alınarak, gerçek ıslak çökelme değerinin elde edilmesine katkıda bulunmaktadır (Askin Birgül ve diğ., 2011).

Çizelge 4.11. $\sum_{17}$PCDD/F'lerin ıslak çökelme akılarının tür bazından partikül ve çözünmüş fazlarının karşılaştırılması

PCDD/F	(Eitzer ve Hites, 1989)[a]		(Correa ve diğ., 2006)[a]	(Wu ve diğ., 2009)[b]		(Lin ve diğ., 2010)[b]		(Chang ve diğ., 2011)[b]		(Huang ve diğ., 2011)[b]		(Castro-Jiménez ve diğ., 2012)[b]	(Bu Çalışma)[a]	
	Çöz.	**Part.**	**Çöz.+Part.**	**Çöz.**	**Part.**	**Çöz.**	**Part.**	**Çöz.**	**Part.**	**Çöz.**	**Part.**	**Çöz.+Part.**	**Çözünmüş**	**Partikül**
2,3,7,8-TCDF	15,62	18,90	9	0,7	0,9	0,2	0,6	0,2	0,1	0,4	0,1	4,6	21,39±13,64	21,59±13,90
1,2,3,7,8-PeCDF	7,67	71,23	6	1,4	2,6	0,6	2,4	0,5	0,5	1,2	0,4	4,6	19,06±12,53	30,49±15,05
2,3,4,7,8-PeCDF	7,67	71,23	6	1,9	5	0,8	4,4	0,7	0,9	1,4	0,7	9,8	3,04±2,91	4,97±2,81
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3,56	84,93	12	0,4	10,4	0,1	9,2	0,2	2,9	0,5	2,4	8,1	19,35±11,62	20,98±7,49
1,2,3,6,7,8-HxCDF	3,56	84,93	8	0,3	9,4	0,1	8,6	0,2	2,7	0,3	1,9	7,6	18,65±13,20	15,76±8,81
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,56	84,93	7	0,1<	1,9	0,1<	0,6	0,1<	0,3	0,1<	0,3	10,6	17,54±9,30	19,59±11,95
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3,56	84,93	3	0,3	11,2	0,1	10,1	0,1	3,2	0,3	2,1	3	11,67±7,63	13,83±5,77
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3,56	84,93	26	0,4	44,4	0,1	36,7	0,3	25,6	0,5	12,9	29,5	15,35±11,30	176,3±70,53
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	6,58	60,27	4	0,1<	8,6	0,1<	7	0,1<	4,1	0,1<	2,3	4,1	21,74±13,13	128,3±84,3
OCDF	1,92	22,47	96	0,8	51	0,3	37,3	1,3	58,4	0,5	14,3	23,8	43,46±19,10	582,5±164,3
2,3,7,8-TCDD	0,82	0,55	2	0,1<	0,2	0,1<	0,1	0,1<	0,1<	0,1<	0,2	0,4	4,31±2,96	3,88±1,17
1,2,3,7,8-PeCDD	1,1	9,59	4	0,6	1	0,2	1	0,2	0,2	0,5	0,2	2,3	5,98±3,74	5,20±3,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4,38	101,37	9	0,1<	1,8	0,1<	2,2	0,1<	0,5	0,1<	0,5	2,6	20,67±10,51	17,89±11,76
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4,38	101,37	14	0,1<	4,3	0,1<	5	0,1<	1	0,1<	0,8	6,5	19,77±10,81	25,53±11,07
1,2,3,7,8,9-HxCDD	4,38	101,37	9	0,1<	3,6	0,1<	4	0,1<	0,8	0,1<	0,6	5,1	15,91±15,40	28,27±22,66
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	63,01	320,55	329	0,2	36,4	0,1	63,3	0,1	15,2	0,2	9,2	60,9	31,17±23,59	198,1±61,2
OCDD	147,95	520,55	2329	0,2	127,4	0,1	200,3	0,2	104,1	0,3	44,3	169,8	107,40±45,07	744,2±463,7
Toplam PCDD/F	283,29	1824,1	2873	7,24	31,,99	2,82	392,66	4,04	220,53	6,21	93,12	353,27	396,5±23,69	2037±215,1

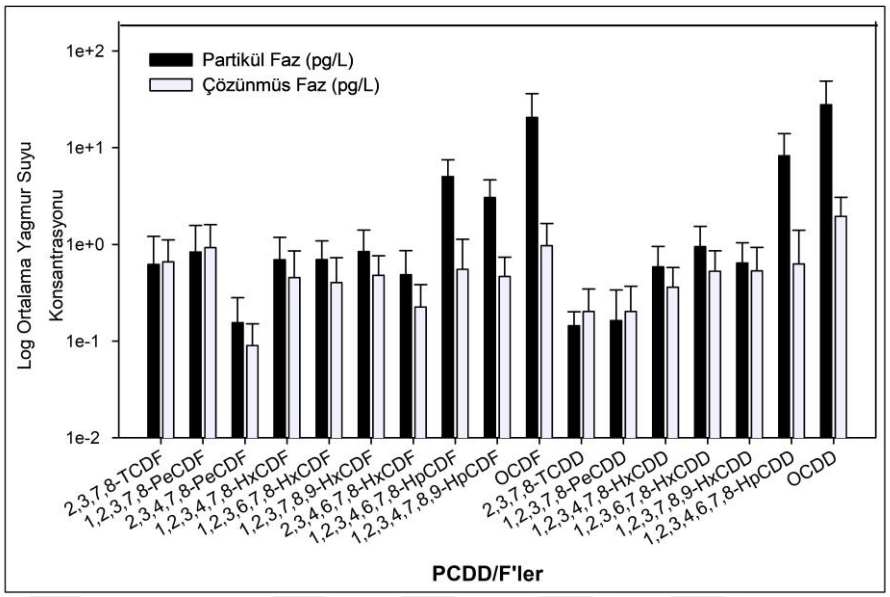
Ölçülen[a]; Tahmin edilen[b]

4.4.2. PCDD/F'lerin yağmur suyundaki konsantrasyonları

Yağmurlu dönemlerde, otomatik ıslak-kuru çökelme cihazının toplama alanın alt bölümünde yerleştirilen filtre tutucu ve reçine kolonundan geçen yağmur suyu, bir bidonda biriktirilmiştir. Filtre ve XAD-2 reçinede tutulan PCDD/F'lerin kütleleri toplanan bidon suyunun hacmine bölünerek, partikül ve çözünmüş fazları için yağmur suyundaki konsantrasyonlar hesaplanmıştır.

Yağmur suyundaki aylık ortalama PCDD/F konsantrasyonu partikül ve çözünmüş fazları için sırasıyla 68,52±44,25 pg/L (0,98±0,49 pg I-TEQ/L) ve 12,44±5,73 pg/L (0,75±0,35pg I-TEQ/L) olarak ölçülmüştür (Şekil 4.19). Literatürde yağmur suyunun konsantrasyonun ölçümü ile ilgili çalışmasayısı sınırlıdır. BUTAL'da tespit edilen PCDD/F konsantrasyonları Çin'in kentsel bölgeleri olan Nanjing ve Harbin (Zhu ve diğ., 2017a, 2017b) ile (1,7 ve 2,28 pg WHO-TEQ/L) uyumlu olup, Burlington, Kanada'nın kentsel alanından ve Clinton Drive, ABD'nin endüstri bölgesinden (Backus ve diğ., 2004; Correa ve diğ., 2006) sırasıyla (46,27 pg/L ve 32,09 pg/L) den yüksek, Bloomington, ABD'nin yarı kentsel bölgesinden (Eitzer ve Hites, 1989) (81,1 pg/L) düşük çıkmıştır.

Şekil 4.21'te atmosferik ve yağmur suyundaki PCDD/F'ler karşılaştırıldığında, yağmur suyunun 7-8 klorlu türleri daha etkili şekilde absorbe ettiği gözlemlenmiştir. Bu OCDD türü için partikül ve çözünmüş fazlarında sırasıyla 26,66±22pg/L ve 3,62± pg/L olarak baskın olmuştur. Aynı şekilde 2,3,4,7,8-PeCDF türü partikül ve çözünmüş fazlarında sırasıyla 0,143±0,06 pg/L ve 0,08±0,06 pg/L olarak en düşük tür olarak yağmur suyunda ölçülmüştür.



Şekil 4.21. $\sum_{17}$ PCDD/F türlerinin atmosferik ve yağmur suyundaki konsantrasyonları

4.4.3. Partikül ve çözünmüş fazlarındaki yıkanma oranları

Yağışlar, PCDD/F gibi kirleticileri atmosferden arındırmada önemli bir role sahiptirler. Yıkama oranı, yağmurla havadaki kirleticilerin giderilebileceğini gösterir ve yağış sırasında toplanan yağmur suyundaki kirlilik seviyesinin atmosferdeki kirlilik seviyesine oranıyla ifade edilir. Bu oran, kirleticilerin yağmur aracılığıyla temizlenme oranını gösterir. BUTAL'de 2022-2023 döneminde gerçekleştirilen çalışmada, yağmur suyundaki PCDD/F'lerin toplamasında kullanılan otomatik IKÇÖ sonuçları ($C_{r,p}$ ve $C_{r,d}$) ve atmosferik PCDD/F'lerin toplanmasında kullanılan YHHÖ sonuçları ($C_{a,p}$ ve $C_{a,g}$) , kullanılarak partikül faz yıkama oranları (W_p) ve çözünmüş faz yıkama oranları (W_d) hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalar neticesinde, partikül ve çözünmüş fazlar için ortalama yıkama oranları sırasıyla $1{,}13\times10^5 \pm 8{,}13\times10^4$ ve $2{,}14\times10^5 \pm 1{,}95\times10^5$ olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.12). Literatür taraması sonucunda, yağmur suyundaki PCDD/F konsantrasyonlarını ölçümleyerek yıkama oranlarını belirleyen araştırmaların sayısının oldukça kısıtlı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, bu bulgular Tayvan'da Chi ve diğ., (2012, 2009) tarafından otomatik ıslak kuru çökelme örnekleyici kullanarak belirlen PCDD/F'lerin yıkama oranlarına ($6{,}5\times10^4$ ile $1{,}4\times10^5$) uyum sağlamıştır.

Partikül fazı için en düşük ve en yüksek yıkama oranı 2,3,4,7,8-PeCDF ve OCDF türlerinde sırasıyla $1{,}44\times10^{4}$ ve $3{,}76\times10^{5}$ olarak belirlenirken, çözünmüş fazları için bu türlerde en düşük ve en yüksek yıkama oranları sırasıyla $8{,}41\times10^{3}$ ve $8{,}75\times10^{5}$ olarak tespit edilmiştir. Çizelge 4.12'te görüldüğü gibi bu değerler ABD'nin, Clinton Drive endüstri bölgesinde yapılan çalışmasındaki değerlerin üstünde ve Bloomington'ın yarı kentsel bölgesindeki değerlerin ise altında yer almıştır. Bu farkın ABD ve Bursa arasındaki farklı atmosferik koşullardan, PCDD/F'lerin atmosferik partikül boyut dağılımından, ilgili oluşum kaynaklarından, yağış yoğunluğundan ve ortam sıcaklığı gibi metrolojik koşullardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.12. Farklı bölgelerde partikül ve çözünmüş fazlardaki PCDD/F'lerin yağmur suyu konsantrasyonları (pg/L) ve yıkama oranları (1×10^4)

PCDD/F	(Eitzer ve Hites, 1989)[a]				(Koester ve Hites, 1992)[b]	(Backus ve diğ., 2004)[c]	(McLachlan ve Sellström, 2009)[d]	(Correa ve diğ., 2006)[e]			Bu Çalışma[f]			
	$C_{r,d}$	$C_{r,p}$	W_d	W_p	$W_{t(p+d)}$	$C_{r,p}$	$W_{t(p+d)}$	$C_{r(p+d)}$	W_d	W_p	$C_{r,d}$	$C_{r,p}$	W_d	W_p
2,3,7,8-TCDF	4,5	1,2	1,6	55	3,3	1,75	33,7	0,10	0,09	11,88	0,58±0,25	0,63±0,50	11,12±4,74	13,87±11,9
1,2,3,7,8-PeCDF	1,3	1,5	0,93	18	1,8	1,60	29,9	0,07	0,13	2,63	0,52±0,27	0,96±0,69	5,74±2,54	13,84±11,1
2,3,4,7,8-PeCDF	1,3	1,5	0,93	18	1,8	1,60	28,2	0,06	0,09	1,67	0,08±0,06	0,14±0,06	0,84±0,49	1,44±0,73
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,3	1	0,86	10	1,5	1,93	25,5	0,14	0,13	2,06	0,57±0,29	0,71±0,48	9,14±7,21	6,48±3,82
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,3	1	0,86	10	1,5	1,93	23,1	0,09	0,13	1,66	0,65±0,48	0,52±0,40	8,65±5,74	7,54±7,27
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,3	1	0,86	10	1,5	1,93	*	0,08	0,25	0,87	0,65±0,46	0,69±0,59	16,52±9,18	6,51±4,79
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,3	1	0,86	10	1,5	1,93	21	0,03	0,14	0,68	0,34±0,22	0,49±0,37	33,50±22,7	11,51±7,62
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,3	2,1	5,8	30	3,2	1,93	19,4	0,30	0,17	0,95	0,42±0,26	5,09±2,41	10,23±8,31	10,25±6,31
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,3	2,1	5,8	30	3,2	1,73	*	0,04	0,24	0,65	0,63±0,37	3,09±1,57	24,07±14,4	26,27±10,9
OCDF	0,3	0,3	21	12	4,1	0,98	18,2	1,08	0,31	2,24	1,49±0,89	20,69±15,6	87,54±72,7	37,56±24,8
2,3,7,8-TCDD	0,1	0,2	21	12	4,1	0,32	*	0,02	0,15	7,32	0,13±0,09	0,13±0,06	2,11±0,85	4,06±2,32
1,2,3,7,8-PeCDD	0,2	0,2	0,63	18	3	0,88	26,5	0,05	0,16	1,55	0,17±0,08	0,16±0,11	2,33±1,16	1,87±1,69
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,2	0,2	0,56	12	2,6	3,03	28,1	0,10	0,17	1,43	0,65±0,40	0,51±0,31	14,25±8,2	5,57±4,06
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,2	1,4	0,56	12	2,6	3,03	21,4	0,15	0,17	1,38	0,63±0,34	0,70±0,26	10,43±6,4	6,16±2,56
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,2	1,4	27	59	9,1	3,03	23,9	0,10	0,29	1,02	0,38±0,24	0,77±0,51	7,29±5,4	6,14±5,44
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,6	22	27	59	9,1	5,80	19,8	3,68	0,29	1,67	0,93±0,53	6,77±5,18	52,49±34,8	11,11±6,02
OCDD	11	43	270	72	15	12,83	21,7	26,02	0,47	3,17	3,62±1,99	26,66±22,0	67,26±66,2	21,64±11,8
Toplam PCDD/F	22,7	81,1				46,27		32,09			12,44±0,8	68,70±7,7		
Maksimum	11	43	270	72	15	12,83	33,7	26,02	0,47	11,88	3,62±1,99	26,66±22	87,54±72,7	37,56±24,8
Minimum	0,1	0,2	0,56	10	1,5	0,32	18,2	0,02	0,09	0,65	0,08±0,06	0,13±0,06	0,84±0,49	1,44±0,73

a: 1987 yılında Bloomington, ABD'nin yarı kentsel bölgesinde ıslak toplama örnekleyicisi ile partikül ve gaz fazlı PCDD/F'ler ayrı, ayrı rapor edilmiştir (Eitzer ve Hites, 1989).
b 1990-1991 yıllarında ABD'nin kentsel ve yarı kentsel (Indianapolis ve Bloomington) bölgelerinde partikül+gaz faz PCDD/F'ler ıslak örnekleyicisi ile toplanmıştır (Koester ve Hites, 1992).
c: 2003 yılında Kanada'nın (Burlington) bölgesinden ıslak örnekleyicisi ile partikül fazlı PCDD/F'ler rapor edlmiştir (Backus ve diğ., 2004).
d: 2006-2007 yılları arasında İsveç'in, Stockholm kentinde bir arka plan çalışmasında bulk örnekleyicisi ile partikül+gaz faz PCDD/F'ler rapor edilmiştir (McLachlan ve Sellström, 2009).
e: 2003-2004 yılları arasında Clinton Drive, ABD'nin endüstri bölgesinde otomatik ıslak-kuru örnekleyicisi ile partikül ve gaz faz PCDD/F'ler ayrı ayrı rapor edilmiştir (Correa ve diğ., 2006).
f: 2022-2023 yılları arasında Bursa, Türkiye'nin trafik+kentsel bölgesinde otomatik ıslak-kuru örnekleyicisi ile partikül ve gaz fazlı PCDD/F'ler rapor edilmiştir.
a, b, c: veriler homolog olarak raporlanmıştır.
$C_{r,d}$ ve $C_{r,p}$: çözünmüş ve partikül fazlı yağmur suyu konsantrasyonu (pg/L); W_d ve W_p: sırasıyla çözünmüş ve partikül fazlı yağmur yıkama oranları

