POLİKLORLU DİBENZO-P-DİOKSİNLER VE POLİKLORLU DİBENZO-FURANLARIN (PCDD/F'LER) TOPRAKTAKİ ZAMAN VE MEKÂNA BAĞLI DEĞİŞİMLERİ İLE TOPRAK-HAVA ARAKESİTİNDEKİ GEÇİŞLER

Fatma DURMUŞ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİKLORLU DİBENZO-P-DİOKSİNLER VE POLİKLORLU DİBENZO-FURANLARIN (PCDD/F'LER) TOPRAKTAKİ ZAMAN VE MEKANA BAĞLI DEĞİŞİMLERİ İLE TOPRAK-HAVA ARAKESİTİNDEKİ GEÇİŞLER

Fatma DURMUŞ
0009-0009-0870-1059

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve Poliklorlu dibenzo-furanların (PCDD/F'ler) Topraktaki Zaman ve Mekana Bağlı Değişimleri ile Toprak-Hava Arakesitindeki Geçişler

Fatma DURMUŞ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve dibenzofuranlar (PCDD/F'ler), bir grup kalıcı organik kirletici bileşik, biyolojik birikim ve toksisiteleri nedeniyle bilim dünyasının önemle üzerinde durduğu bir kirletici grubudur. Bu çalışma, hava ve toprak örneklerinde PCDD (poliklorlu dibenzo-p-dioksinler) ve PCDF (poliklorlu dibenzofuranlar) seviyelerinin mevsimsel dağılımını belirlemeyi ve hava-toprak arakesitindeki PCDD/F değişimi inceleyerek insan sağlığına yönelik olası riskleri ortaya koymayı amaçlamıştır. BUTAL bölgesinde havadaki $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları 0,31 ile 0,83 pg/m^3 arasında değişmekte olup, ortalama 0,55 ± 0,17 pg/m^3'tür. Topraktaki $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları 27,35 ile 70,19 pg/g KM arasında değişmekte olup, ortalama 43,66 ± 27,35 pg/g KM'dir. Bursa Uludağ Üniversitesi bölgesinde ise havadaki $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları 0,16 ile 0,32 pg/m^3 arasında değişmekte olup, ortalama 0,24 ± 0,49 pg/m^3'tür. Topraktaki $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları 14,85 ile 32,69 pg/g KM arasında değişmekte olup, ortalama 22,93 ± 5,57 pg/g KM'dir. Sonuçlar, PCDD/F konsantrasyonlarının mevsimsel değişim gösterdiğini ortaya koymuştur. En yüksek konsantrasyonlar iki bölgede de kışın ölçülmüş olup bu durumun, kışın artan yanma emisyonlarından ve daha sığ inversiyon tabakalarının birikimi arttırmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Hava-toprak arakesitindeki fugasite fraksiyonu (ff) ve net akı (F_{net}) değerleri her bir PCDD/F türü için hesaplanmıştır. 4- ve 5- klorlu PCDD/F'ler hava-toprak arakesitindeki transferden daha fazla etkilenmiş, kış aylarında toprakta birikme ve yaz aylarında atmosfere yeniden buharlaşma eğilimi göstermiştir. Öte yandan 6- ve 7- klorlu PCDD/F'ler çoğunlukla toprakta kalmıştır. PCDD/F geçiş akıları negatif ve fugasite fraksiyonları genellikle 0,5'in altında çıkmış olup bu durum Bursa'daki PCDD/F bileşiklerinin yıl boyunca ağırlıklı olarak havadan toprağa biriktiğini göstermiştir. İki bölge için de kaynakların belirlenmesi için Temel Bileşen Analizi (TBA, PCA) yapılmıştır. Araç emisyonlarının temel kirletici kaynağı olduğu belirlenmiştir. Üç farklı yaş grubu için PCDD/F'ların oluşturduğu kanser ve kanser dışı risk değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, bütün yaş grupları için ihmal edilebilir kanserojen riski işaret etmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dioksin ve Furan, Zamansal Değişim, Fugasite, Net Akı, Toprak-Hava Değişimi, **2025, xv + 52 sayfa.**

ABSTRACT

MSc Thesis

Spatio- Temporal Variations of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzo-Furans (PCDD/Fs) in Soil Samples and Their Exchange in the Air-Soil Interface

Fatma DURMUŞ

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

Supervisor: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) are a group of persistent organic pollutants (POPs) that have attracted considerable attention in the scientific community due to their bioaccumulation and toxicity. This study aimed to determine the seasonal distribution of PCDD (polychlorinated dibenzo-p-dioxin) and PCDF (polychlorinated dibenzofurans) levels in air and soil samples and to reveal potential risks to human health by examining the exchanges in PCDD/F at the air-soil interface. $\sum_{17}$PCDD/F concentrations in air in the BUTAL site ranged from 0.31 to 0.83 pg/m3, with an average of 0.55 ± 0.17 pg/m3. $\sum_{17}$PCDD/F concentrations in soil ranged from 27.35 to 70.19 pg/g DM, with an average of 43.66 ± 27.35 pg/g DM. In the Bursa Uludağ University region, ∑17PCDD/F concentrations in air ranged from 0.16 to 0.32 pg/m3, with an average of 0.24 ± 0.49 pg/m3. $\sum_{17}$PCDD/F concentrations in soil at this measurement location ranged from 14.85 to 32.69 pg/g DM, with an average of 22.93 ± 5.57 pg/g DM. The results revealed that PCDD/F concentrations show seasonal variation. The highest concentrations were measured in winter at both sites, which is thought to be due to increased combustion emissions in winter and increased accumulation by shallower inversion layers. Fugacity fraction (ff) and net flux (Fnet) values at the air-soil interface were calculated for each PCDD/F species. 4- and 5-chlorinated PCDD/Fs were more affected by transfer at the air-soil interface, tending to accumulate in the soil during the winter months and re-volatilize into the atmosphere during the summer months. On the other hand, 6- and 7-chlorinated PCDD/Fs mostly remained in the soil. PCDD/F fluxes were negative, and fugacity fractions were generally below 0.5, indicating that PCDD/F compounds in Bursa accumulate predominantly from the air to the soil throughout the year. Principal Component Analysis (PCA) was conducted to identify the sources for both regions. Vehicle emissions were determined to be the main pollutant source. Cancer and non-cancer risk values posed by PCDD/Fs were calculated for three different age groups. The results indicated negligible carcinogenic risk for all age groups.

Keywords: Dioxin and Furan, Temporal Change, Fugacity, Net Flux, Soil-Air Exchange, Suburban site, **2025, xv + 52 pages.**

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın örnekleme kısmından tez yazım aşamasına kadar bilgi ve tecrübesini esirgemeden bana sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e, laboratuvar çalışmaları ve aklıma takılan her sorunun çözümü için vakit ayıran değerli hocalarım Doç. Dr. Aşkın BİRGÜL, Prof. Dr. Gizem ŞANLI ve Prof. Dr. Sıddık CİNDORUK'a teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarımda bana eşlik eden arkadaşlarım Abdul Alim NOORİ, Berke GÜLEĞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tezimdeki katkılarından dolayı Arş. Gör. Dr. BURAK ÇALIŞKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamıza finansal destek veren Bursa Uludağ Üniversitesi'ne (FGA-2022-1101) teşekkürlerimi sunarım.

Fatma DURMUŞ
18/11/2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET viii
ABSTRACT ix
TEŞEKKÜR x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 2
2.1. PCDD/F'ların Oluşum Mekanizmaları ve Kaynakları 3
2.2. PCDD/F'ların Sağlık Etkileri 4
2.3 Risk 5
3. MATERYAL ve YÖNTEM 6
3.1. Toprak Örneklemesi 6
3.2. Hava Örneklemesi 7
3.3. Analitik Prosedür 8
3.4. GC-HRMS Analizi 9
3.5. Kalite Kontrol ve Kalite Güvencesi 9
3.6. Sağlık Riski Değerlendirmesi 10
3.7. Toprak- Hava Geçiş Hesaplaması 12
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 16
4.1. PCDD/F Toprak ve Hava Konsantrasyonları 16
4.2. Toprak Örneklerindeki PCDD/F Dağılımları 19
4.3. Topraktaki PCDD/F Konsantrasyonlarının Mevsimsel Değişimleri 22
4.4. PCA Analizi 25
4.5. Sağlık Risk Değerlendirmesi 31
4.6. Toprak-Hava Arakesitindeki Değişim 32
5.SONUÇ 36
KAYNAKLAR 38
ÖZGEÇMİŞ 52

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
K_{SA}	Toprak-hava dağılım katsayısı
f_{oc}	Organik madde fraksiyonu
d	Toprak yoğunluğu
RTI	Bekleme süresi indeksleri
R	İdeal gaz sabiti

Kısaltmalar	**Açıklama**
BUTAL	TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı
BUÜ	Bursa Uludağ Üniversitesi
ff	Fugasite fraksiyonu
f_s	Toprak fugasitesi
f_a	Hava fugasitesi
F_{net}	Net akı
D_{SAB}	Hava sınır tabakası katsayısı
D_{SAA}	Toprak-hava fazı difüzyon katsayısı
D_{SAL}	Toprak su fazı difüzyon katsayısını
Z_A	Havanın fugasite kapasitesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Örnekleme Noktası 6
Şekil 4.1. BUTAL Bölgesinde Toprak ve Hava Örneklerindeki Ortalama PCDD/F Bileşik Konsantrasyonları a) Toprak, b) Hava..... 20
Şekil 4.2. BUÜ Bölgesinde Toprak ve Hava Örneklerindeki Ortalama PCDD/F Bileşik Konsantrasyonları a) Toprak, b) Hava..... 21
Şekil 4.3. BUTAL Bölgesindeki Σ_{17}PCDD/F Konsantrasyonlarının Zamansal Değişimleri..... 27
Şekil 4.4. BUÜ Bölgesindeki Σ_{17}PCDD/F Konsantrasyonlarının Zamansal Değişimleri..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil 4.5. BUTAL Bölgesi için PCA Sonuçları (Döndürülmüş uzayda bileşen grafiği ve iki boyutlu faktör karşılaştırması 27
Şekil 4.6. BUÜ Bölgesi için PCA Sonuçları (Döndürülmüş uzayda bileşen grafiği ve iki boyutlu faktör karşılaştırması …… 29
Şekil 4.7. BUTAL Örnekleme Bölgesi'ndeki Hava-Toprak Arakesitindeki PCDD/F'ler a) Fnet b) ff 34
Şekil 4.8. BUÜ Örnekleme Bölgesi'ndeki Hava-Toprak Arakesitindeki PCDD/F'ler a) Fnet b) ff ……... 36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Meteorolojik Veriler 7
Çizelge 4.1. PCDD/F Türlerinin Literatürdeki Toprak Konsantrasyon Değerleri (pg/g KM)..... 18

1. GİRİŞ

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzo-p-furanlar (PCDF'ler), yüksek toksisiteleri ve besin zinciri boyunca biyolojik olarak birikme eğilimleri olan lipofilik yapılı bileşikler olup Stokholm Sözleşmesinde listelenen kalıcı organik kirleticilerdendir (KOK'lar). KOK'lar, neden oldukları kirlenme ve toksik etkileri sebebiyle son yıllarda bilim camiası tarafından büyük ilgi görmektedir (Son ve diğ., 2024). PCDD/F'ların 210 türü arasında en toksik özellik gösteren 17 tür 2, 3, 7 ve 8 pozisyonlarında klor bulunanlardır. Bu toksik özelliği PCDD/F türdeşlerinin aril hidrokarbon reseptörüne bağlanmasından kaynaklanmaktadır (Han ve ark., 2016). Bu 17 tür mutajenik ve kanserojen etkileri nedeniyle ekolojik sistemler ve insan sağlığı için yüksek risk oluşturmaktadır(Hang ve diğ., 2024) (Urbaniak ve diğ., 2014)