Partikül ve çözünmüş fazlarda 7-8 klorlu türlerin yıkama oranlarının 4-5 klorlu türlere kıyasla daha yüksek olarak belirlenmiştir. Bu durum, bileşiklerin fizikokimyasal özelliklerine ve atmosferde bulunan çeşitli partiküllerle etkileşimlerine atfedilebilir. Benzer bir çalışmada Birgül ve diğ. (2011) PAH'ların çözünmüş fazlarında davranışlarınınoktanol-su dağılım katsayısına (K_{ow}), Henry (H) ve buhar basıncı (P) değerleriyle ilişkili bağlı olduğunu belirtmiştir. PCDD/F'lerin klor sayısı arttıkça, K_{ow} artmakta ve H ile P değerleri ise azalmaktadır. Düşük klorlu PCDD/F'ler, daha yüksek H değerleri nedeniyle, gaz fazında kalmayı tercih eder. Bu, 4-5 klorlu türlerin daha düşük yıkama oranlarına sahip olmasını ve bu türlerin yağmur damlalarına çözünmesinin etkili bir temizleme yöntemi olmadığını göstermektedir

4.5. PCDD/F'lerin Kütle Transfer Katsayısının Modellenmesi

PCDD/F'lerin kütle transfer katsayısının modellenmesi, çok aşamalı bir süreçle aşağıdaki alt başlıklarla ele alınmıştır. Whitman, (1923) tarafından önerilen iki-film teorisi kullanılarak, hava fazı kütle transfer katsayısı ($k_{g(H2O)}$) ve su fazı kütle transfer katsayısı ($k_{w(O2)}$) ayrı ayrı modellenmiştir. Bu temel katsayılar elde edildikten sonra, geliştirilen korelasyon denklemleri aracılığıyla PCDD/F'lere özgü hava ($k_{g(PCDD/F)}$) ve su ($k_{w(PCDD/F)}$) fazı katsayıları hesaplanmıştır. Son olarak bu bireysel katsayılar birleştirilerek genel gaz fazı kütle transfer katsayısı ($K_{g(PCDD/F)}$) belirlenmiş ve zamana bağlı değişimi incelenmiştir.

4.5.1. Hava fazı kütle transfer katsayısının [$k_{g(H2O)}$] modellenmesi

Bu çalışmada, $k_{g\ (PCDD/F'ler)}$ hesaplamak için, SYÖ ile buharlaşma akısını ölçerek hava tarafı su buharı için kütle transfer katsayısı ($k_{g(H2O)}$) denklem 2.7'ten yararlanılarak belirlenmiştir. Yapılan araştırmada SYÖ'den buharlaşan su miktarı, her çalışmanın başlangıcında ve sonunda su hacmi ölçülmüş olup, elde edilen farkın, cihazın çalıştırılma süresi ve alanına bölünerek $F_{(H2O)}$ buharlaşan su akısı elde edilmiştir. En yüksek su buharlaşması Temmuz ayında 6,2 Litre ve en düşük ise Aralık ve Şubat aylarında 1,4 Litre olarak kaydedilmiştir (Çizelge 4.13). Yapılan hesaplamaların sonucuna göre aylık ortalama $k_{g(H2O)}$ değeri 1,33±0,58 cm/s olarak tespit edilmiştir. En yüksek $k_{g(H2O)}$ değeri

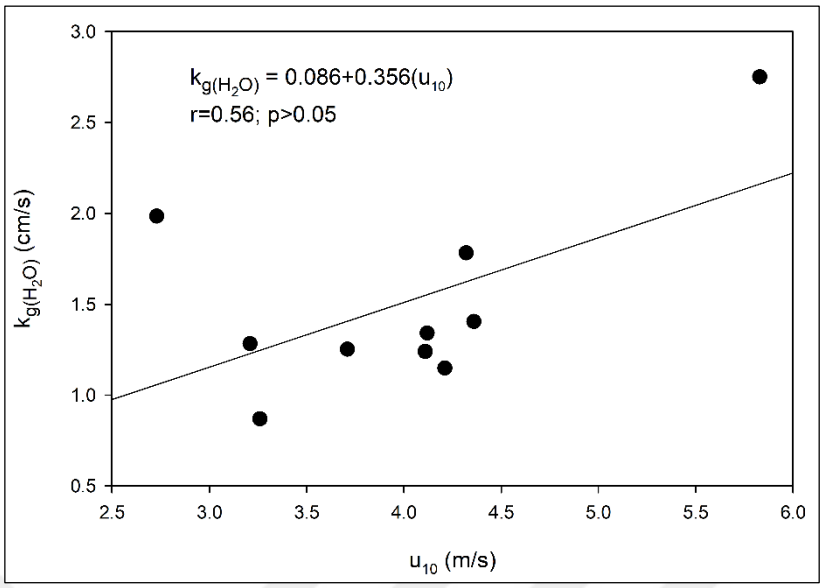
Ocak'ta 2,75 cm/s olurken, en düşük ise Eylül ayında 0,54 cm/s olarak hesaplanmıştır. Aylar arasındaki bu farklılıklar hedef ayların bağıl nem oranlarına göre değişmiştir. Ancak, rüzgar hızı ve sıcaklık değerleri de önemli bileşenlerdir. Denklem 2.7'de görüldüğü üzere bağıl nem denklemin bölme tarafında yer almaktadır. Bağıl nem Ocak ve Eylül aylarında ise en yüksek ve en düşük değerlere ulaşıp k_g değerlerinde farklılıklar oluşturmuştur (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13. Buharlaşma deneylerinin periyodu ve meteorolojik verileri

Buharlaşma Deneylerinin Tarihleri	Deney Süresi (dk)	Buharlaşan Su Miktarı (L)	Hava Sıcaklığı (°C)	Su Sıcaklığı (°C)	Rüzgâr Hızı@10 m (m/s)	Rüzgâr Yönü	Bağıl Nem (%)	Basınç (mbar)
24-26/06/2022	2237	5,1	26,26	26,26	3,21	KD	0,58	1013,03
19-21/07/2022	2901	6,2	24,26	24,69	4,36	KD	0,56	1015,67
28-29/08/2022	1575	4,0	28,04	28,68	4,11	D	0,56	1013,07
15-17/09/2022	2995	3,0	22,15	22,15	4,29	G	0,45	1011,82
21-23/10/2022	2970	2,5	14,55	13,99	4,09	KD	0,50	1023,76
02-04/11/2022	3000	2,7	15,58	15,17	3,26	GGD	0,55	1019,34
20-22/12/2022	2850	1,4	8,42	6,89	4,21	GGD	0,72	1022,89
16-18/01/2023	2873	3,7	13,16	14,25	5,83	GGD	0,77	1011,67
16-18/02/2023	2880	1,4	3,88	7,98	3,71	GGB	0,66	1018,73
13-15/03/2023	2880	1,5	7,99	9,15	4,12	KKD	0,74	1015,07
13-15/04/2023	2830	2,4	15,61	17,71	4,96	G	0,62	1011,04
08-10/05/2023	2742	2,2	12,59	16,16	4,32	KD	0,77	1017,67
13-15/06/2023	2778	3,8	18,64	21,36	2,73	KKD	0,75	1013,42

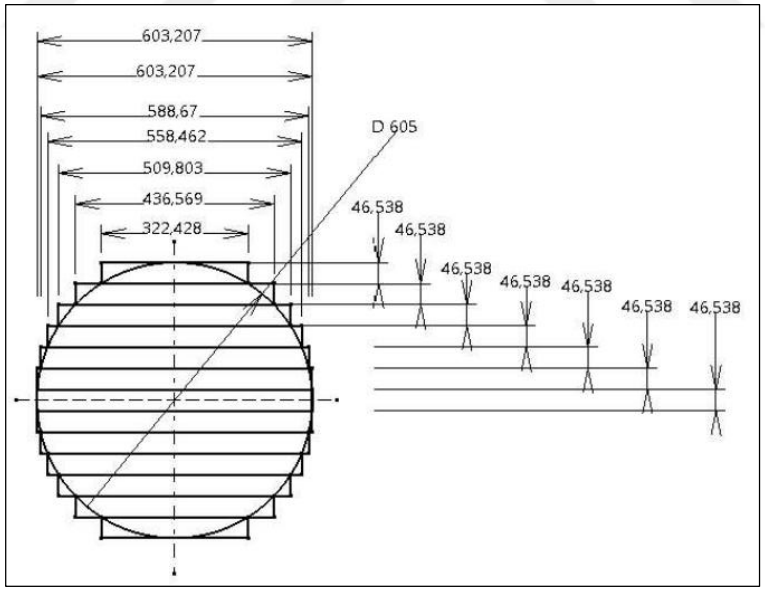
Denklem 2.7'yi kullanarak belirlenen $k_{g(H2O)}$ değerleri ile aynı tarihlerde kaydedilen 10 metre yükseklikteki rüzgar hızları arasında korelasyon analizi yapılmıştır (Şekil 4.22). Yapılan hesaplamaların sonucunda aşağıdaki denklem elde edilmiştir:

$$k_{g(H2O)} = 0{,}086+0{,}356(u_{10}) \quad (R^2=0{,}32;\ p>0{,}05) \qquad (4.1)$$



Şekil 4.22. Buharlaşma akısının u_{10} ile ilişkisi

Ayrıca, $k_{g(H2O)}$ değerleri Thibodeaux, (1979) modeli kullanarak ta belirlenmiştir. SYÖ dairesel yüzeye sahip olduğu için, denklem 2.8 ve 2.9'deki L değerleri Şekil 4.23'te gösterildiği gibi 13 dikdörtgene tüm alanı en iyi temsil edilecek şekilde bölünmüştür.



Şekil 4.23. SYÖ'nün yüzey alanın bölümlendirilmesi (mm)

Hesaplamalarda kolaylık sağlamak adına, bu dikdörtgenlerin 6'sı çarpı 2 ve bir ise dairenin yaklaşık çapını ifade ettiği için çarpı 1 yapılarak, toplam 7 yüzey alana

indirilmiştir. Elde edilen 7 yüzey alan, ayrı ayrı denklem 2.8 ve 2.9'i kullanarak $k_{g(H2O)}$ değerleri belirlenmiştir. Elde edilen 7 farklı $k_{g(H2O)}$ 'nin ağırlıklı ortalamaları alınarak hedef ay için tek $k_{g(H2O)}$ değeri tespit edilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.13'de sunulan 10 metredeki rüzgar hızlarının arasında yapılan korelasyon analizi sonucuna göre denklem 4.2 elde edilmiştir:

$$k_{g(H2O)} = 0{,}263+0{,}402(u_{10}) \quad (R^2=0{,}98;\ p<0{,}001) \qquad (4.2)$$

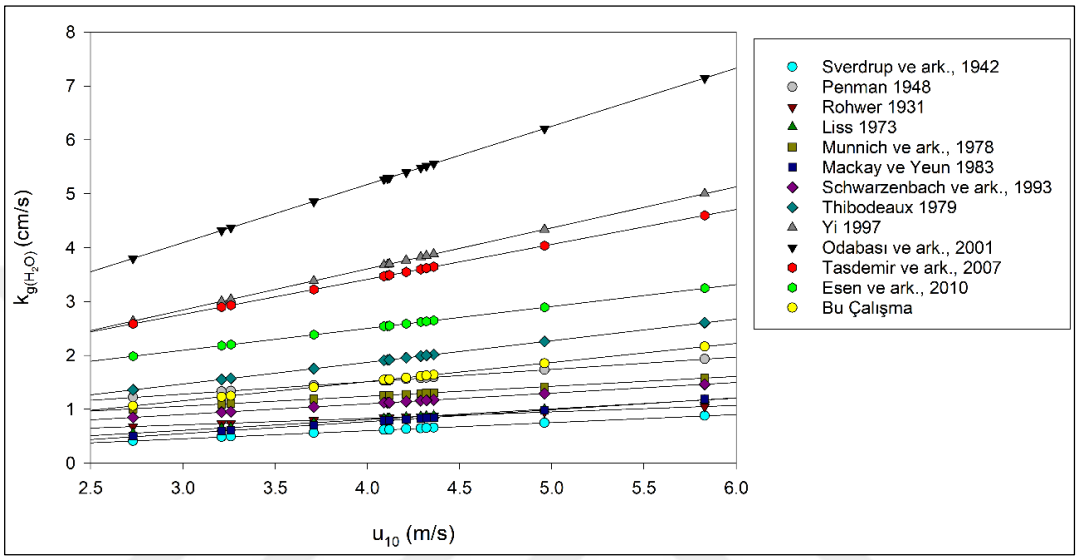
Thibodeaux modeli daha yüksek korelasyon değeri vermiştir. Bunda Thibodeaux modelindeki değişken sayısının fazlalığı ve uygunluğu etkilidir. $k_{g(H2O)}$ ile ilgili daha önce yapılan araştırmaların u_{10}'a karşı türettikleri modeller Çizelge 4.14'te listelenmiştir.

Çizelge 4.14. Hava fazı ($k_{g(H2O)}$) ve su fazı ($k_{w(O2)}$) bireysel kütle transfer katsayılarını veren modeller

Kaynak	**Modeller ($k_{g(H2O)}$)**	**Kaynak**	**Modeller ($k_{w(O2)}$)**
(Sverdrup ve diğ., 1942)	$k_g=0,15(u_{10})$	(Mackay ve Yeun, 1983)	$k_w=1\times10^{-4}+1,75\times10^{-4}(6,1+0,63u_{10})^{0,5}\ u_{10}$
(Penman, 1948)	$k_g=0,59+0,23(u_{10})$	(Odabasi ve diğ., 2001)	$k_w=1,62\times10^{-3}+2,23\times10^{-4}\ (u_{10})+1,66\times10^{-4}(u_{10})^2$
(Rohwer, 1931)	$k_g=0,35+0,12(u_{10})$	(Schwarzenbach, 2003)	$K_w=4\times10^{-4}+4\times10^{-5}(u_{10})^2$
(Liss, 1973)	$k_g=0,005+0,2(u_{10})$	(Esen ve diğ., 2010)	$k_w=0,7\times10^{-3}+6,7\times10^{-3}(u_{10})+9,47\times10^{-2}\ (u_{10})^2$
(Münnich ve diğ., 1978)	$k_g=0,5+0,185(u_{10})$	Bu çalışma_Akı	$k_w=9,72\times10^{-4}\ -7,61\times10^{-4}\ (u_{10})+2,88\times10^{-4}\ (u_{10})^2$
(Mackay ve Yeun, 1983)	$k_g=0,065(6,1+0,63(u_{10})^{0,5}\ (u_{10})$	Bu çalışma_Absorpsiyon	$k_w=0,003-0,002(u_{10})+4,61\times10^{-4}(u_{10})^2$
(Schwarzenbach, 2003)	$k_g=0,2(u_{10})+0,3$		
(Thibodeaux, 1979)	$k_g=0,263+0,402(u_{10})$		
(Yi ve diğ., 1997)	k_g =Thibodeaux/0,54		
(Odabasi ve diğ., 2001)	$k_g=0,85+1,08(u_{10})$		
(Taşdemir ve diğ., 2007)	$k_g=0,815+0,649(u_{10})$		
(Esen ve diğ., 2010)	$k_g=0,8745+0,4066(u_{10})$		
Bu çalışma	$k_g=0,086+0,356(u_{10})$		

u_{10} değerleri (m/s) birimindedir.