Literatürde, çeşitli çevre ortamlarında PCDD/F'ların dağılımı üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır Bu çalışma, Türkiye'deki yarı kentsel bir alanda toprak-hava arakesitindeki PCDD/F'ların mevsimsel davranışını inceleyen ilk çalışmadır. Bu çalışmanın amaçları şunlardır: i) farklı bölgelerdeki topraktaki mevsimsel PCDD/F konsantrasyonlarını belirlemek, ii) örnekleme alanındaki PCDD/F bileşiklerinin dağılımını ve yüzdelerini belirlemek, iii) PCDD/F'ların hava-toprak arakesitindeki dağılımını mevsimsel olarak incelemek , (iv) olası kaynakları PCA yöntemiyle belirlemek , (v) farklı yaş grupları için PCDD/F maruziyetinden kaynaklanan kanser risklerini değerlendirmek.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler), kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) hakkındaki Stokholm Sözleşmesi'nde toksik bileşikler olarak tanımlanmaktadır (González ve Domingo, 2021). PCDD/F'ler, kontrol edilmesi çok zor olan ve çevrede kalıcılıkları, yarı-uçucu özellikleri, hidrofobiklikleri ve bozunmaya dirençleri nedeniyle uzun menzilli hareketlilikleri nedeniyle önemli bir ekotoksikolojik sorun teşkil eden bir grup kirleticidir (Baran ve diğ., 2020). PCDD/F bileşikleri, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından insanlara kanserojen etkisi olan bileşikleri belirten Grup I olarak sınıflandırılmıştır (Hernández ve diğ., 2020). En toksik olan 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından insanlar için kanserojen olarak ilan edilmiştir (Gul ve diğ., 2021).

PCDD/F'ler endüstriyel ve endüstriyel olmayan faaliyetlerin yan ürünleridir (Themba ve diğ., 2023). PCDD/F'ler, klor içeren yanma ve endüstriyel süreçler yoluyla çevreye salınabilir. Bu endüstriyel süreçlere örnek olarak atık yakma tesisleri, metal eritme tesisleri, petrol rafinerileri ve kağıt/selüloz üretimi verilebilir (Lei ve diğ., 2020). Dioksinlere maruz kalma, soluma, yeme-içme ve deri teması yoluyla gerçekleşir. PCDD/F maruz kalma riski, kirlilik kaynağından uzaklığa bağlı olarak değişir (García-Pérez ve diğ., 2020).

PCDD/F'ler atmosferden kuru veya ıslak çökelme yoluyla toprağa veya su kütlelerine çökelebilir ve farklı çevre ortamlarının kirlenmesine neden olabilir (Lin ve diğ., 2012; Noori ve diğ., 2024; Wan ve diğ., 2023). Toprak, açık bir sistem olarak toksik kirleticiler için bir rezervuar görevi görür (Patinha ve diğ., 2018). Toprak, yarı uçucu organik bileşikler (YUOB'ler) için kalıcı bir yutak olmakla kalmaz, aynı zamanda küresel ısınma nedeniyle YUOB'lerin kaynağı olarak da işlev görür (Li ve diğ., 2010). Hava-toprak değişimi, toprak ve havadaki PCDD/F'ler dahil olmak üzere birçok YUOB'in seviyelerini kontrol eden önemli bir süreçtir (Taşdemir ve diğ., 2012; Zhong ve diğ., 2020). Bu değişim, KOK'ların yayılmasını kontrol etmede çok önemlidir (Sohail ve diğ., 2023). Toprak fugasitesini hesaplamak için kullanılan K_{SA} değeri, hava

sıcaklığı, bağıl nem ve toprak organik madde (TOM) içeriğinden etkilenir (Wu, 2020). İklim koşullarıyla ilişkisi nedeniyle, yaz mevsimi topraktan KOKların buharlaşmasını teşvik edici bir etkiye sahip olabilir. Örneğin Çin'in Dalian şehrinde yaz aylarında PCDD/F konsantrasyonu 0.0089-0.0839 TEQ pg/m^3 aralığında ölçülmüş olup kış aylarında ise bu aralık 0.0084-0.2089 TEQ pg/m^3 mertebelerindedir (Mila ve diğ., 2022). Sıcak havalarda PCDD/F seviyelerinin düşük olmasında kışın fosil yakıt kullamının artışı ve yüksek dispersiyonun etkili olduğu ifade edilmiştir (Klima ve diğ., 2020).

PCDD/F'ların olası kaynaklarını belirlemek için Temel Bileşen Analizi (TBA, PCA) yaklaşımı kullanılır. TBA'nin veri boyutluluğunu azaltarak ortamlardaki PCDD/F kaynaklarını belirlemede etkili olduğu kanıtlanmıştır (Güleğen ve diğ., 2024). Pozitif matris faktörizasyonu (TMF), Kümeleme Analizi ve Kimyasal Kütle Dengesi gibi kaynak analiz yöntemleri de mevcuttur. PCDD/F salınımının kaynağının belirlenmesi, kontrolü için önemlidir.