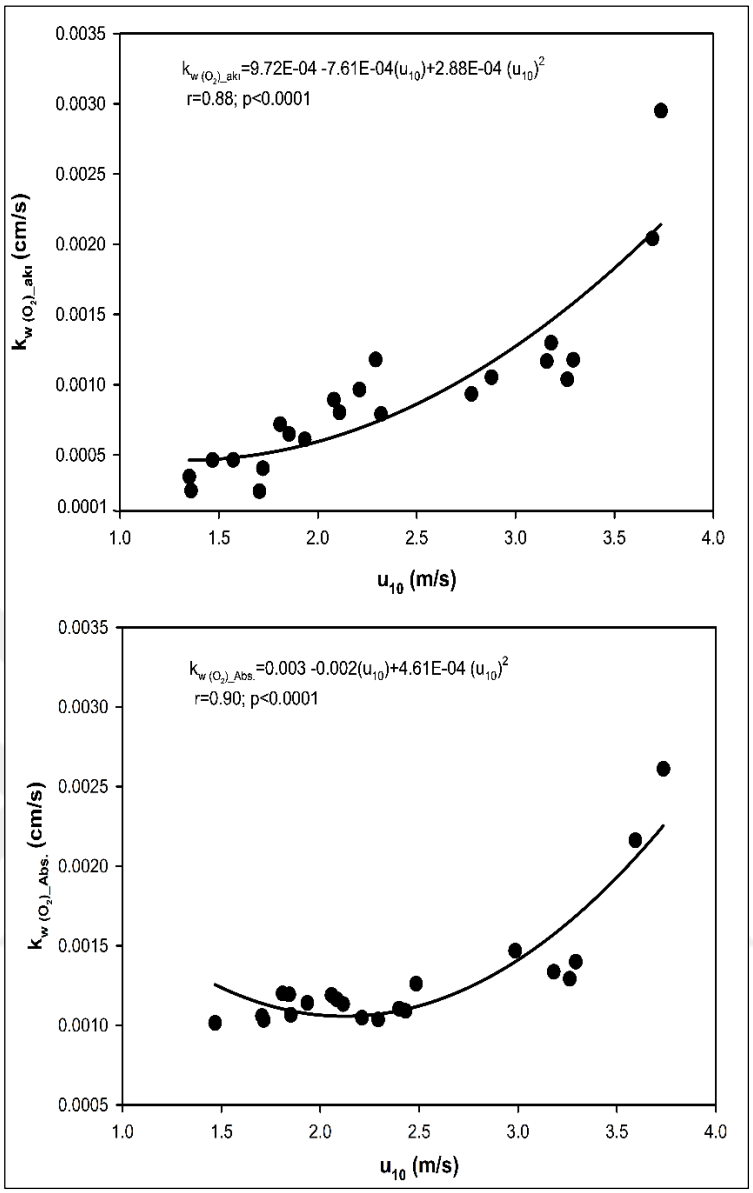
İlgili modeller ve bu çalışmada türetilen modeli (denklem 4.1) kullanarak $k_{g(H2O)}$ değerleri u_{10}'a karşı Şekil 4.24'te çizilmiştir. Görüldüğü üzere SYÖ kullanılarak belirlenen $k_{g(H2O)}$ değerleri (Esen ve diğ., 2010; Odabasi ve diğ., 2001; Yi ve diğ., 1997) diğer modellere göre daha yüksek k_g sonuçları vermiştir. Ancak, Thibodeaux, (1979) modeli bu çalışmanın sonuçlarına benzerlik göstermiştir.



Şekil 4.24. Suyun hava fazı KTK modellerinin u_{10} ile ilişkisi

4.5.2. Su fazı kütle transfer katsayısının [$k_{w(O2)}$] modellenmesi

Yapılan deneylerde kaydedilen çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonu ve zaman dikkate alınarak denklem 2.10 ve 2.11'i kullanılarak $k_{w\,(O2)}$ değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.25).



Şekil 4.25. Akı ve absorbsiyon yöntemleriyle belirlenen k_w değerlerinin u_{10} ile korelasyonu

Elde edilen $k_{w\,(O2)}$ değerleri u_{10}'a karşı ilişkilendirilerek denklem 4.3 ve 4.4 elde edilmiştir:

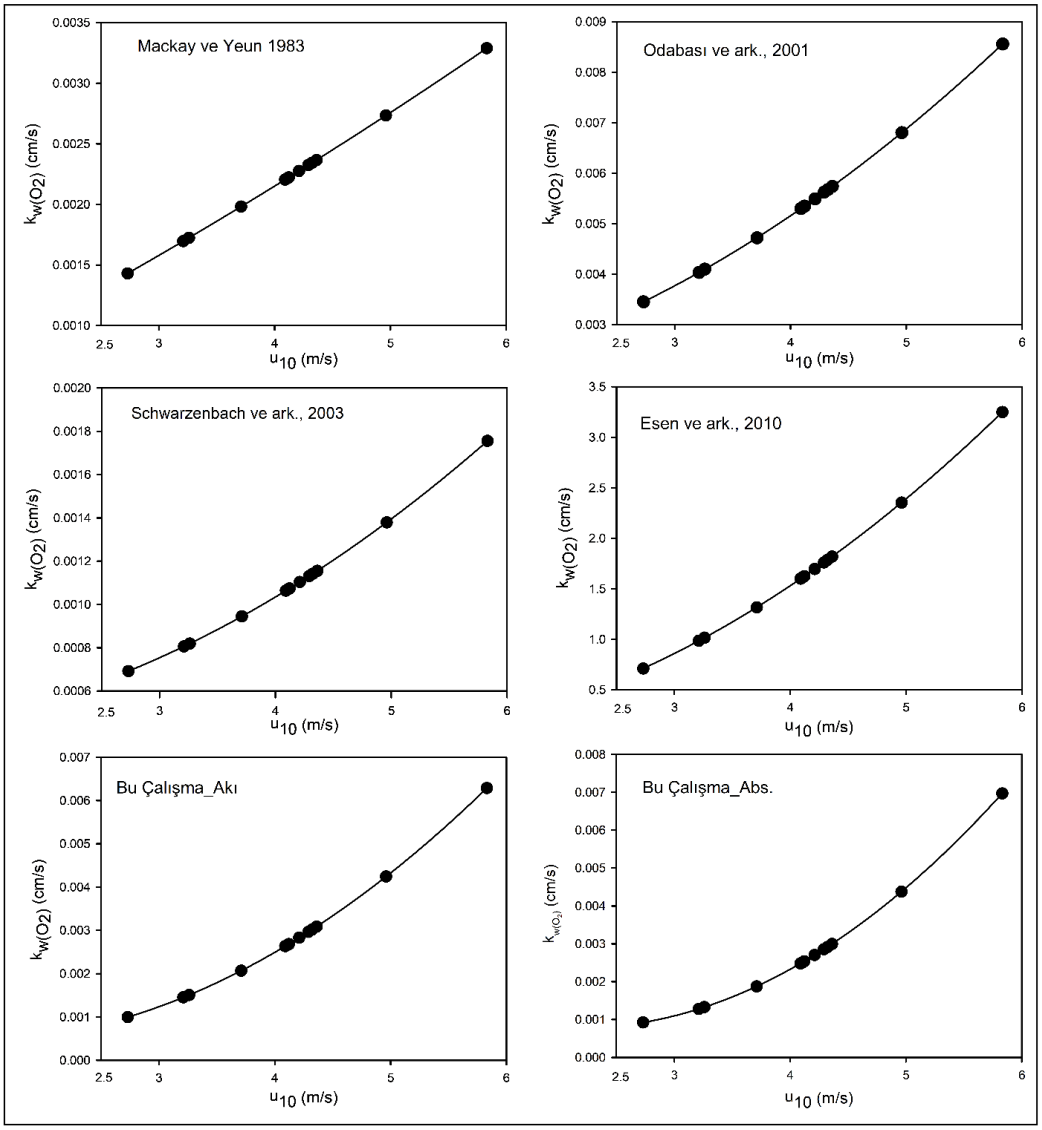
$$k_{w\,(O2)_Akı} = 9{,}72\times10^{-4} - 7{,}61\times10^{-4}\,(u_{10}) + 2{,}88\times10^{-4}\,(u_{10})^2 \quad (R^2=0{,}77;\ p<0{,}001) \quad (4.3)$$

$$k_{w\,(O2)_Abs.} = 0{,}003 - 0{,}002(u_{10}) + 4{,}61\times10^{-4}(u_{10})^2 \quad (R^2=0{,}81;\ p<0{,}001) \quad (4.4)$$

Elde edilen $k_{w\,(O2)_Akı}$ ve $k_{w\,(O2)_Abs.}$ denklemlerinin ölçülen rüzgar hızlarına karşı yüksek R^2 ve çok düşük p değerleri aldığı ve her iki denklemin katsayılarındaki farklılıkların

hesaplamalar üzerinde çok düşük etki ettikleri görülmüştür.

$k_{w(O2)}$ ile ilgili daha önce yapılan araştırmaların u_{10}'a karşı türettikleri modeller listelenmiştir. İlgili modeller ve bu çalışmada türetilen modeller (denklem 4.3 ve 4.4) kullanılarak $k_{g(H2O)}$ değerleri Şekil 4.26'de çizilmiştir. Schwarzenbach, (2003), bu çalışmadan daha düşük ve (Odabasi ve diğ., (2001) bu çalışmadakine benzer değerler rapor etmişlerdir.



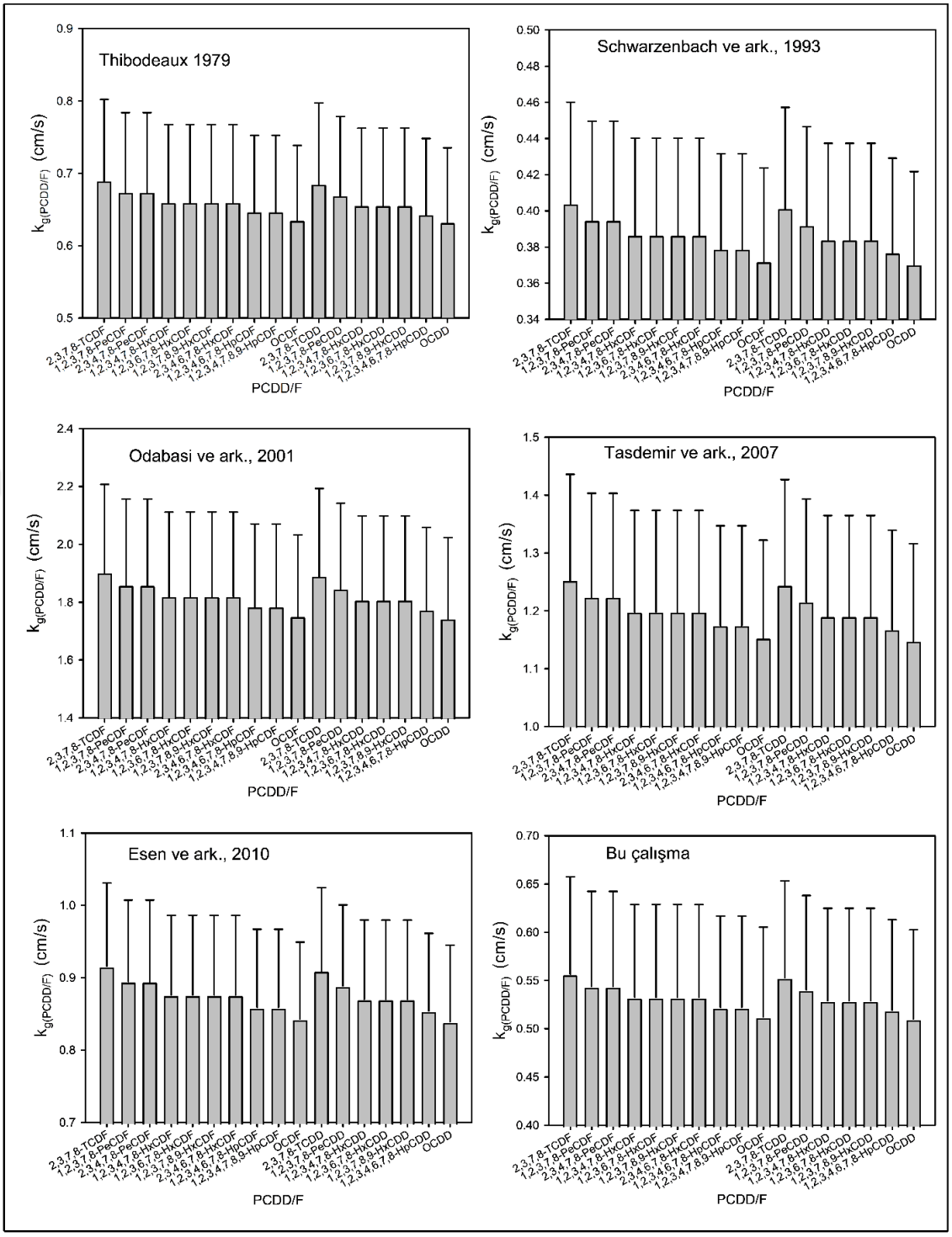
Şekil 4.26. Su fazı bireysel KTK modellerinin rüzgar hızlarına göre değişimleri

4.5.3. PCDD/F'lerin hava fazı kütle transfer katsayısının [$k_{g(PCDD/F)}$] belirlenmesi

Hava fazı PCDD/F'lerin kütle transfer katsayıları ($k_{g(PCDD/F)}$), Çizelge 4.13'te listelenen

u_{10} değerleri, ve buharlaşmanın ölçüldüğü ayların hava sıcaklığına göre PCDD/F'lerin ve suyun hava fazı difüzyon katsayıları EPA tarafından düzenlenen hesaplayıcısı (US-EPA, 2025) kullanarak denklem 2.12 ve denklem 4.2'den yararlanarak hesaplanmıştır.

SYÖ'nün buharlaşmadan gelen $\sum_{17}$PCDD/F $k_{g(PCDD/F)}$ ortalaması 0,53±0,01cm/s olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.27). Yapılan hesaplamalara göre en yüksek ve en düşük değerler 2,3,7,8-TCDF ve OCDD için sırasıyla 0,56±0,1 ve 0,51±0,1 cm/s olarak belirlenmiştir. Dört klorlu türlerin 7- ve 8- klorlu türlere göre $k_{g(PCDD/F)}$ değeri nispeten yüksek çıkmıştır. Bu durum 4-klorlu türlerin havadaki difüzyon değerlerinin 7- ve 8- klorlu türlere göre yüksek olmasından kaynaklanmıştır.