2.1. PCDD/F'ların Oluşum Mekanizmaları ve Kaynakları

Genel olarak, çevrede meydana gelen çoğu KOK'ta olduğu gibi, PCDD/F'ler çoğunlukla antropojenik faaliyetlerden yayılmaktadır (Liu ve diğ., 2023; Marina ve diğ., 2023; Güzel ve diğ., 2024). Bu bileşikler hem endüstriyel hem de endüstriyel olmayan faaliyetlerin yan ürünleri olarak ortaya çıkmaktadır (Themba ve diğ., 2023). Aşağıda PCDD/F'ların temel oluşum mekanizmaları özetlenmiştir:

- **Öncül Rotası:** Klorlanmış fenoller ve klorlanmış bifenillerin yanması sırasında PCDD/F oluşumudur.
- **De Novo Sentez:** Yanma sonrası 700 °C'nin altındaki soğuma evrelerinde, özellikle klorlu organik öncüller olmadan, karbonlu artıklar üzerinde katalitik yüzeylerde gerçekleşen oluşum mekanizmasıdır.
- **Heterojen Kataliz:** Bakır, demir gibi geçiş metallerinin PCDD/F oluşumunu katalize etmesidir (özellikle bakır içeren kül ve yüzeyler). PCDD/F'ler klor içeren yanma ve bazı endüstriyel süreçlerle çevreye salınabilir. Bu endüstriyel süreçlere örnek olarak atık yakma tesisleri, metal eritme tesisleri, petrol arıtma

ve kağıt/hamur üretimi verilebilir (Lei ve diğ., 2020). PCDD/F'ler ve diğer dioksin benzeri bileşikler yanma proseslerinden (Themba ve diğ., 2023), tehlikeli atık yakma tesislerinden (Yu ve diğ., 2023a), çimento fabrikalarından (T. Li ve diğ., 2023), kömürle çalışan enerji santrallerinden (Wei ve diğ., 2023) çevreye salınabilir.

Kaynaklar detaylandırılıp aşağıdaki gibi kategorize edilmiştir:

a) Endüstriyel Kaynaklar: Atık yakma, metalurjik prosesler (bakır, alüminyum, demir-çelik), çimento fırınları, kimya sanayi (klor-alkali üretimi, pestisit üretimi).
b) Enerji Üretim Kaynakları: Kömür, biyokütle ve petrol ürünleriyle çalışan enerji santralleri.
c) Evsel Kaynaklar: Katı yakıt kullanımı, kömür/soba ile ısınma, bahçe atıklarının açıkta yakılması.
d) Kazara/Doğal Kaynaklar: Orman yangınları, volkanik aktiviteler gibi doğal yanma süreçleri.

2.2. PCDD/F'ların Sağlık Etkileri

PCDD/F'ler, anne sütü dahil olmak üzere çeşitli çevresel ortamlarda ve insan vücudunda yaygın olarak tespit edilmektedir (Hernández ve diğ., 2020).Çevresel kalıcılıkları, biyolojik birikimleri ve yüksek toksisiteleri nedeniyle insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. İnsan sağlığı için farklı maruz kalma yolları mevcuttur. Son yıllardaki çalışmalar, iç mekan havasının solunması, toz parçacıklarının doğrudan yutulması ve cilde yapışan toz parçacıklarından PCDD/F'ların emiliminin insanların iç mekanlarda PCDD/F'lere maruz kalmasının üç ana yolu olduğunu göstermiştir (Song ve diğ., 2022). Yoğun nüfuslu metropol şehirlerde halk sağlığı için PCDD/F'ların kontrolü veya müdahale prosedürlerinin önemi göz önüne alındığında, kentsel nüfusun günlük faaliyet alanlarında PCDD/F'ların özelliklerini, kaynaklarını ve ilgili sağlık risklerini belirlemeye büyük ihtiyaç vardır.

İnsanların PCDD/F'lere maruz kalımı, üreme, nörogelişimsel ve dioksinlerin kanserojen olması gibi bir dizi akut ve kronik insan sağlığı etkisiyle ilişkilendirilmiştir (Domingo ve diğ. (2017). PCDD/F'ler insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri konusunda kamuoyu, bilimsel ve düzenleyici çevrelerde önemli tartışmalar ve endişeler yaşanmış ve bu durum, bunların UNEP Stockholm Sözleşmesi'nin Ek C (PCDD/F'ler) listelerine dahil edilmesiyle sonuçlanmıştır.

2.3 Risk

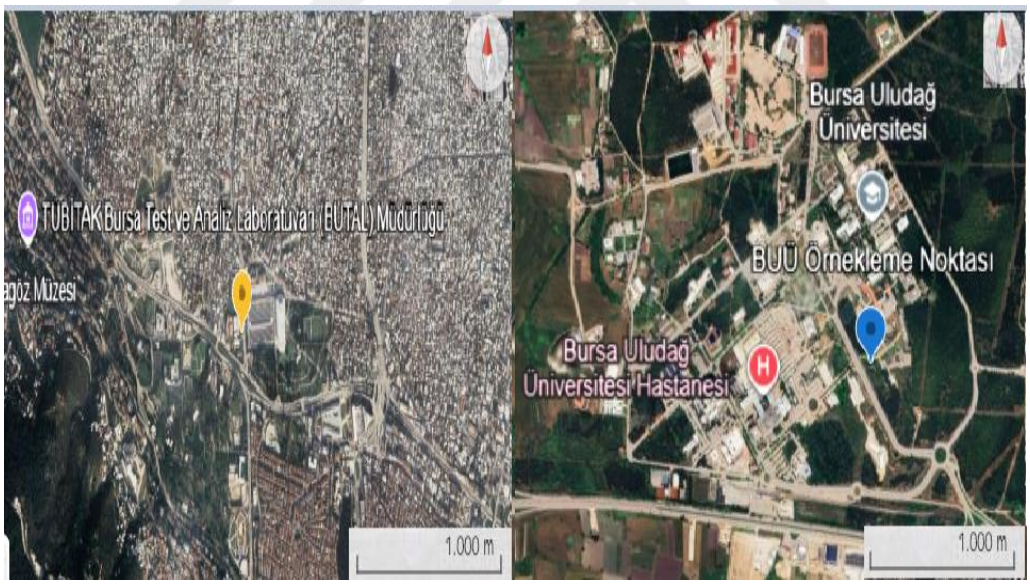
Risk analizi insan dokularındaki kirletici düzeyini değerlendirmek, maruz kalma düzeyi, vücut yükü ve potansiyel sağlık riskleri hakkında doğrudan bilgi sağlayabilir.
PCDD/F'ların, (dermal temas ve kazara yutma dahil) temel alınarak hesaplanabilmektedir. Kanser riskleri her bir maruziyiyet kronik günlük alımı (CDI)değerinin CSF faktörüyle çarpımı sonucu elde edilir ve CSF, kanserojen eğim faktörüdür (mg/kg/gün). ABD Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA) önerisine göre, $1{,}00 \times 10^{-6}$'dan küçük risk değerleri ihmal edilebilir düzeyde kanserojen risk (CR), $1{,}00 \times 10^{-6}$ ile $1{,}00 \times 10^{-5}$ arasında değişen CR değerleri kabul edilebilir düzeyde düşük kanserojen risk ve $1{,}00 \times 10^{-5}$'ten büyük CR değerleri ise yüksek ve kabul edilemez düzeyde kanserojen risk anlamına gelmektedir (Li ve diğ. (2018).