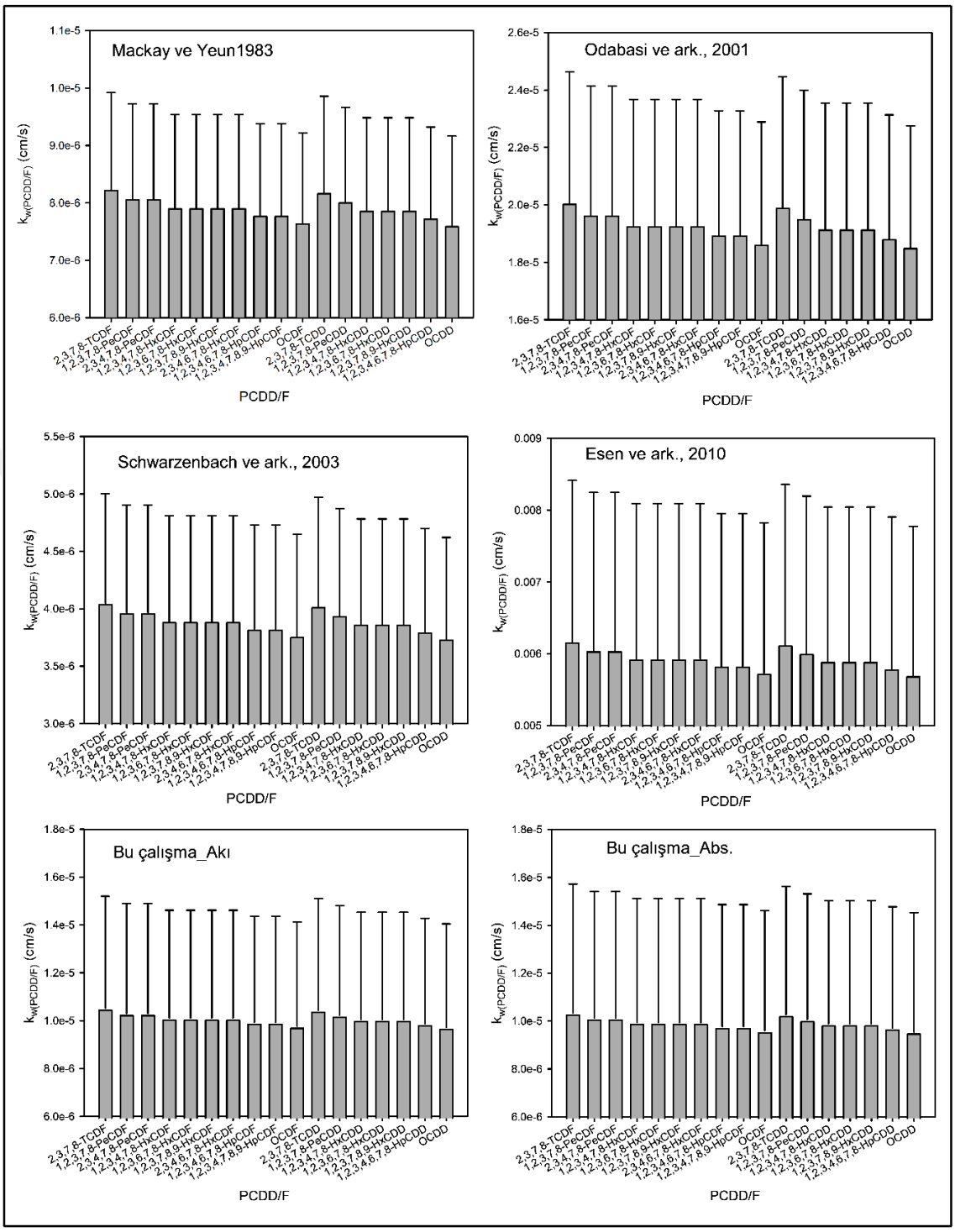
Şekil 4.27. Farklı modellerle PCDD/F'lerin hava fazı KTK'lerinin karşılaştırılması

Ayrıca, yapılan hesaplamaya göre $k_{g(PCDD/F)}$ değerleri Thibodeaux 1979 modeli kullanılarak (denklem 4.2) belirlenmiştir. Thibodeaux, (1979) modeli birçok meteoroloji, aerodinamik ve SYÖ değişkenini kapsamaktadır. Bunun sonucu olarak denklem 4.2'de

bizim verilerimiz için yüksek korelasyon gösterdiği için $k_{g(PCDD/F)}$ değerleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır (Şekil 4.27). Yapılan hesaplamalara göre en yüksek ve en düşük değerler 2,3,7,8-TCDF ve OCDD için sırasıyla 0,69±0,1 ve 0,63±0,1 cm/s olarak belirlenmiştir. Bu değerler, bu çalışmanın buharlaşma deneyinden elde edilen $k_{g(PCDD/F)}$ değerlerle uyumludur ve Şekil 4.27'de görüldüğü üzere Odabasi ve diğ. (2001) tarafından rapor edilen değerlerden düşük ve (Schwarzenbach, 2003) tarafından bildirilenlerden ise yüksektir. Odabasi ve diğ. (2001) buharlaşma deneylerini yaptıkları dönemde sıcaklık ve rüzgar hızları bizim çalışmamızdan daha yüksek olup, bu durum türettikleri $k_{g(H2O)}$ denkleminin yüksek katsayıları kazanmasına sebep olmuştur.

4.5.4. PCDD/F'lerin su fazı kütle transfer katsayısının [$k_{w(PCDD/F)}$] belirlenmesi

Su fazı PCDD/F'lerin kütle transfer katsayıları ($k_{w(PCDD/F)}$), u_{10} değerleri, ve suyun sıcaklığına göre PCDD/F'lerin ve suyun, su fazı difüzyon katsayıları EPA tarafından düzenlenen hesaplayıcısı (US-EPA, 2025) kullanılarak denklem 2.13 ve denklem 4.4'ten yararlanılarak belirlenmiştir. Yapılan hesaplamaların sonucuna göre, $\sum_{17}$PCDD/F $k_{w(PCDD/F)}$ değerleri ortalama olarak $k_{w(PCDD/F)_Akı}$ için $1{,}01\times10^{-5}\pm2{,}18\times10^{-7}$ cm/s ve $k_{w(PCDD/F)_Abs.}$ için $9{,}92\times10^{-6}\pm2{,}15\times10^{-7}$ cm/s olarak bulunmuş olup iki modelin sonuçları benzer çıkmıştır (Şekil 4.28).



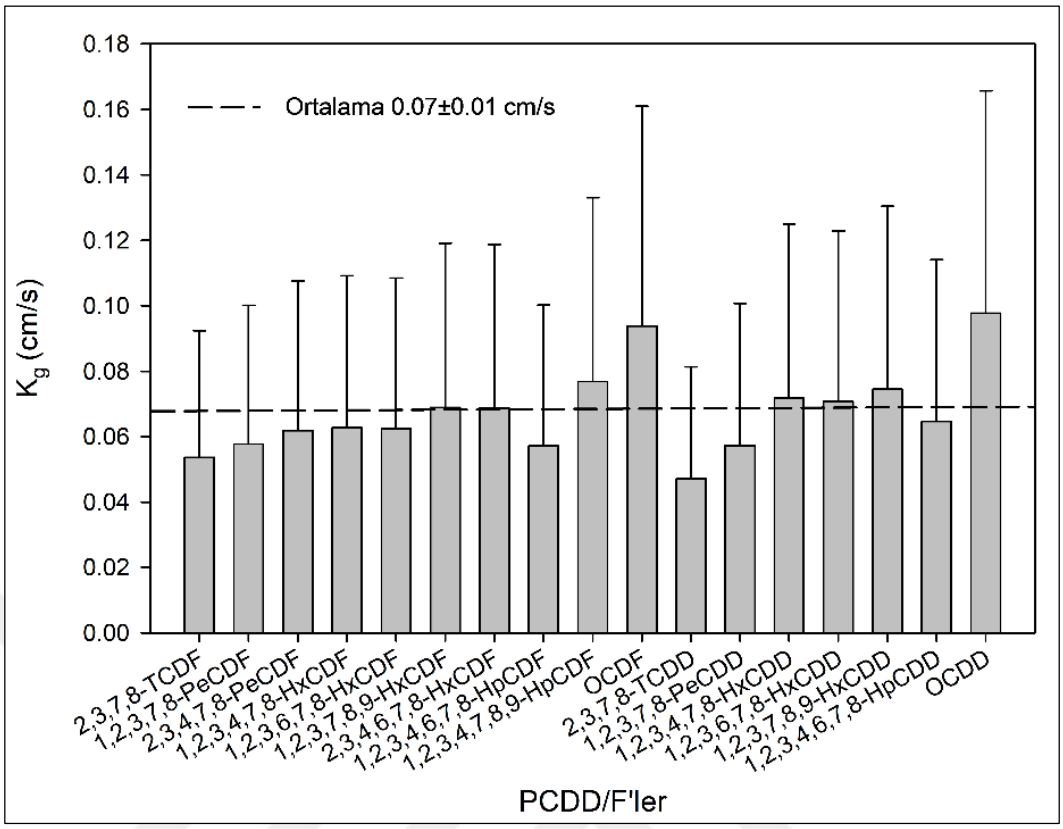
Şekil 4.28. Farklı modellerle PCDD/F'lerin hava fazı KTK'lerinin karşılaştırılması

Görüldüğü üzere $k_{w(PCDD/F)}$ değerleri $k_{g(PCDD/F)}$ değerlerinden düşük çıkmıştır. Bu durum PCDD/F'lerin sudaki difüzyonunun havaya göre çok düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Su fazının kütle transferinde baskın olduğuna işaret etmektedir.

Ayrıca Şekil 4.28'de farklı araştırmacıların yaptıkları ÇO deneylerinden elde ettikleri denklemler kullanılarak yapılan hesaplamalar verilmiştir. Bulunan değerlerin Mackay ve Yeun, (1983) göre benzerlik gösterirken Odabasi ve diğ. (2001)'nin değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir.

4.5.5. PCDD/F'lerin gaz fazında genel kütle transfer katsayısının [$K_{g(PCDD/F)}$] belirlenmesi

PCDD/F'lerin gaz fazındaki genel kütle transfer katsayıları denklem 2.6'i kullanılarak belirlenebilir. $k_{g(PCDD/F)}$ değerleri denklem 2.12'den ve $k_{w(PCDD/F)}$ değerleri denklem 2.13'dan yararlanarak elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalara göre $\sum_{17}$PCDD/F ortalama KTK değerleri 0,07±0,01 cm/s olarak hesaplanmıştır. En yüksek OCDD'ler için 0,10±0,07 cm/s olurken, en düşük ise 2,3,7,8-TCDD'ler için 0,05±0,03 cm/s olarak belirlenmiştir (Şekil 4.29). Bu çalışmanın sonucuna benzer olarak McVeety ve Hites, (1988) ABD'nin kırsal bir bölgesinde kütle dengesi kullanarak yaptıkları çalışmada PAH'lar için K_g değerini 0,054 cm/s olarak bildirmişlerdir. Ayrıca, Cetin ve Odabasi, (2007) Türkiye'nin kıyı bir bölgesinde gaz sıyırma yöntemiyle PBDE'lerin KTK değerlerini 0,25 cm/s olarak bu çalışmanın üstünde; Sheu ve diğ. (1996) PAH'ler için ve Holsen ve diğ. (1991) PCB'ler için pürüzsüz yüzeyli plakaları kullanarak yaptıkları araştırmalarında 0,01 cm/s olarak bu çalışmanın altında rapor etmişlerdir. Sonuç olarak, PCDD/F'lerin KTK değerleri farklı bölgelerin meteorolojik koşullarına ve farklı belirleme yöntemlerine göre değişkenlik göstermesine rağmen, bu çalışmada tespit edilen KTK değerleri literatürlerle uyumlu olmuştur.



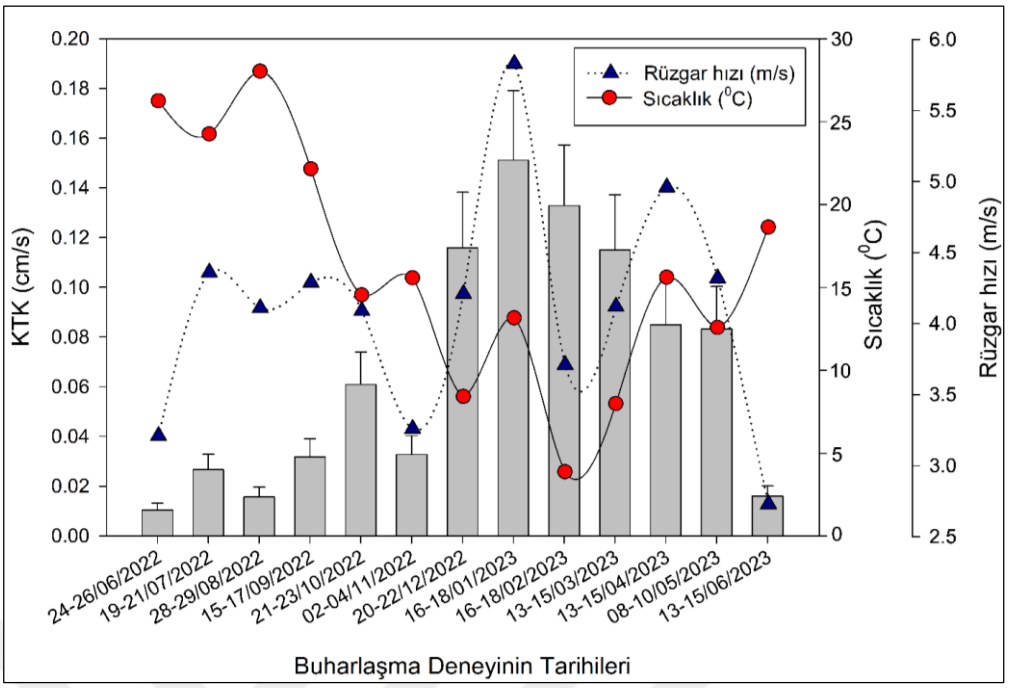
Şekil 4.29. PCDD/F'lerin gaz fazındaki genel KTK'leri

PCDD/F'lerin hava-su değişimindeki bir diğer önemli faktör, bu bileşiklerin uçuculuğu ve hidrofobik özellikleridir. Morales ve diğ. (2014), daha az uçucu türlere sahip PCDD/F'lerin atmosferde daha yüksek bulunma eğiliminde olduğunu belirtmektedir. Bu durum, hava-su değişim süreçlerinin etkisini göstermekte ve hidrofobik bileşiklerin sudaki transferini kolaylaştırmaktadır. PCDD/F'lerin türlerini göz önüne bulundurduğumuzda, 4- ve 5- klorlu türlerin KTK'leri 7- ve 8- klorlu türlere göre daha düşük çıkmıştır. Bunun yanı sıra, PCDD/F'lerin su kütlelerinde çözünürlükleri de bu süreçleri etkileyen bir diğer önemli faktördür. Örneğin, PCDD/F'lerin çözünürlükleri düşük olduğundan, su kütlelerinde daha az bulunurlar ve bu da OCDD gibi düşük çözünürlüğe sahip türlerin hava-su değişim süreçlerini etkileyen faktörlerin arasında yer almaktadır (Lohmann ve diğ., 2000). OCDD'nin sudaki gaz fazındaki kütle transfer katsayısının, 2,3,7,8-TCDD'ye göre daha yüksek olmasının başlıca sebebi, OCDD'nin daha büyük bir molekül yapısına sahip olmasıdır. Ancak, OCDD'nin moleküler yapısının su ile etkileşimini artırdığına dair doğrudan bir kanıt bulunmamaktadır. Bu bağlamda,

çalışmamızda benzer olarak bu durum diğer YUOB'lerde de aynı olmuştur. Örneğin, düşük molekül ağırlığına sahip PCB ve PAH türlerinin yüksek molekül ağırlıklı türlere kıyasla daha düşük KTK sergiledikleri bildirilmiştir (Cindoruk ve Taşdemir, 2007b; Odabasi ve diğ., 2001).

4.5.6. Kütle transfer katsayılarının (K_g'lerin) zamana bağlı değişimi

PCDD/F'lerin KTK'lerinde mevsimsel değişiklikler gözlemlenmiş olup, soğuk dönemlerde daha yüksek değerler elde edilmiştir. KTK değerleri aylara göre değişim göstermiş olup en yüksek değer Ocak'ta 0,15±0,03 cm/s, en düşük ise Haziran'da 0,01±0,002 cm/s olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.30). Sıcaklık, KTK'ler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genel olarak, sıcaklık arttıkça gazların sıvı fazda çözünme kapasitesi azalmakta, bu da Henry sabitinin düşmesine yol açmaktadır (Pozo ve diğ., 2022). Bu durum, düşük sıcaklıklarda yüksek KTK değerleri ve yüksek sıcaklıklarda düşük KTK değerleri elde edilmesine neden olmuştur. Yapılan korelasyon analiz sonucuna göre KTK'nin sıcaklık ($r=-0,85$; $p<0,05$) ile negatif ve anlamlı, rüzgâr hızı ($r=0,59$; $p<0,05$) ve bağıl nem ($r=0,58$; $p<0,05$) ile pozitif ve anlamlı bir ilişkisi olduğu tespit edilmiştir. Noori ve diğ. (2024) SYÖ kullanarak yaptıkları bir araştırmada, PCDD/F'lerin KTK değerlerinde mevsimsel değişimler gözlemlemişlerdir. KTK değerleri sıcak dönemlerde 0,30 cm/s olarak ölçülürken soğuk dönemlerde yaklaşık iki kat yükselerek 0,56 cm/s 'ye çıkmıştır.



Şekil 4.30. Aylara göre PCDD/F'lerin genel KTK'leri

Modelleme yöntemiyle yapılan hesaplamalarda kirleticilerin laboratuvar ortamlarında belirlenen fiziksel ve kimyasal özellikleri, hava ve sudaki difüzyonları, sadece sıcaklık ve bağıl nem gibi bazı meteorolojik parametreler dikkate alınmaktadır. Ancak gerçek şartlarda bu kirleticiler; dış ortamda bulunan farklı partikül ve su zerreciklerine adsorpsiyon ve absorpsiyona uğramakta, güneş ışığının etkisiyle OH radikaları ile reaksiyona girmekte ve değişen atmosferik koşullardan (örneğin inversiyon ve sis) etkilenmektedir. Bu bağlamda, YUOB'ler için SYÖ ve YHHÖ'ler kullanarak belirlenen KTK değerleri modelleme yöntemiyle hesaplananlardan daha yüksek çıkmıştır. Örneğin Noori ve diğ. (2024) bu çalışmanın yapıldığı dönemlerde yaptıkları araştırmada, ortalama KTK'nı PCDD/F'ler için 0,45±0,15 cm/s olarak rapor edilmiştir. Benzer şekilde, Eker ve Taşdemir, (2018) OCP'ler için 0,46±0,37 cm/s, Taşdemir ve Esen, (2008) PAH'lar için 0,38±0,17 cm/s ve Taşdemir ve diğ. (2005) ise PCB'ler için 0,54±0,47 cm/s değerlerini bildirmiştir. Bu değerlerin tamamı sunulan çalışmada modellenen ortalama değerin yaklaşık 6-7 kat üzerindedir. SYÖ'lerde kullanılan pompa vasıtasıyla suda biriken kirleticiler çok düşük bekleme süresiyle (~2 dk) hemen filtre ve reçineye geçerler. Böylece tutulan kirleticilerin tekrar havaya geçmesinin önüne geçilmektedir. Ayrıca bu durumu Taşdemir ve diğ. (2007) PCB'ler için SYÖ üzerindeki türbülanstan

kaynaklandığını bildirmiştir. Buna ek olarak yaptıkları hesaplamalar sonucunda modellenen KTK değerlerinin SYÖ ile ölçülen KTK değerlerinden yaklaşık iki kat daha düşük olduğunu bildirmişlerdir (Taşdemir ve diğ., 2007).

5. SONUÇLAR

Bu doktora tezi kapsamında, Türkiye'nin önemli sanayi ve yerleşim merkezlerinden biri olan Bursa'da PCDD/F'lerin çökelme mekanizmalarını anlamak amacıyla kapsamlı ölçümler ve modellemeler gerçekleştirilmiştir. Çökelme örneklemeleri Haziran 2022 ile Haziran 2023 arasında su yüzeyli örnekleyici (SYÖ), ıslak-kuru çökelme örnekleyicisi (IKÇÖ) ve toplam (Bulk) örnekleyici ile yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonucuna göre, SYÖ ve IKÇÖ ile tespit edilen partikül faz Σ_{17} PCDD/F'ların kuru çökelme akıları sırasıyla 102 ile 530 pg/m^2-gün (8.40-90.3 pg I-TEQ/m^2-gün) ve 52-176 pg/m^2-gün (4.67-18.7 pg I-TEQ/m^2-gün) arasında değişiklik göstermiştir. Türkiye'de PCDD/F'lerin çökelme akılarının belirlenmesi üzerine yapılan ilk çalışma olan bu tezde bulunan değerler, literatür bulgularıyla uyumlu çıkmıştır. Artan emisyon salınımları, görece düşük karışım yüksekliği, azalan güneş ışığı yoğunluğu ve kış aylarındaki nispeten düşük OH konsantrasyonu, PCDD/F'lar için daha yüksek kuru çökelme akı değerlerinin hesaplanmasına neden olmuştur. Öte yandan, IKÇÖ ile elde edilen partikül fa PCDD/F akı değerleri, SYÖ ile elde edilenlerin yaklaşık yarısı kadardır. Uzun örnekleme süreleri nedeniyle, IKÇÖ'nin çelik yüzeyinde biriken partiküllerdeki PCDD/F'ler bozunmuş ve atmosfere geri buharlaşmıştır.

Partikül faza kuvvetli bir şekilde bağlanan daha az uçucu ve daha yüksek klorlu olan okta-klorlu dibenzo-p-dioksin (OCDD) ve okta-klorlu dibenzofuran (OCDF) gibi türdeşlerin kuru çökelme akılarında baskın olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, bu bileşiklerin atmosferdeki taşınımının büyük ölçüde partikül madde aracılığıyla gerçekleştiği bilgisini doğrulamaktadır. Kuru çökelme hızları, eşzamanlı ölçülen partikül fazı PCDD/F akısı ve konsantrasyon değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm PCDD/F konjenerlerinin ortalama partikül fazı kuru çökelme hızları SYÖ'den 1,71±0,88 cm/s olarak belirlenmiştir. Kuru çökelme hızlarında zamansal değişiklikler gözlemlenmiştir. PCDD/F kuru çökelme hızları da IKÇÖ için hesaplanmış ve seviyeleri SYÖ'ye göre daha düşük bulunmuştur. Bu durum esas olarak IKÇÖ'den elde edilen daha düşük akı değerlerinden kaynaklanmaktadır.

Çalışmanın ikinci özgün yönü, gaz fazındaki PCDD/F'lerin kuru çökelme akılarının, hava-su geçişini simüle etmek üzere tasarlanmış bir SYÖ kullanılarak doğrudan ölçülmesidir. Bu yaklaşım, literatürde PCDD/F'ler için daha önce uygulanmamış olması nedeniyle uluslararası alanda da bir ilk niteliğindedir. SYÖ'deki XAD-2 reçine kolonu, PCDD/F'lerin gaz fazındaki kuru çökelme akısını doğrudan ölçmede başarıyla kullanılmıştır. Gaz fazındaki PCDD/F'lerin kuru çökelme akı (F_g) değerleri, 49,53 ile 18,64 pg/m^2-gün arasında değişmiştir. Rapor edilen akılar sadece havadan su yüzeyine doğru gerçekleşen taşınımı temsil etmektedir. Daha önce gaz fazındaki PCDD/F kuru çökelme akıları doğrudan ölçülmediği için bu çalışmada elde edilen akı verileri, hesaplama yöntemi ve bulk örnekleyiciler ile belirlenen değerlerle kıyaslanmıştır. Bu değerler yarı kırsal ve kentsel bölgelerde elde edilen verilerden yüksek olmakla birlikte, endüstriyel bölgelerdeki değerlerden daha düşük çıkmıştır. Ölçüm sonuçları, beklendiği gibi, gaz fazı kuru çökelme akılarının tetra- ve penta-klorlu dioksin ve furanlar gibi daha düşük klorlu ve daha uçucu türdeşler tarafından domine edildiğini göstermiştir. Bu türdeşler, atmosferde önemli ölçüde gaz fazında bulunma eğilimindedir. Zamansal değişimler incelendiğinde, gaz fazı akılarının, ortam sıcaklığının yükseldiği ve kirleticilerin yüzeylerden (toprak, su) tekrar buharlaşarak atmosfere karıştığı yaz aylarında azaldığı gözlemlenmiştir. SYÖ eş zamanlı olarak YHHÖ ile beraber çalıştırılmıştır. Her bir PCDD/F için KTK değeri, eş zamanlı alınan gaz faz akı (F_g) ve konsantrasyon (C_g) değerlerinin birbirlerine oranlanması ile hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda 17 PCDD/F türü için ortalama KTK değeri 0,45±0,15 cm/s olarak belirlenmiştir. PCDD/F'ler için hesaplanan KTK değerleri SYÖ ile toplanan YUOB için elde edilen KTK'ları ile benzerlik göstermiştir. KTK'larının meteorolojik veriler ile korelasyonu dış ortam sıcaklığı ile anlamlı sonuç verirken diğer parametreler ile zayıf ilişkiler vermiştir.

Çalışmada ayrıca, paslanmaz çelik kap kullanılarak atmosferik toplam (Bulk) çökelme akıları ölçülmüştür. Örnek toplama döneminde cihaz üzerinde su birikimi olmadığında kuru çökelme, yağmur suyu birikimi olduğunda ise filtre ve XAD-2 reçineden süzülerek, partikül faz ve çözünmüş faz toplam çökelme olarak rapor edilmiştir. Gerçekleştirilen analiz sonucunda, ortalama kuru çökelme akıları 52,32±23,68 pg/m²-gün, toplam çökelmelerde ise partikül ve çözünmüş fazları sırasıyla 63,30±16,82 ve 67,66±9,7 pg/m²-

gün olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu değerler, literatürle uyumlu olup, farklı örnekleme bölgeleri ve örnekleme yöntemleriyle karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın güçlü yanlarından biri, toplam çökelme sonuçlarının, aynı anda çalışan ıslak-sadece ve kuru-sadece örnekleyicilerden elde edilen sonuçların toplamıyla karşılaştırılmasıdır. Bu karşılaştırma, toplam örnekleyicilerin toplama verimliliği ve potansiyel örnekleme hataları hakkında önemli bilgiler sunmuş ve bu basit yöntemin sınırlılıklarını ve güçlü yönlerini ortaya koymuştur. Paslanmaz çelik kap örnekleyicisinin, elektrik gücü gerektirmemesi, örnekleme pratikliği ve yerel meteorolojik değişimlerin takip edilmesi nedenleriyle, bu yöntemi daha kullanışlı hale getirmiştir. Mevsimsel değişimlere bağlı olarak, akılarda soğuk aylarda artış gözlenirken, sıcak dönemlerde ise azalma kaydedilmiştir. Bu durum, soğuk mevsimlerdeki emisyon artışlarına ve PCDD/F'ların fizikokimyasal yapılarının sıcaklık artışıyla bozuna bilirliğine bağlı olarak literatürle uygun bir şekilde açıklanmıştır. OCDD toplam çökelme örneklerinde en yüksek akı seviyelerine sahip olan PCDD/F türü olarak belirlenmiştir. Aynı dönemlerde ölçülen dış ortam konsantrasyon değerleriyle kuru çökelme değerlerini kullanarak kuru çökelme hızları hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda kuru çökelme hızları 0,06-0,53 cm/s arasında (ortalama:0,25±0,14 cm/s) değişmiştir. Son olarak, yağmur suyu konsantrasyonları ve yıkama oranları incelenmiş ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen bulgular literatürle uyumlu olmasına rağmen, bu yaklaşımın toplam çökelme metodunda güveniler sonuçlar sunmadığı belirtilmiştir.

Türkiye'de ilk kez, otomatik IKÇÖ kullanarak atmosferik PCDD/F'lerin partikül ve çözünmüş fazdaki ıslak çökeleme akıları ve yağmur suyundaki konsantrasyonları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Bursa ve diğer benzer kentsel bölgeler arasında uyumluluk olduğunu; buna karşın endüstriyel ve kırsal bölgelerle farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur. PCDD/F ıslak çökelmesi, partikül ve çözünmüş fazlar için sırasıyla 1150,59-3345,13 pg/m^2-gün ve 193,91-767 pg/m^2-gün arasında değişiklik gösterirken, yağmur suyundaki PCDD/F konsantrasyonları partikül ve çözünmüş fazları için sırasıyla 68,52±44,25 pg/L ve 12,44±5,73 pg/L olarak tespit edilmiştir. Bu bulgular, ıslak çökelmenin atmosferik PCDD/F gideriminde önemli bir mekanizma olduğunu göstermiştir. PCDD/F seviyeleri kış aylarında yüksek çıkmış, bu durum evsel ve sanayi kaynaklı salınımların artması, motorlu taşıtlarda eksik yanmaların çoğalması, düşük

sıcaklıklarda foto kimyasal reaksiyonların azalması ve karışım yüksekliğin düşük olması ile ilişkilendirilmiştir. PCDD/F'lerin klor sayısı artıkça atmosferik konsantrasyonları ile ıslak çökelme seviyelerinde bir artış gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda partikül ve çözünmüş fazlarda en yüksek yıkama oranına sahip OCDF ($3{,}76\times10^{5}\pm2{,}48\times10^{5}$ ve $8{,}75\times10^{5}\pm7{,}27\times10^{5}$) ve en düşük ise 2,3,4,7,8-PeCDF ($1{,}44\times10^{4}\pm7{,}73\times10^{3}$ ve $8{,}41\times10^{3}\pm4{,}48\times10^{3}$) türlerinde tespit edilmiştir.

YUOB'lerin hava-su değişimi, çevresel sistemlerde bu bileşiklerin taşınımı ve dağılımı açısından önemli bir süreçtir. Yapılan çalışmada, PCDD/F'lerin hava-su değişimini incelemek için KTK'ları modellenmiştir. KTK'lerin belirlenmesi için bir SYÖ kullanılarak buharlaşma ve çözünmüş oksijen deneyleri yapılmıştır. Hava tarafı tekil kütle transfer katsayısı ($k_{g(H2O)}$), SYÖ'den buharlaşan su miktarı ölçülerek hesaplanmıştır. Su tarafı tekil kütle transfer katsayısı ($k_{w(O2)}$), çözünmüş oksijen konsantrasyonunun zamanla değişimi izlenerek belirlenmiştir. Elde edilen $k_{g(H2O)}$ ve $k_{w(O2)}$ değerleri, 10 m yükseklikteki rüzgar hızı (u_{10}) ile ilişkilendirilerek ampirik modeller geliştirilmiştir. Bu modeller kullanılarak PCDD/F'ler için hava tarafı ($k_{g(YUOB)}$) ve su tarafı ($k_{w(bileşikler)}$) KTK'ları hesaplanmıştır. PCDD/F'lerin k_g ortalaması 0,53±0,01cm/s olurken, k_w ortalaması $1{,}01\times10^{-5}\pm2{,}18\times10^{-7}$ cm/s olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar, her iki bireysel KTK'sının hesaplamada etkili olduğunu gösterse de k_w değerlerinin daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. Neticede, gaz fazındaki genel KTK'ları (K_g) PCDD/F'ler için 0,05-0.10 cm/s arasında değişmiştir. Ayrıca, PCDD/F'lerin moleküler ağırlığı artınca KTK değerleri de artmıştır. Bu durum, bileşiklerin fiziko-kimyasal özelliği ve Henry değerlerine bağlanmıştır. Mevsimsel değişim KTK değerlerinin üzerine etkili olmuştur. Haziran aylarında en düşük KTK değeri gözlemlenirken, soğuk dönemlerde daha yüksek KTK değerleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak, PCDD/F'lerin hava-su değişimi ve gaz fazı kütle transfer katsayılarının modellenmesi, bu bileşiklerin çevresel etkilerinin anlaşılması ve yönetimi açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu çalışmada elde edilen üstel katsayılar, PCDD/F'lerin çevresel davranışının daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunacak ve bu kirleticilerin yönetimi için stratejiler geliştirilmesine yardımcı olacaktır. Ayrıca, elde edilen modeller ve KTK değerleri, gelecekteki çevresel risk değerlendirmeleri ve modelleme çalışmaları için önemli bir veri kaynağı oluşturacaktır.