BUTAL ve BUÜ örnekleme noktalarından alınan toprak örnekleri ve aynı bölgelerde başka br araştırmacı (Güleğen, 2025) tarafından çalışılan dış ortam hava örnekleri dikkate alınarak aşağıdaki amaçlara ulaşılması hedeflenmiştir:

1. Örnekleme noktalarındaki PCDD/F bileşiklerinin seviye ve dağılımlarını belirlemek,
2. Farklı bölgelerdeki topraktaki mevsimsel PCDD/F değişimlerini ortaya koymak,
3. PCDD/F'ların hava-toprak arakesitindeki dağılımını incelemek ,
4. Olası PCDD/F kaynaklarını TBA (PCA) metodu ile belirlemek,
5. Farklı yaş grupları için PCDD/F maruziyetinden kaynaklanan kanser risklerini değerlendirmek.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Örnekleme, Türkiye'nin en gelişmiş sanayi şehirlerinden biri olan Bursa'da, Haziran 2022 ile Haziran 2023 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Kentsel trafik akışının yoğun olduğu koordinatları N 40°11'54', E 29°02'55" olan TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı (BUTAL) bölgesinden ve Bursa şehir merkezine yaklaşık 15 km uzaklıkta bulunan Bursa Uludağ Üniversitesi (BUÜ) kampüsünden ortam havası ve toprak örnekleri alınmıştır. BUTAL bölgesi Bursa şehrinin şehir merkezinde yer alan ve yoğun trafik etkisi altında olan bir bölgede yer almaktadır. BUÜ'nde yaklaşık 60.000 öğrenci bulunmaktadır. BUÜ örnekleme noktası, yarı kentsel bir alan olarak nitelendirilebilecek (N 40°13'19.6“, E 28°52'33.4”) karakterdedir. Örnekleme sahasının yakınında yerleşim alanları ve sanayi bölgeleri bulunmaktadır. Saha ayrıca, yoğun trafik akışının olduğu Ankara-İzmir otoyoluna yaklaşık 550 m uzaklıktadır. Örnekleme noktaları yeri Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Örnekleme Noktaları

3.1. Toprak Örneklemesi

Toprak örnekleri her iki örnekleme noktasından aylık olarak toplanmıştır. Örnekler, 0-5 cm arası yüzey topraklarından alınmıştır. Toplam 10 m^2'lik alanda, 5 farklı noktadan 5 gram toprak alınmıştır. Toplanan bu topraklar karıştırıldıktan sonra taşlar, çakıllar ve

bitki kalıntıları çıkarılmıştır. Örnek alüminyum folyoya sarılıp ve laboratuvara getirilmiş, ardından 2 mm çelik elekten geçirilmiştir. Toplam 25 gram toprak analiz edilmiş ve yıl boyunca 12 toprak numunesi alınmıştır. Toprak sıcaklıkları, nem ve pHölçümleri Tablo 1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Meteorolojik Veriler

BUTAL			BUÜ		
Tarih	Sıcaklık (°C)	pH	Tarih	Sıcaklık (°C)	pH
06/2022	25,5	7,80	06/2022	22,1	7,50
07/2022	23,3	7,74	07/2022	25,8	7,82
08/2022	28,8	7,68	08/2022	35,8	7,46
09/2022	22,5	7,76	09/2022	32,3	7,86
10/2022	14,28	7,68	10/2022	21,6	7,78
11/2022	11,34	7,80	11/2022	11,4	7,78
12/2022	9,36	6,44	12/2022	8,06	6,40
01/2023	15,2	15,9	01/2023	15,9	16,4
02/2023	8,30	7,58	02/2023	13,3	7,68
03/2023	13,7	7,56	03/2023	17,4	7,56
04/2023	14,0	7,98	04/2023	18,4	8,00
05/2023	7,68	14,08	05/2023	18,9	7,74

3.2. Hava Örneklemesi

PCDD/F'ların gaz ve partikül fazlarını toplamak için, yüksek hacimli hava örnekleyici (YHHÖ) (GPS11 Thermo Andersen, ABD) kullanılarak yer seviyesinden yaklaşık 2,5 m ile 4 m yükseklikte ortam hava örnekleri toplanmıştır. Yıl boyunca ayda bir kez olmak üzere toplam 12 hava örneği toplanmış olup partikül fazını yakalamak için cam elyaf filtre kullanılırken, gaz fazını örneklemek için iki poliüretan köpük (PUF) (TISCH-ENV; H-50,8 mm; Ø-55 mm) kullanılmıştır. Örnekleme süresi her örnekleme

dönemi için yaklaşık 48 saattir. Örneklemeyle ilgli diğer detaylar Güleğen (2025)'te verilmiştir.

3.3. Analitik Prosedür

Numuneler alındıktan ve ön işlemler yapıldıktan sonra soğuk bir kutu içinde PCDD/F ölçümleri için akredite bir laboratuvara gönderilmiştir. Ekstraksiyon, temizleme ve fraksiyonlama ve GC-HRMS okumaları dahil olmak üzere tüm analitik adımlar bu laboratuvar tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu laboratuver T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'na ait olan Çevre Referans Laboratuvarıdır (ÇRL).