KAYNAKLAR

Åberg, A., MacLeod, M., & Wiberg, K. (2008). Physical-Chemical Property Data for Dibenzo-p-dioxin (DD), Dibenzofuran (DF), and Chlorinated DD/Fs: A Critical Review and Recommended Values. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *37*(4), 1997–2008. https://doi.org/10.1063/1.3005673

An Lieshout, L. V., Desmedt, M., Roekens, E., De Fré, R., Van Cleuvenbergen, R., & Wevers, M. (2001). Deposition of dioxins in Flanders (Belgium) and a proposition for guide values. *Atmospheric Environment*, *35*(SUPPL. 1), 83–90. https://doi.org/10.1016/s1352-2310(01)00094-2

Anezaki, K., & Kashiwagi, N. (2021). Daily variations and factors of atmospheric PCDD/Fs in post-harvest paddy fields: PCDD/F source estimation using a Bayesian semi-factor model. *Chemosphere*, *268*, 129292. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129292

Argiriadis, E., Rada, E. C., Vecchiato, M., Zambon, S., Ionescu, G., Schiavon, M., Ragazzi, M., & Gambaro, A. (2014). Assessing the influence of local sources on POPs in atmospheric depositions and sediments near Trento (Italy). *Atmospheric Environment*, *98*, 32–40. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.035

Asman, Jorgensen, & Jensen et al. (2003). Dry deposition and spray drift of pesticides to nearby water bodies. In *Danish Protection Environmental Agency: Vol. Pesticides* (Issue 66, p. 171). Pesticides Research Nr. 66. https://www2.mst.dk/udgiv/publications/2003/87-7972-945-2/pdf/87-7972-946-0.pdf

Backus, S., Chan, C. H., Williams, D. J., Archer, M. L., & Neilson, M. A. (2004). *Measurement of wet deposition of polychlorinated dibenzo- p-dioxins and dibenzofurans at Burlington , Ontario , Canada : An initial survey* . *66*, 2242–2247.

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*(10), 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

Bidleman, T. F. (1988). Atmospheric processes. *Environmental Science & Technology*, *22*(4), 361–367. https://doi.org/10.1021/es00169a002

Birgul, A. (2013). Deposition mechanisms and levels of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in Bursa Atmosphere. *PHD. Thesis (Turkish)*, 282.

Birgül, A., Kurt-Karakus, P. B., Alegria, H., Gungormus, E., Celik, H., Cicek, T., & Güven, E. C. (2017). Polyurethane foam (PUF) disk passive samplers derived polychlorinated biphenyls (PCBs) concentrations in the ambient air of Bursa-Turkey: Spatial and temporal variations and health risk assessment. *Chemosphere*, *168*, 1345–1355. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.124

Birgül, A., & Taşdemir, Y. (2011). Seasonal atmospheric deposition variations of polychlorinated biphenyls (PCBs) and comparison of some deposition sampling techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, *18*(3), 396–406. https://doi.org/10.1007/s11356-010-0383-2

Birgül, A., Taşdemir, Y., & Cindoruk, S. S. (2011). Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research*, *101*(1–2), 341–353. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.03.012

Birnbaum, L. (2003). Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs). *Environment International*, *29*(6), 855–860. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00106-5

Brubaker, W. W., & Hites, R. A. (1997). Polychlorinated Dibenzo- p -dioxins and Dibenzofurans: Gas-Phase Hydroxyl Radical Reactions and Related Atmospheric Removal. *Environmental Science & Technology*, *31*(6), 1805–1810. https://doi.org/10.1021/es960950d

Bruce-Vanderpuije, P., Megson, D., Jobst, K., Jones, G. R., Reiner, E., Sandau, C. D., Clarke, E., Adu-Kumi, S., & Gardella, J. A. (2019). Background levels of dioxin-like polychlorinated biphenyls (dlPCBs), polychlorinated, polybrominated and mixed halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs, PBDD/Fs & PXDD/Fs) in sera of pregnant women in Accra, Ghana. *Science of The Total Environment*, *673*, 631–642. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.060

Cakan, A. (1999). *No TitleThe direct measurement of the drydepositio n of organochlorine pesticides and polychlorinated naphtahlanes. Ph.D. Thesis of Illinois Institute of Technology.*

Caliskan, B., Celik, S., & Taşdemir, Y. (2024). Assessment of single- and dual-PUF-containing passive air samplers for the collection of atmospheric PAHs. *Atmospheric Pollution Research*, *15*(3), 102009. https://doi.org/10.1016/j.apr.2023.102009

Canlı, O., Guzel, B., & Karademır, A. (2022). Determination of PCDD/F and DL-PCB pollution levels, source appointment and risk assessment of surface sediments in dam lakes in Istanbul, Türkiye. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(60), 90923–90935. https://doi.org/10.1007/s11356-022-22244-0

Castro-Jiménez, J., Barhoumi, B., Paluselli, A., Tedetti, M., Jiménez, B., Muñoz-Arnanz, J., Wortham, H., Ridha Driss, M., & Sempéré, R. (2017). Occurrence, Loading, and Exposure of Atmospheric Particle-Bound POPs at the African and European Edges of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Science & Technology*, *51*(22), 13180–13189. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04614

Castro-Jiménez, J., Eisenreich, S. J., Ghiani, M., Mariani, G., Skejo, H., Umlauf, G., Wollgast, J., Zaldívar, J. M., Berrojalbiz, N., Reuter, H. I., & Dachs, J. (2010). Atmospheric Occurrence and Deposition of Polychlorinated Dibenzo- p -Dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) in the Open Mediterranean Sea. *Environmental Science & Technology*, *44*(14), 5456–5463. https://doi.org/10.1021/es100718n

Castro-Jiménez, J., Eisenreich, S. J., Mariani, G., Skejo, H., & Umlauf, G. (2012). Monitoring atmospheric levels and deposition of dioxin-like pollutants in sub-alpine Northern Italy. *Atmospheric Environment*, *56*, 194–202. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.081

Cetin, B., & Odabasi, M. (2007a). Air-water exchange and dry deposition of polybrominated diphenyl ethers at a coastal site in Izmir Bay, Turkey. *Environmental Science and Technology*, *41*(3), 785–791. https://doi.org/10.1021/es061368k

Cetin, B., & Odabasi, M. (2007b). Particle-Phase Dry Deposition and Air−Soil Gas-Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey. *Environmental Science & Technology*, *41*(14), 4986–4992.

https://doi.org/10.1021/es070187v
Chandra Suryani, S., Lee, W. J., Endah Mutiara, M. P., Mwangi, J. K., Wang, L. C., Lin, N. H., & Chang-Chien, G. P. (2015). Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans at coastal and high mountain areas in Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *15*(4), 1390–1411. https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.04.0246
Chang, H. J., Wang, S., Wang, Y. F., Li, H. W., & Wang, L. C. (2011). Contributions of dry and wet depositions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to a contaminated site resulting from a penetachlorophenol manufacturing process. *Environmental Monitoring and Assessment*, *175*(1–4), 475–485. https://doi.org/10.1007/s10661-010-1545-x
Chang, M. B., Chi, K. H., Chang, S. H., & Chen, Y. W. (2004). Measurement of PCDD/F congener distributions in MWI stack gas and ambient air in northern Taiwan. *Atmospheric Environment*, *38*(16), 2535–2544. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.037
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*(1–3), 129–138. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.11.013
Chen, C.-L., Tang, S.-T., Zhu, J., & Lin, S.-L. (2017). Atmospheric PM2.5 and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran in a Coastal Area of Central Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *17*(11), 2829–2846. https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.10.0382
Chen, J., Wang, R., Chen, Z., Zhang, P., Lin, X., Takaoka, M., Li, X., & Yan, J. (2025). Insights into closed-wet ultrasonic carbonation of MSWI fly ash: Carbon sequestration, heavy metals stabilization, and PCDD/Fs migration and degradation. *Journal of Environmental Management*, *373*, 123591. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123591
Chen, Z., Lin, X., Lu, S., Li, X., Qiu, Q., Wu, A., Ding, J., & Yan, J. (2018). Formation pathways of PCDD/Fs during the Co-combustion of municipal solid waste and coal. *Chemosphere*, *208*, 862–870. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.044
Cheruiyot, N. K., Lee, W.-J., Yan, P., Mwangi, J. K., Wang, L.-C., Gao, X., Lin, N.-H., & Chang-Chien, G.-P. (2016). An Overview of PCDD/F Inventories and Emission Factors from Stationary and Mobile Sources: What We Know and What is Missing. *Aerosol and Air Quality Research*, *16*(12), 2965–2988. https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.10.0447
Chi, K. H., Hsu, S. C., Lin, C. Y., Kao, S. J., & Lee, T. Y. (2011). Deposition fluxes of PCDD/Fs in a reservoir system in northern Taiwan. *Chemosphere*, *83*(6), 745–752. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.069
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. *Environment International*, *167*, 107441. https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107441
Chi, K. H., Kao, S. J., Liu, K. T., & Lee, T. Y. (2012). Evaluation of atmospheric PCDD/F depositions via automated and traditional water surface samplers in Taiwan. *Environmental Science and Technology*, *46*(5), 2839–2846. https://doi.org/10.1021/es204230p
Chi, K. H., Liu, K. T., Chang, S. H., & Chang, M. B. (2009). Atmospheric deposition of PCDD/Fs measured via automated and traditional samplers in Northern Taiwan.

Chemosphere, *77*(9), 1184–1190. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.027

Chi, K. H., Luo, S., Kao, S. J., & Lee, T. Y. (2013). Sources and deposition fluxes of PCDD/Fs in a high-mountain lake in central Taiwan. *Chemosphere*, *91*(2), 150–156. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.020

Chu, C. C., Fang, G. C., Chen, J. C., & Yang, I. L. (2008). Dry deposition study by using dry deposition plate and water surface sampler in Shalu, central Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment*, *146*(1–3), 441–451. https://doi.org/10.1007/s10661-007-0090-8

Cindoruk, S. S., Esen, F., & Taşdemir, Y. (2007). Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*, *85*(3–4). https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.02.004

Cindoruk, S. S., Sakin, A. E., & Taşdemir, Y. (2020). Levels of persistent organic pollutants in pine tree components and ambient air. *Environmental Pollution*, *256*. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113418

Cindoruk, S. S., & Taşdemir, Y. (2007a). Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmospheric Research*, *85*(3–4), 300–309. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.02.002

Cindoruk, S. S., & Taşdemir, Y. (2007b). Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmospheric Research*, *85*(3–4), 300–309. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.02.002

Cindoruk, S. S., & Taşdemir, Y. (2007c). The determination of gas phase dry deposition fluxes and mass transfer coefficients (MTCs) of polychlorinated biphenyls (PCBs) using a modified water surface sampler (WSS). *Science of the Total Environment*, *381*(1–3), 212–221. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.03.011

Cindoruk, S. S., & Taşdemir, Y. (2014a). The investigation of atmospheric deposition distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in Turkey. *Atmospheric Environment*, *87*, 207–217. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.008

Cindoruk, S. S., & Taşdemir, Y. (2014b). The investigation of atmospheric deposition distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in Turkey. *Atmospheric Environment*, *87*, 207–217. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.008

Cizmecioglu, S. C., & Muezzinoglu, A. (2008). Solubility of deposited airborne heavy metals. *Atmospheric Research*, *89*(4), 396–404. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.03.012

Correa, O., Raun, L., Rifai, H., Suarez, M., Holsen, T., & Koenig, L. (2006). Depositional flux of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in an urban setting. *Chemosphere*, *64*(9), 1550–1561. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.020

Couvidat, F., & Bessagnet, B. (2021). Role of ecosystem-atmosphere exchanges of semi-volatile organic compounds in organic aerosol formation. *Atmospheric Environment*, *263*, 118541. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118541

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

Deng, Y., Peng, P., Jia, L., Yin, H., Hu, J., & Mao, W. (2020). Atmospheric bulk deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in

the vicinity of MSWI in Shanghai, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *196*(March), 110493. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110493

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. *Atmospheric Environment*, *45*(15), 2541–2548. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.022

Dewulf, J., Van Langenhove, H., & Heireman, B. (1998). The air/water exchange of volatile organic compounds from waters in the transient and turbulent regime. *Water Research*, *32*(7), 2106–2112. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00457-0

Diletti, G., Ceci, R., De Benedictis, A., Leva, M., Migliorati, G., Pirito, L., Vairano, I., & Fernandes, A. R. (2020). Polybrominated dibenzo-p-dioxins and furans (PBDD/Fs) in Italian food: Occurrence and dietary exposure. *Science of The Total Environment*, *741*, 139916. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139916

Donmez, T., Gülegen, B., & Taşdemir, Y. (2025). Concentrations, temporal variations, human exposures and source identifications of PCDD/fs from an urban site employing passive air samplers in Bursa, Türkiye. *Urban Climate*, *63*, 102585. https://doi.org/10.1016/j.uclim.2025.102585

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

Eitzer, B. D., & Hites, R. A. (1989). Atmospheric Transport and Deposition of Polychlorinated Dlbenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans. *Environmental Science and Technology*, *23*(11), 1396–1401. https://doi.org/10.1021/es00069a011

Eker, G., & Taşdemir, Y. (2018). Atmospheric Deposition of Organochlorine Pesticides (OCPs): Species, Levels, Diurnal and Seasonal Fluctuations, Transfer Velocities. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *75*(4), 625–633. https://doi.org/10.1007/s00244-018-0560-8

Eker Sanli, G., & Taşdemir, Y. (2023). Temporal Variations of PCBs and Their Estimated Air-Soil Exchange Fluxes Measured in Seven Sites in Bursa-Turkey. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, *32*(7), 843–861. https://doi.org/10.1080/15320383.2022.2143480

Esen, F., Siddik Cindoruk, S., & Taşdemir, Y. (2008). Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey. *Environmental Pollution*. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.05.031

Esen, F., Taşdemir, Y., & Siddik Cindoruk, S. (2010). Determination of mass transfer rates and deposition levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using a modified water surface sampler. *Atmospheric Pollution Research*, *1*(3), 177–183. https://doi.org/10.5094/APR.2010.023

Fan, Q., Yao, Y., Liao, Q., Chen, H., Zou, X., Fu, G., Feng, Z., Ding, Y., & Yuan, F. (2023). Marine Heatwaves Contribute More to Changing Air-Water Exchange of Semi-Volatile Organic Compounds Than Mean Sea Surface Temperature Rise. *Earth's Future*, *11*(7). https://doi.org/10.1029/2022EF003242

Fan, X., Wang, Z., Li, Y., Wang, H., Fan, W., & Dong, Z. (2021). Estimating the dietary exposure and risk of persistent organic pollutants in China: A national analysis. *Environmental Pollution*, *288*, 117764. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117764

Fardin, A. B., Jamshidi-Zanjani, A., & Saeedi, M. (2025). A comprehensive review of soil remediation contaminated by persistent organic pollutants using electrokinetic:

Challenging enhancement techniques. *Journal of Environmental Management*, *373*, 123587. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123587

Franz, T. P., Eisenreich, S. J., & Holsen, T. M. (1998). Dry Deposition of Particulate Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Lake Michigan. *Environmental Science & Technology*, *32*(23), 3681–3688. https://doi.org/10.1021/es980107a

Galbán-Malagón, C., Berrojalbiz, N., Ojeda, M.-J., & Dachs, J. (2012). The oceanic biological pump modulates the atmospheric transport of persistent organic pollutants to the Arctic. *Nature Communications*, *3*(1), 862. https://doi.org/10.1038/ncomms1858

Gigliotti, C. L., Brunciak, P. A., Dachs, J., Glenn, T. R., Nelson, E. D., Totten, L. A., & Eisenreich, S. J. (2002). Air—water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in the New York—New Jersey, USA, Harbor Estuary. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *21*(2), 235–244. https://doi.org/10.1002/etc.5620210203

Giorgi, F. (1988). Dry deposition velocities of atmospheric aerosols as inferred by applying a particle dry deposition parameterization to a general circulation model. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, *40*(1), 23. https://doi.org/10.3402/tellusb.v40i1.15627

Guerzoni, S., Rossini, P., Molinaroli, E., Rampazzo, G., & Raccanelli, S. (2004). Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the Lagoon of Venice, Italy. *Chemosphere*, *54*(9), 1309–1317. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00249-2

Gülegen, B. (2024). *Investigation of Atmospheric Concentrations and Particulate-Gas Partitioning of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated dibenzo-furans. MSc Thesis of Bursa Uludag University, Bursa.* Bursa Uludag University.

Gülegen, B., Noori, A. A., & Taşdemir, 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

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

Günindi, M., & Taşdemir, Y. (2010). Atmospheric polychlorinated biphenyl (pcb) inputs to a coastal city near the marmara sea. *Marine Pollution Bulletin*, *60*(12), 2242–2250. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.08.012

Günindi, M., & Taşdemir, Y. (2011). Wet and Dry Deposition Fluxes of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in an Urban Area of Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, *215*(1–4), 427–439. https://doi.org/10.1007/s11270-010-0488-8

Güzel, B., Canlı, O., & Çelebi, A. (2022). Characterization, source and risk assessments of sediment contaminants (PCDD/Fs, DL-PCBs, PAHs, PCBs, OCPs, metals) in the urban water supply area. *Applied Geochemistry*, *143*, 105394. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105394

Güzel, B., Çetintürk, K., Canlı, O., & Karademir, A. (2024). Spatial distribution, source identification, and risk assessment of polychlorinated organic pollutants (PCDD/Fs and DL-PCBs) in the sediments of the largest urban water supply area (Iznik lake) in the Marmara region, Bursa, Türkiye. *CATENA*, *234*, 107566. https://doi.org/10.1016/j.catena.2023.107566

Halsall, C. J., Coleman, P. J., & Jones, K. C. (1997). Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities. *Chemosphere*, *35*(9), 1919–1931. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00265-8

He, J., & Balasubramanian, R. (2009). A study of precipitation scavenging of semivolatile organic compounds in a tropical area. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *114*(D12). https://doi.org/10.1029/2008JD011685

Hişmioğulları, Ş. E., Hişmioğulları, A. A., & Aşkar, T. K. (2012). Dïoksïn ve dïoksin benzeri kimyasallarin toksik etkileri. *Balıkesir SAğlık Bilimleri Dergisi*, *1*(1), 23–27.

Ho, Q. T., Frantzen, S., Nilsen, B. M., Nøstbakken, O. J., Azad, A. M., Duinker, A., Madsen, L., & Bank, M. S. (2023). Congener-specific accumulation of persistent organic pollutants in marine fish from the Northeast Atlantic Ocean. *Journal of Hazardous Materials*, *457*, 131758. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131758

Huang, C.-J., Chen, K.-S., Lai, Y.-C., Wang, L.-C., & Chang-Chien, G.-P. (2011). Characterization of Atmospheric Dry Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofuran in a Rural Area of Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *11*(4), 448–459. https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.03.0033

Huang, C. J., Chen, K. S., Lai, Y. C., Wang, L. C., & Chang-Chien, G. P. (2011). Wet deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofuran in a rural area of Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *11*(6), 732–748. https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.08.0123

Hwey-Lin Sheu, t Wen-Jhy Lee/ Chun-Ching Su/ How-Ran Chao, and V.-C. F. (1996). Dry Deposıtion Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Ambient Air. *Journal of Environmental Engineering*, 1101–1109.

Hwey-Lin Sheu, Lee, t W.-J., Su, C.-C., Chao, H.-R., & Fan., V.-C. (1996). *Dry Deposition Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Ambient Air* (pp. 1101–1109). Journal of Environmental Engineering.

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/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124717

Jones, K. C., & Duarte-Davidson, R. (1997). Transfers of airborne PCDD/Fs to bulk deposition collectors and herbage. *Environmental Science and Technology*, *31*(10), 2937–2943. https://doi.org/10.1021/es970133t

Jurado, E., Dachs, J., Duarte, C. M., & Simó, R. (2008). Atmospheric deposition of organic and black carbon to the global oceans. *Atmospheric Environment*, *42*(34), 7931–7939. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.029

Kaupp, H., & McLachlan, M. S. (2000). Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, *34*(1), 73–83. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00298-8

Khuman, S. N., & Chakraborty, P. (2019). Air-water exchange of pesticidal persistent organic pollutants in the lower stretch of the transboundary river Ganga, India. *Chemosphere*, *233*, 966–974. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.223

Kim, K.-S., Hong, K.-H., Ko, Y.-H., Yoon, K.-D., & Kim, M.-G. (2003). Emission characteristics of PCDD/Fs in diesel engine with variable load rate. *Chemosphere*, *53*(6), 601–607. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00540-X

Kirchner, M., Freier, K. P., Denner, M., Ratz, G., Jakobi, G., Körner, W., Ludewig, E.,

Schaub, M., Schramm, K. W., Weiss, P., & Moche, W. (2020). Air concentrations and deposition of chlorinated dioxins and furans (PCDD/F) at three high alpine monitoring stations: Trends and dependence on air masses. *Atmospheric Environment*, *223*(December 2019). https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117199

Klima, V., Chadyšienė, R., Ivanec-Goranina, R., Jasaitis, D., & Vasiliauskienė, V. (2020). Assessment of Air Pollution with Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofuranes (PCDFs) in Lithuania. *Atmosphere*, *11*(7), 759. https://doi.org/10.3390/atmos11070759

Knote, C., Hodzic, A., & Jimenez, J. L. (2015). The effect of dry and wet deposition of condensable vapors on secondary organic aerosols concentrations over the continental US. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*(1), 1–18. https://doi.org/10.5194/acp-15-1-2015

Koester, C. J., & Hites, R. A. (1992a). Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans. *Environmental Science & Technology*, *26*(7), 1375–1382. https://doi.org/10.1021/es00031a015

Koester, C. J., & Hites, R. A. (1992b). Wet and Dry Deposition of Chlorinated Dioxins and Furans. *Environmental Science and Technology*, *26*(7), 1375–1382. https://doi.org/10.1021/es00031a015

Kwok, E. S. C., Arey, J., & Atkinson, R. (1994). Gas-phase atmospheric chemistry of dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran. *Environmental Science & Technology*, *28*(3), 528–533. https://doi.org/10.1021/es00052a028

Kwok, E. S. C., Atkinson, R., & Arey, J. (1995). Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of the OH Radical with Dichlorobiphenyls, 1-Chlorodibenzo-p-dioxin, 1,2-Dimethoxybenzene, and Diphenyl Ether: Estimation of OH Radical Reaction Rate Constants for PCBs, PCDDs, and PCDFs. *Environmental Science & Technology*, *29*(6), 1591–1598. https://doi.org/10.1021/es00006a024

Lee, K.-L., Lee, W.-J., Mwangi, J. K., Wang, L.-C., Gao, X., & Chang-Chien, G.-P. (2016). Atmospheric PM2.5 and Depositions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Kaohsiung Area, Southern Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *16*(7), 1775–1791. https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.04.0168

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. *Environmental Science and Technology*, *38*(19), 4937–4944. https://doi.org/10.1021/es0499795

Lee, Y.-Y., Hou, W.-C., Zhu, J., & Wang, W. (2018a). Atmospheric (Dry + Wet) Deposition of PCDD/Fs in Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *18*(11), 2788–2800. https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.10.0363

Lee, Y.-Y., Hou, W.-C., Zhu, J., & Wang, W. (2018b). Wet Deposition of PCDD/Fs in Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *18*(10), 2600–2611. https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.07.0270

Lee, Y.-Y., Wang, L.-C., Zhu, J., Wu, J.-L., & Lee, K.-L. (2018). Atmospheric PM2.5 and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *18*(3), 762–779. https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.02.0050

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, D., Cao, R., Zhang, H., Fan, Y., Zhou, M., Shi, H., & Chen, J. (2025). Investigation into the bromination of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Journal of Hazardous Materials*, *494*, 138505. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.138505

Li, J., Lu, Y., Wang, G., Jiao, W., Chen, C., Wang, T., Luo, W., & Giesy, J. P. (2010). Evaluation and Spatial Diffusion of Health Risk of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Soils Surrounding Chemical Industrial Parks in China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, *16*(5), 989–1006. https://doi.org/10.1080/10807039.2010.512238

Li, M., Wang, C., Cen, K., Ni, M., & Li, X. (2018). Emission characteristics and vapour/particulate phase distributions of PCDD/F in a hazardous waste incinerator under transient conditions. *Royal Society Open Science*, *5*(1), 171079. https://doi.org/10.1098/rsos.171079

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

Lin, L.-F., Shih, S.-I., Su, J.-W., Shih, M., Lin, K.-C., Wang, L.-C., & Chang-Chien, G.-P. (2010). Dry and Wet Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans on the Drinking Water Treatment Plant. *Aerosol and Air Quality Research*, *10*(3), 231–244. https://doi.org/10.4209/aaqr.2009.09.0059

Lin, X., Qian, J., Ma, Y., Ying, Y., Xiang, W., Yan, J., & Li, X. (2025). Formation and efficient inhibition of polychlorinated-ρ-dibenzodioxins and dibenzofurans during pyrolytic gasification of rural solid waste: Laboratory, pilot, and full-scale experiments. *Chemical Engineering Journal*, *523*, 168389. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.168389

Liss, P. . (1973). Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, *20*(3), 221–238. https://doi.org/10.1016/0011-7471(73)90013-2

Liu, F., Xu, Y., Liu, J., Liu, D., Li, J., Zhang, G., Li, X., Zou, S., & Lai, S. (2013). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a coastal site of Hong Kong, South China. *Atmospheric Environment*, *69*, 265–272. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.12.024

Liu, L., Chen, X., Yin, W., Wu, H., Huang, J., Yang, Y., Gao, Z., Huang, J., Fu, J., & Han, J. (2023). Identification and verification of PCDD/Fs indicators from four typical large-scale municipal solid waste incinerations with large sample size in China. *Waste Management*, *172*, 101–107. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.10.016

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*(1), 53–81. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00237-X

Lohmann, R., Nelson, E., Eisenreich, S. J., & Jones, K. C. (2000). Evidence for Dynamic Air−Water Exchange of PCDD/Fs: A Study in the Raritan Bay/Hudson River Estuary. *Environmental Science & Technology*, *34*(15), 3086–3093. https://doi.org/10.1021/es990934r

Lomnicki, S., & Nganai, S. (2017). Surface catalysed PCDD/F formation from precursors - high PCDF yield does not indicate de novo mechanism! *International Journal of Environment and Pollution*, *61*(3/4), 208.

https://doi.org/10.1504/IJEP.2017.10008687
Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K. C., & Lee, S. C. (2006). Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: Volume I: Introduction and hydrocarbons. In *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate For Organic Chemicals: Volume I: Introduction and Hydrocarbons: Vol. III*.
Mackay, D., & Yeun, A. T. K. (1983). Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water. *Environmental Science & Technology*, *17*(4), 211–217. https://doi.org/10.1021/es00110a006
McLachlan, M. S., & Sellström, U. (2009). Precipitation scavenging of particle-bound contaminants – A case study of PCDD/Fs. *Atmospheric Environment*, *43*(38), 6084–6090. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.037
McVeety, B. D., & Hites, R. A. (1988). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. *Atmospheric Environment (1967)*, *22*(3), 511–536. https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90196-5
Mi, H.-H., Wu, Z.-S., Lin, L.-F., Lai, Y.-C., Lee, Y.-Y., Wang, L.-C., & Chang-Chien, G.-P. (2012). Atmospheric Dry Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins/Dibenzofurans (PCDD/Fs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Southern Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *12*(5), 1016–1029. https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.07.0172
Moon, H. B., Lee, S. J., Choi, H. G., & Ok, G. (2005). Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in urban and suburban areas of Korea. *Chemosphere*, *58*(11), 1525–1534. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.014
Morales, L., Dachs, J., Fernández-Pinos, M.-C., Berrojalbiz, N., Mompean, C., González-Gaya, B., Jiménez, B., Bode, A., Ábalos, M., & Abad, E. (2015). Oceanic Sink and Biogeochemical Controls on the Accumulation of Polychlorinated Dibenzo- p -dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in Plankton. *Environmental Science & Technology*, *49*(23), 13853–13861. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01360
Morales, L., Dachs, J., González-Gaya, B., Hernán, G., Ábalos, M., & Abad, E. (2014). Background Concentrations of Polychlorinated Dibenzo- p -Dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in the Global Oceanic Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, *48*(17), 10198–10207. https://doi.org/10.1021/es5023619
Muezzinoglu, A., & Cizmecioglu, S. C. (2006). Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area. *Atmospheric Research*, *81*(1), 1–16. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2005.10.004
Münnich, K. O., Clarke, W. B., Fischer, K. H., Flothmann, D., Kromer, B., Roether, W., Siegenthaler, U., Top, Z., & Weiss, W. (1978). Gas Exchange and Evaporation Studies in a Circular Wind Tunnel, Continuous Radon-222 Measurements at Sea, and Tritium/Helium-3 Measurements in a Lake. In *Turbulent Fluxes Through the Sea Surface, Wave Dynamics, and Prediction* (pp. 151–166). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-9806-9_11
Murray, M. W., & Andren, A. W. (1992). Precipitation scavenging of polychlorinated biphenyl congeners in the great lakes region. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, *26*(5), 883–897. https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90247-I
Ngo, T. H., Tsou, H. H., Chen, Y. F., Chen, Y. W., & Chi, K. H. (2018). Sources identification of PCDD/Fs in soil and atmospheric deposition in Taiwan. *Chemosphere*, *208*, 374–381.

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.195
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/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126979
Noori, A. A., Gülegen, B., & Taşdemir, 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
Noori, A. A., Gülegen, B., & Taşdemir, 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
Odabasi, M., & Adali, M. (2016). Determination of temperature dependent Henry's law constants of polychlorinated naphthalenes: Application to air-sea exchange in Izmir Bay, Turkey. *Atmospheric Environment*, *147*, 200–208. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.009
Odabasi, M., Cetin, B., Demircioglu, E., & Sofuoglu, A. (2008). Air–water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) at a coastal site in Izmir Bay, Turkey. *Marine Chemistry*, *109*(1–2), 115–129. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.01.001
Odabasi, M., Sofuoglu, A., & Holsen, T. M. (2001). Mass transfer coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to the water surface sampler: Comparison to modeled results. *Atmospheric Environment*, *35*(9), 1655–1662. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00439-8
Odabasi, M., Sofuoglu, A., Vardar, N., Taşdemir, Y., & Holsen, T. M. (1999). Measurement of Dry Deposition and Air−Water Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with the Water Surface Sampler. *Environmental Science & Technology*, *33*(3), 426–434. https://doi.org/10.1021/es9801846
Offenthaler, I., Jakobi, G., Kaiser, A., Kirchner, M., Kräuchi, N., Niedermoser, B., Schramm, K.-W., Sedivy, I., Staudinger, M., Thanner, G., Weiss, P., & Moche, W. (2009). Novel sampling methods for atmospheric semi-volatile organic compounds (SOCs) in a high altitude alpine environment. *Environmental Pollution*, *157*(12), 3290–3297. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.053
Ogura, I., Masunaga, S., & Nakanishi, J. (2001a). Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto region, Japan. *Chemosphere*, *44*(6), 1473–1487. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00314-3
Ogura, I., Masunaga, S., & Nakanishi, J. (2001b). Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan. *Chemosphere*, *44*(6), 1473–1487. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00314-3
Oh, J.-E., Chang, Y.-S., Kim, E.-J., & Lee, D.-W. (2002). Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in different sizes of airborne particles. *Atmospheric Environment*, *36*(32), 5109–5117. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00457-5
Oka, H., Kakimoto, H., Miyata, Y., Yonezawa, Y., Niikawa, A., Kyudoh, H., Kizu, R., & Hayakawa, K. (2006). Atmospheric Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) in Kanazawa, Japan.