Numuneleri ekstrakte etmek için basınçlı sıvı ekstraktör (PLE) sistemi (Fluid Management Systems, Inc., ABD) kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminde çözücü olarak 80 mL diklorometan/hekzan (DCM/HEX, %50, %50) karışımı kullanılmıştır. Örnekler HydroMatrix ile karıştırılmış, üstte ve altta Na_2SO_4 bulunan ekstraksiyon hücresine yerleştirilmiş ve iki filtrasyon uç bağlantısı ile kapatılmıştır. PLE, çalışma mekanizması bakımından Sokslet ekstraksiyonu yöntemine benzer ve daha az solvent kullanılarak (80 mL) daha yüksek ekstraksiyon verimleri göstermektedir.. Ekstraksiyondan sonra numuneler azot gazı ile 0,5 mL'ye kadar buharlaştırılmıştır. Üç tekrarlı olarak 5 mL HEX kullanılarak yıkandıktan sonra numune hacmi tekrar 0,5 mL'ye düşürülmüştür. Bir sonraki adım olan temizleme, PLE temizleme cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden önce numuneler, son hacim 12 mL olacak şekilde üç tekrarlı olarak 1 mL HEX ile ultrasonik olarak yıkanmıştır. PLE temizleme işlemi %100 HEX (Hat 1), %2 DCM ve %98 HEX (Hat 2), %50 DCM ve %50 HEX (Hat 3), %50 Etil Asetat (EtAc) ve %50 Benzen, Toluen (Hat 4), %50 Etil Asetat (EtAc) ve %50, Toluen (Hat 5) çözücülerinden oluşan beş farklı hat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında numune ilk olarak Silika jel AP 145 (Fluid Managemet Systems, Inc.) kitinden, ikinci olarak Alümina LP-121 (Fluid Managemet Systems, Inc.) kitinden ve son olarak Karbon CP-120 (Fluid Managemet Systems, Inc.) kitinden geçirilmiştir. Karbonda tutulan PCDD/F'ler içinde toluen bulunan başka bir şişeye aktarılmıştır. Ardından, 5 mL HEX 3 tekrarlı olarak yıkanmış ve azot gazı ile kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Böylece numuneler GC-HRMS cihazında okumaya hazır hale getirilmiştir.

3.4. GC-HRMS Analizi

PCDD/F okumaları bir Agilent GC-HRMS (Gaz Kromatografisi-Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi) ile gerçekleştirilmiştir. PCDD/F analizinden önce, doğrusallığı elde etmek için beş konsantrasyon seviyesine (0,5, 2, 10, 40, 200 pg/mL) dayalı bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisinin r^2 değeri her bileşen için 0,99'dan büyüktür. Cihazın performansı, her numune okumasında numunelerle birlikte ara kalibrasyon standardı (CS3) okunarak kontrol edilmiştir. Her numunenin GC-HRMS'ye enjeksiyonu 1 µL'dir. Analizler bir Agilent DB5-MS kapiler kolon (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 25 psi sabit basınçta %99,999 saflıkta helyum kullanılmıştır. Enjektör 280°C'de bölünmesiz modda çalıştırılmış ve 2 dakika boyunca temizlenmiştir. Fırın çalışma koşulları ise: 110 °C başlangıç sıcaklığı, ardından 15 °C/dak ile 220 °C'ye yükselme ve 10,67 dakika tutma, ardından 1,5 °C/dak ile 240 °C'ye yükselme ve 2 dakika tutma, ardından 4 °C/dak ile 310 °C'ye yükselme şeklindedir. Hedeflenen PCDD/F'ların tanımlanması alıkonma sürelerine, hedef ve niteleyici iyonlara göre gerçekleştirilmiştir.

3.5. Kalite Kontrol ve Kalite Güvencesi

Analiz adımları sırasında meydana gelebilecek kayıplar da dahil olmak üzere numunelerin analitik geri kazanımlarını hesaba katmak için EDF4139 standardı kullanılmıştır. Verim belirleme standartı tüm numunelere ve şahitlere 100 µL olarak eklenmiştir. Standardın içeriği;

1,2,3,4-TCDD ($^{13}C_{12}$,99%), 2,3,7,8-TCDD ($^{13}C_{12}$,99%), 2,3,7,8-TCDF ($^{13}C_{12}$,99%), 1,2,3,7,8-PeCDD ($^{13}C_{12}$, 99%),1,2,3,7,8-PeCDF($^{13}C_{12}$,99%),2,3,4,7,8-PeCDF($^{13}C_{12}$,99%),1,2,3,4,7,8-HxCDD ($^{13}C_{12}$,99%), 1,2,3,6,7,8-HxCDD($^{13}C_{12}$,99%), 1,2,3,7,8, 9-HxCDD ($^{13}C_{12}$,99%), 1,2,3,4,7,8-HxCDF ($^{13}C_{12}$,99%), 1,2,3,6,7,8-HxCDF ($^{13}C_{12}$,99%), 1,2,3,7,8,9-HxCDF ($^{13}C_{12}$,99%), 2,3,4,6,7,8-HxCDF ($^{13}C_{12}$, 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%), 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF ($^{13}C_{12}$,99%), OCDD ($^{13}C_{12}$,99%), OCDF ($^{13}C_{12}$,99%).

Örneklemenin başlangıcından GC okumalarının sonuna kadar kirlenme seviyesini tanımlamak için şahit numuneler toplanmıştır (Karaca ve Taşdemir, 2013). Hava örneklerinin toplanmsında kullanılan PUF ve filtrelerin şahitleri alüminyum folyoya sarılmış kapalı bir şişe içinde örnekleme noktasına götürülmüş ve YHHÖ'ne takılmıştır. Yaklaşık 5 dakika bu şekilde bekletildikten sonra tekrar alüminyum folyoya sarılarak kapalı bir şişe içerisinde laboratuvara getirilmiştir. PUF ve filtre için beş adet şahit numune alınmıştır. Toprak şahit numunesi için Na_2SO_4 kullanılmıştır. Na_2SO_4 temizlik amacıyla 450 ^oC sıcaklıktaki bir fırında yakılmış ve 10 g alınmıştır. Temizlenmiş 10 g Na_2SO_4 bir kavanoz içinde numune alma noktalarına götürülmüştür. Kavanozun kapağı açılmış ve Na_2SO_4 yaklaşık 5 dakika boyunca ortamdaki havaya maruz bırakılmıştır. Daha sonra kapağı kapatılmış ve analiz yapılmak üzere ilgili laboratuvara gönderilmiştir. Numuneler için uygulanan analiz adımlarının tamamı şahit numunelere de aynı hassasiyetle ve prosedüre uygun biçimde uygulanmıştır.

Numunelerin geri kazanım değerleri %40 ile %130 arasında değişmiştir. Cihaz tespit limitleri (IDL'ler), en düşük standart kalibrasyon eğrisinde sinyal-gürültü (S/N) oranının üç olduğu bir pik alanı kullanılarak belirlenmiştir. Bir µL enjeksiyon için, PCDD/F bileşenleri için tespit edilen ortalama toplam IDL değeri yaklaşık 0,347 pg 'dır. IDL'nin üzerindeki değerler çalışmada rapor edilmiştir. Tespit limiti (LOD), ortalama şahit kütlesi artı şahit numunelerinden elde edilen her bir PCDD/F bileşiğinin 3 standart sapması olarak hesaplanmıştır. PUF ve filtre numuneleri için LOD değerleri sırasıyla 0,2 ila 5,42 pg ve 0,19 ila 1,19 pg arasında değişmiştir. Bu çalışmada LOD'den daha yüksek PCDD/F değerleri rapor edilmiştir. Toprak numuneleri için LOD değerleri sırasıyla 0,22 ila 8,45 pg arasında değişmiştir ve her numune şahit düzeltmesine tabi tutulmuştur.

3.6. Sağlık Riski Değerlendirmesi

Dioksin ve furanların olası sağlık risklerini değerlendirebilmek için genellikle Kanser Risk Değerlendirmesi ve Tehlike İndeksi hesaplamaları yapılmaktadır (Sun ve diğ.

(2017); López ve diğ.(2021) . Kanser riski (CR), kronik günlük alım (CDI) ile kanser eğim faktörünün (CSF) gözönüne alınması ile hesaplanır. CDI, genellikle pg I-TEQ / (kg × gün) cinsindenkullanılabilir. Yutma, soluma ve deri teması yolları için üç farklı CDI değeri aşağıdaki denklemler (3.1-3.3) kullanılarak hesaplanmıştır (Yu ve diğ., 2023).

$$CDI_{Yutma} = (C \times IR \times EF \times ED \times CF) / (BW \times AT) \times 10^{-6} \quad (3.1)$$

Burada, CDI_{Yutma} yutmayla ilişkili CDI (mg/kg/gün), C topraktaki PCDD/F'ların TEQ konsantrasyonu (ng I-TEQ/kg), IR yutulma miktarı (mg/gün), EF maruziyet sıklığı (gün/yıl), ED maruziyet süresi (yıl), CF dönüşüm faktörü, BW vücut ağırlığı (kg) ve AT ortalama süredir (gün).

$$CDI_{Solunum} = C_{Air} \times (HR \times ED \times EF \times ET) / (BW \times AT) \quad (3.2)$$

Burada, C_{Air} havadaki PCDD/Fs TEQ konsantrasyonu (pg I-TEQ/m^3) ve HR hava soluma hızıdır (m^3/gün). ET maruz kalma süresini (24 saat/gün) ifade etmektedir (Gülegen ve diğ., 2024).

$$CDI_{Deri\ teması} = (C \times CF \times EF \times ED \times SA \times AF \times ABS) / (BW \times AT) \times 10^{-6} \quad (3.3)$$

Burada, C topraktaki PCDD/F'ların TEQ cinsinden konsantrasyonudur (ng I TEQ/kg) $CDI_{Deri\ teması}$ PCDD/F ile deri teması ile ilişkili kronik günlük alım olarak tanımlanır (mg kg/gün), SA PCDD/F ile temas eden cildin yüzey alanı olarak tanımlanır (cm^2 /gün), AF topraktan cilde yapışma faktörüdür (mg/cm^2) ve ABS deri tarafından emilim faktörü olarak tanımlanır ve 0,03 olarak kabul edilir (USEPA, 2012).

$$CR = \sum (CDI_i \times CSF) \quad (3.4)$$

Burada CR kanser riskidir, i alt simgesi sırasıyla yutma, soluma ve deri temasını tanımlar; ve bunlar için CSF değerleri sırasıyla $1{,}3\times10^{-5}$, $1{,}5\times10^{-5}$ ve $1{,}3\times10^{-5}$ $(mg/kg/d)^{-1}$'dir (Zhang ve diğ., 2012; Wu ve diğ., 2016).

Örnekleme alanındaki insanlar için PCDD/F'ların toplam kanserojen riski, aşağıda gösterildiği gibi her bir maruziyet yolu ile ilişkili risklerin toplamıdır:

$$CR_{Total} = CR_{Yutma} + CR_{Solunum} + CR_{Deri\ teması} \quad (3.5)$$

CR değerinin $1{,}0\times10^{-6}$'nın altında olması kanser riskinin kabul edilebilir düzeyde olduğunu gösterirken, $1{,}0\times10^{-6}$'nın üzerinde olması kanser riskinin potansiyel olumsuz etkiler açısından kabul edilemez olduğunu gösterir (Li ve diğ., 2018) Tehlike indeksi (HI), PCDD/F'ler için kanser dışı riski temsil etmektedir. HI, ortalama günlük doz alımının toplam CDI'lar bölünmesiyle hesaplanır (Pongpiachan ve diğ., 2013).

$$HI_{Toplam} = [CDI_{Yutma} + CDI_{Deri\ teması} + CDI_{Solunum}] / (RFD) \quad (3.6)$$

Burada, RFD (7.0×10^{-10} mg/kg/gün) referans doz konsantrasyonudur (USEPA, 2012). Çoğu koşul altında, HI değeri 1'in altındaysa, maruz kalan popülasyonun önemli kanserojen olmayan etkiler yaşaması olası değildir. Ancak bu değer 1'i aştığında, olumsuz sağlık riski oluşabilir (Sun ve diğ., 2017).