Journal of Health Science, *52*(3), 300–307. https://doi.org/10.1248/jhs.52.300

Pacyna, J. M. (2008). Atmospheric Deposition. In *Encyclopedia of Ecology* (pp. 275–285). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00258-5

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. *Scientific Reports*, *11*(1), 8093. https://doi.org/10.1038/s41598-021-87468-5

Penman, H. L. (1948). Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, *193*(1032), 120–145. https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0037

Pereira, M. D. S. (2004). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): Main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. In *Quimica Nova* (Vol. 27, Issue 6, pp. 934–943). https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600018

Persson, N. J., Cousins, I. T., Molvær, J., Broman, D., & Næs, K. (2006). Modelling the long-term fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs) in the Grenland Fjords, Norway. *Science of The Total Environment*, *369*(1–3), 188–202. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.009

Plaku-Alakbarova, B., Sergeyev, O., Williams, P. L., Burns, J. S., Lee, M. M., Hauser, R., & Korrick, S. A. (2021). Peripubertal serum levels of dioxins, furans and PCBs in a cohort of Russian boys: can empirical grouping methods yield meaningful exposure variables? *Chemosphere*, *275*, 130027. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130027

Polak-Juszczak, L., Waszak, I., Szlinder-Richert, J., & Wójcik, I. (2022). Levels, time trends, and distribution of dioxins and polychlorinated biphenyls in fishes from the Baltic Sea. *Chemosphere*, *306*, 135614. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135614

Pozo, K., Gómez, V., Tucca, F., Galbán-Malagón, C., Ahumada, R., Rudolph, A., Klánová, J., & Lammel, G. (2022). Multicompartmental analysis of POPs and PAHs in Concepción Bay, central Chile: Part II – Air-sea exchange during Austral summer. *Marine Pollution Bulletin*, *177*, 113518. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113518

Pryor, S. C., Crippa, P., & Sullivan, R. C. (2015). Atmospheric Chemistry. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09177-6

Rasiq, K. T., El-Maradny, A., Orif, M., Bashir, M. E., & Turki, A. J. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons in two polluted lagoons, eastern coast of the Red Sea: Levels, probable sources, dry deposition fluxes and air-water exchange. *Atmospheric Pollution Research*, *10*(3), 880–888. https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.12.016

Rathna, R., Varjani, S., & Nakkeeran, E. (2018). Recent developments and prospects of dioxins and furans remediation. *Journal of Environmental Management*, *223*, 797–806. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.095

Ren, M., Peng, P., Zhang, S., Yu, L., Zhang, G., Mai, B., Sheng, G., & Fu, J. (2007). Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, *41*(3), 592–605. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.025

Rene P. Schwarzenbach, P. M. G. and D. M. I. (2003). Environmental Organic Chemistry (2 nd Edition). Wiley Interscience, New York, USA. *Praxis*, *92*(22).

https://doi.org/10.1024/0369-8394.92.22.1031
Rohwer, C. (1931). *Evaporation from Free Water Surfaces. Technical Bulletin 271, US Department of Agriculture, Washington DC.*
Rossini, P., Guerzoni, S., Matteucci, G., Gattolin, M., Ferrari, G., & Raccanelli, S. (2005). Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy. *Science of The Total Environment*, *349*(1–3), 190–200. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.011
Sakai, S.-I., Hayakawa, K., Takatsuki, H., & Kawakami, I. (2001). Dioxin-like PCBs Released from Waste Incineration and Their Deposition Flux. *Environmental Science & Technology*, *35*(18), 3601–3607. https://doi.org/10.1021/es001945j
Sakata, M., & Asakura, K. (2011). Atmospheric dry deposition of trace elements at a site on Asian-continent side of Japan. *Atmospheric Environment*, *45*(5), 1075–1083. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.043
Sakata, M., Tani, Y., & Takagi, T. (2008). Wet and dry deposition fluxes of trace elements in Tokyo Bay. *Atmospheric Environment*, *42*(23), 5913–5922. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.027
Sakın, A. E., & Taşdemir, Y. (2020). Determination of fluxes and mass transfer coefficients of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Atmospheric Pollution Research*, *11*(8), 1379–1385. https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.05.006
Salamanca, M., Chandía, C., & Hernández, A. (2016). Impact of forest fires on the concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in coastal waters of central Chile. *Science of The Total Environment*, *573*, 1397–1405. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.113
Sanli, G., Celik, S., Joubi, V., & Taşdemir, Y. (2023). Concentrations, phase exchanges and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) In Bursa-Turkey. *Environmental Research*, *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). *Environmental Research*, *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
Schröder, J., Welsch-Pausch, K., & McLachlan, M. S. (1997). Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil. *Atmospheric Environment*, *31*(18), 2983–2989. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00107-6
Schuhmacher, M., Jones, K. C., & Domingo, J. L. (2006). Air-vegetation transfer of PCDD/PCDFs: An assessment of field data and implications for modeling. *Environmental Pollution*, *142*(1), 143–150. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.09.017
Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D. M. (2003). *Environmental Organic Chemistry (2 nd Edition)* (Wiley_ Int).
Seyfioglu, R., & Odabasi, M. (2006). Investigation of air-water exchange of formaldehyde using the water surface sampler: Flux enhancement due to chemical reaction. *Atmospheric Environment*, *40*(19), 3503–3512.

https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.01.048
Shahin, U. M., Holsen, T. M., & Odabasi, M. (2002). Dry deposition measured with a water surface sampler: A comparison to modeled results. *Atmospheric Environment*, *36*(20), 3267–3276. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00315-1
Sharma, M., & McBean, E. A. (2002). Atmospheric PAH Deposition: Deposition Velocities and Washout Ratios. *Journal of Environmental Engineering*, *128*(2), 186–195. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:2(186)
Shih, M., Lee, W. S., Chang-Chien, G. P., Wang, L. C., Hung, C. Y., & Lin, K. C. (2006). Dry deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in ambient air. *Chemosphere*, *62*(3), 411–416. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.064
Silsby, J. A., Simon, S., Walsh, J. L., & Hasan, M. I. (2021). The Influence of Gas–Liquid Interfacial Transport Theory on Numerical Modelling of Plasma Activation of Water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, *41*(5), 1363–1380. https://doi.org/10.1007/s11090-021-10182-7
Simcik, M. (2004). The importance of surface adsorption on the washout of semivolatile organic compounds by rain. *Atmospheric Environment*, *38*(3), 491–501. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.013
Singh, S. B., & Kulshrestha, G. (1997). Gas chromatographic analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Journal of Chromatography A*, *774*(1–2), 97–109. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00336-1
Sobotka, J., Smedes, F., & Vrana, B. (2022). Performance comparison of silicone and low-density polyethylene as passive samplers in a global monitoring network for aquatic organic contaminants. *Environmental Pollution*, *302*, 119050. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119050
Song, A., Li, H., Liu, M., Peng, P., Hu, J., Sheng, G., & Ying, G. (2022). Polybrominated dibenzo-p-dioxins/furans (PBDD/Fs) in soil around municipal solid waste incinerator: A comparison with polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs). *Environmental Pollution*, *293*, 118563. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118563
Song, S., Chen, K., Huang, T., Ma, J., Wang, J., Mao, X., Gao, H., Zhao, Y., & Zhou, Z. (2023). New emission inventory reveals termination of global dioxin declining trend. *Journal of Hazardous Materials*, *443*, 130357. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130357
Suryani R., C., Lee, W.-J., Mutiara M.P., E., Mwangi, J. K., Wang, L.-C., Lin, N.-H., & Chang-Chien, G.-P. (2015). Atmospheric Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans at Coastal and High Mountain Areas in Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *15*(4), 1390–1411. https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.04.0246
Sverdrup, H. U. M. W. J. and R. H. F. (1942). *The Oceans, their physics, chemistry, and general biology. Printice-Hall, Inc., New York.*
Taşdemir, Y., & Esen, F. (2007). Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmospheric Environment*, *41*(6), 1288–1301. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.037
Taşdemir, Y., & Esen, F. (2008). Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their mass transfer coefficients determined at a trafficked site. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. https://doi.org/10.1007/s00244-007-9096-z

Taşdemir, Y., & Gunez, H. (2006). Dry deposition of sulfur containing species to the water surface sampler at two sites. *Water, Air, and Soil Pollution*, *175*(1–4), 223–240. https://doi.org/10.1007/s11270-006-9134-x

Taşdemir, Y., & Holsen, T. M. (2005). Measurement of particle phase dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) with a water surface sampler. *Atmospheric Environment*, *39*(10), 1845–1854. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.11.041

Taşdemir, Y., & Holsen, T. M. (2006). Gas-phase deposition of polychlorinated biphenyls (PCBs) to a water surface sampler. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, *41*(10), 2071–2087. https://doi.org/10.1080/10934520600867797

Taşdemir, Y., & Holsen, T. M. (2006). Gas-Phase Deposition of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) to a Water Surface Sampler. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, *41*(10), 2071–2087. https://doi.org/10.1080/10934520600867797

Taşdemir, Y., Odabasi, M., & Holsen, T. M. (2005). Measurement of the vapor phase deposition of polychlorinated bipheyls (PCBs) using a water surface sampler. *Atmospheric Environment*, *39*(5), 885–897. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.032

Taşdemir, Y., Odabasi, M., & Holsen, T. M. (2007). PCB mass transfer coefficients determined by application of a water surface sampler. *Chemosphere*, *66*(8), 1554–1560. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.08.009

Taşdemir, Y., Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Murphy, T. J., & Holsen, T. M. (2004). Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles. *Atmospheric Environment*, *38*(16), 2447–2456. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.006

Teunen, L., De Jonge, M., Malarvannan, G., Covaci, A., Belpaire, C., Focant, J.-F., Blust, R., & Bervoets, L. (2021). Effect of abiotic factors and environmental concentrations on the bioaccumulation of persistent organic and inorganic compounds to freshwater fish and mussels. *Science of The Total Environment*, *799*, 149448. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149448

Themba, N., Sibali, L. L., & Chokwe, T. B. (2023). A review on the formation and remediations of polychlorinated dibenzo p-dioxins and dibenzo-furans (PCDD/Fs) during thermal processes with a focus on MSW process. *Air Quality, Atmosphere & Health*, *16*(10), 2115–2132. https://doi.org/10.1007/s11869-023-01394-1

Thibodeaux, L. J. (1979). *Chemodynamics: Environmental Movement of Chemical in Air, Water, and Soil. Wiley, New York.*

Thomas M. Holsen, Kenneth E. Noll, Shi-Ping Liu, and W.-J. L. (1991). Dry Deposition of Polychlorinated Biphenyls in Urban Areas. *Environmental Science and Technology*, *25*(6), 1075–1081.

Tian, X., Cui, K., Sheu, H.-L., Hsieh, Y.-K., & Yu, F. (2021). Atmospheric Wet Deposition of PCDD/Fs in the Ambient Air. *Aerosol and Air Quality Research*, *21*(6), 210096. https://doi.org/10.4209/aaqr.210096

Totten, L. A., Gigliotti, C. L., VanRy, D. A., Offenberg, J. H., Nelson, E. D., Dachs, J., Reinfelder, J. R., & Eisenreich, S. J. (2004). Atmospheric Concentrations and Deposition of Polychorinated Biphenyls to the Hudson River Estuary. *Environmental Science & Technology*, *38*(9), 2568–2573. https://doi.org/10.1021/es034878c

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

Ulaszewska, M. M., Zuccato, E., & Davoli, E. (2011). PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in human milk and estimation of infants' daily intake: A review. *Chemosphere*, *83*(6), 774–782. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.066

US-EPA. (2025). *Estimated Diffusion Coefficients in Air and Water Extended Version*. https://www3.epa.gov/ceampubl/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion-ext.html

Vardar, N., Odabasi, M., & Holsen, T. M. (2002). Particulate Dry Deposition and Overall Deposition Velocities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Environmental Engineering*, *128*(3), 269–274. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(269)

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

Vu, T. K., Fauvelle, V., Nguyen, T. T., Bui, V. H., & Malleret, L. (2025). Occurrence and levels of industrial persistent organic pollutants under the Stockholm convention: A review of water resources in southeast Asian countries. *Journal of Hazardous Materials Advances*, *20*, 100872. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100872

Wallenhorst, T., Krauβ, P., & Hagenmaier, H. (1997). PCDD/F in ambient air and deposition in Baden-Württemberg, Germany. *Chemosphere*, *34*(5–7), 1369–1378. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00434-7

Wang, C., Xu, Z., Lai, C., & Sun, X. (2018). Beyond the standard two-film theory: Computational fluid dynamics simulations for carbon dioxide capture in a wetted wall column. *Chemical Engineering Science*, *184*, 103–110. https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.021

Wang, W.-C., Lin, W.-H., Kuo, C.-P., & Wu, J.-Y. (2012). The relation between dioxin concentration from exhaust gas of diesel engine and chlorine content. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *94*, 10–16. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.010

Wang, W., Cui, K., Zhao, R., Lee, W.-J., & Yan, P. (2018). Sensitivity Analyses for Atmospheric Scavenging Ratio of Total PCDD/Fs-TEQ Wet Deposition: Case of Wuhu City, China. *Aerosol and Air Quality Research*, *18*(3), 719–733. https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.01.0032

Wang, X., Rao, Q., Zhang, Q., Liu, C., Li, Y., Wang, D., Huang, D., Li, Y., Yao, C., & Song, W. (2024). Tissue distribution and exposure risk assessment of dioxins, dioxin-like polychlorinated biphenyls and perfluoroalkyl substances in red swamp crayfish. *Food Control*, *166*, 110747. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110747

Wang, Y.-F., Hou, H.-C., Li, H.-W., Lin, L.-F., Wang, L.-C., Chang-Chien, G.-P., & You, Y.-S. (2010). Dry and Wet Depositions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Atmosphere in Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, *10*(4), 378–390. https://doi.org/10.4209/aaqr.2010.04.0024

Web., W. on the. (2025). *Dissolved Oxygen.* https://www.waterontheweb.org/under/waterquality/dosatcalc.html

Wei, J., Li, H., & Liu, J. (2021). Phase distribution of PCDD/Fs in flue gas from municipal solid waste incinerator with ultra-low emission control in China. *Chemosphere*, *276*, 130166. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130166

Whitman, W. G. (1923). The Two-Film Theory of Gas Absorption. *Chemical and Metallurgical Engineering*, 146-29.4.

Wu, Y., Lin, L., Hsieh, L., Wang, L., & Chang-chien, G. (2009). *Atmospheric dry deposition of polychlorinated dibenzo- p -dioxins and dibenzofurans in the vicinity of municipal solid waste incinerators*. *162*(July 2005), 521–529. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.075

Xiang, W., Fu, F., Shang, X., Xu, J., Yu, F., Lai, D., & Shan, Y. (2025). Investigation and risk assessment of PCDDs, PCDFs, and dl-PCBs in Chinese mitten crab (Eriocheir sinensis) from the South Dongting lake area, China. *Emerging Contaminants*, *11*(3), 100521. https://doi.org/10.1016/j.emcon.2025.100521

Yi, S., Holsen, T. M., Zhu, X., & Noll, K. E. (1997). Sulfate dry deposition measured with a water surface sampler: A comparison to modeled results. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *102*(D16), 19695–19705. https://doi.org/10.1029/97JD01479

Yi, S. M., Holsen, T. M., & Noll, K. E. (1997). Comparison of dry deposition predicted from models and measured with a water surface sampler. *Environmental Science and Technology*, *31*(1), 272–278. https://doi.org/10.1021/es960410g

Yu, F., Cui, K., Sheu, H.-L., Hsieh, Y.-K., & Tian, X. (2021). Atmospheric Concentration, Particle-bound Content, and Dry Deposition of PCDD/Fs. *Aerosol and Air Quality Research*, *21*(5), 210059. https://doi.org/10.4209/aaqr.210059

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

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, X., Li, L., Xie, Z., Ma, J., Li, Y.-F., Cai, M., Ren, N.-Q., Kallenborn, R., Zhang, Z.-F., Zhang, X., & C.G. Muir, D. (2024). Exploring global oceanic persistence and ecological effects of legacy persistent organic pollutants across five decades. *Science Advances*, *10*(39). https://doi.org/10.1126/sciadv.ado5534

Zhao, C., Yang, L., Sun, Y., Chen, C., Huang, Z., Yang, Q., Yun, J., Habib, A., Liu, G., Zheng, M., & Jiang, G. (2024). Atmospheric emissions of hexachlorobutadiene in fine particulate matter from industrial sources. *Nature Communications*, *15*(1), 4737. https://doi.org/10.1038/s41467-024-49097-0

Zhao, Y., Cui, K., Chen, S., Yin, Z., Chao, H.-R., & Chang-Chien, G.-P. (2018). Atmospheric PM2.5, Total PCDD/Fs-WHO2005-TEQ Level and Wet Deposition: Cases of Jinan and Weihai Cities, China. *Aerosol and Air Quality Research*, *18*(12), 3081–3095. https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.11.0395

Zhu, J., Tang, H., Xing, J., Lee, W.-J., Yan, P., & Cui, K. (2017). Atmospheric Deposition

of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Two Cities of Southern China. *Aerosol and Air Quality Research*, *17*(7), 1798–1810. https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.05.0177

Zhu, J., Xing, J., Tang, H., Lee, W.-J., Yan, P., Cui, K., & Huang, Q. (2017). Atmospheric Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Two Cities of Northern China. *Aerosol and Air Quality Research*, *17*(8), 2027–2040. https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.06.0217