3.7. Toprak- Hava Geçiş Hesaplaması

Havadan toprağa geçişin değerlendirilmesi ve toprak-hava arakesitindeki geçişlerin hangi yöne ve hangi miktarlarda olduğunun belirlenmesi için her bir PCDD/F bileşiğine ait fugasite oranları (ff) hesaplamıştır. Toprak-hava dağılım katsayısı (K_{SA}) bu hesaplamalar için önemli bir parametre olup aşağıda yer alan denklem 3.7 ile hesaplanmıştır.

$$K_{SA}=0,411\times f_{OC}\times d\times K_{OA} \quad (3.7)$$

Burada, f_{OC} (kuru ağırlık bazında) organik madde fraksiyonu (%), d toprak yoğunluğu (g/cm^3) ve K_{OA} oktanol-hava dağılım katsayısıdır. 0,411 ise K_{SA} ve K_{OA} arasındaki korelasyona bağlı bir katsayıdır (Bidleman ve Leone, 2004; Hippelein ve McLachlan, 1998). Organik karbon (f_{oc}) değeri daha önceki çalışmamızda ölçülmüş olup %2 alınmış toprak yoğunluğu (d) ise 1,53 g/cm^3 olarak kabul edilmiştir (Taşdemir ve diğ., 2012).

K_{OA} değerinin hesaplanmasında denklem 3.8'de PCDD/F türleri için ayrı ayrı a′ ve b′ değerleri kullanılmıştır (Harner ve diğ., 2000). Her bir tür için RTI (bekleme süresi indeksleri) (Ruiz ve diğ., 2023; Hale ve diğ., 1985; Donnelly ve diğ., 1987) değerleri kullanılarak $\log K_{OA}$ değerleri hesaplanmıştır (Harner ve diğ., 2000).

$$\log K_{OA}=a'+b'(RTI) \quad (3.8)$$

Henry Yasası sabiti değerlerinin (H) hesabı için denklem 3.9 kullanılmıştır. H (TR) değerleri yerine her bir türün 25 ^oC'deki (298 K) Henry değerleri kullanılmıştır (Mai, 2006). H(T) ise örneklerin mevcut toprak sıcaklığındaki Henry değerini ifade etmektedir. ΔH değerleri ölçülmüş entalpi (Rordorf, 1989; Sedlbauer ve Jakubu, 2008) ve R (8,314 J/mol K) ideal gaz sabitidir. Henry yasası sabiti Pa m^3/mol cinsinden verilmiştir (Li ve diğ., 2014).

(X=PL,SWand H)

$$\log H\,(T)=\log H\,(25^oC)+(\Delta H_H/R)(1/T-1/T_{298K}) \quad (3.9)$$

Eşitlik 3.9'da bulunan H değerleri denklem 3.10'da yerine konularak birimsiz Henry ($H' = K_{AW}$) değerleri bulunmuştur (Kim ve diğ., 2016)

$$K_{AW} = H' = H / RT \quad (3.10)$$

Yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOB'ler) farklı ortamlardaki davranışlarını incelemek üzere çeşitli araştırmacılar fugasite katsayılarını kullanarak hesaplamalar yapmıştır (Liu ve diğ., 2020; Wu ve diğ., 2020; Riaz ve diğ., 2021; Eker Sanli ve diğ., 2023; Shi ve diğ., 2023). Fugasite, bir bileşiğin bir ortamdan başka bir ortama kaçma

eğilimi olarak tanımlanır (Cousins ve Jones, 1998). Fugasite fraksiyonları (ff) hava/toprak değişiminin net yönünün bir göstergesi olarak ifade edilebilir (Nie ve diğ., 2014). Bu çalışmada ff değerleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$ff = f_s/(f_s+f_a) \quad (3.11)$$

bu denklemde, f_s, toprak fugasitesi ve f_a, hava fugasitesini ifade eder. Fugasite oranının (ff) 0,5'e eşit olması dengeyi göstermektedir; ff'nin 0,5 den büyük olması durumutopraktan havaya net buharlaşmayı gösterirken, ff'nun 0,5 den küçük olması havadan toprağa net birikimi gösterir (Meng ve diğ., 2016). Ayrıca, belirsizlikler sebebiyle, 0,3 ile 0,7 arasındaki fugasite fraksiyonlarının dengeden çok farklı olmadığı düşünülmüştür. ff>0,7 olması topraktan havaya net buharlaşma, ff<0,3 olması ise havadan toprağa geçiş olduğunu göstermiştir (Lin ve diğ., 2012). Havadan toprağa ya da topraktan havaya geçiş miktarı için net akı kavramı kulanılabilmektedir. Net akı (F_{net}: ng/m^2-saat) hesaplamalarında kullanılan formül Eşitlik 3.12'de verilmiştir (Mackay, 1991; Kobližková ve diğ., 2009) :

$$F_{net} = D_{SA} * (f_S - f_A) \quad (3.12)$$

D_{SA}, toprak ve hava arasındaki transfer katsayısı (mol/Pa-m^2-saat) olup aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanmıştır (Kobližková ve diğ., 2009; Shen ve diğ., 2011):

$$D_{SA} = 1 / [1/D_{SAB} + 1/D_{SAA} + D_{SAL})] \quad (3.13)$$

burada, D_{SAB} hava sınır tabakası katsayısını, D_{SAA} toprak-hava fazı difüzyon katsayısını ve D_{SAL} ise toprak su fazı difüzyon katsayısını temsil etmektedir. Aşağıdaki denklemler D_{SAA}, D_{SAB}, D_{SAL} katsayılarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$D_{SAB} = K^*_{SA} \times Z_A \quad (3.14)$$

$$D_{SAA} = K_{SAP} \times Z_A \quad (3.15)$$

$$D_{SAL} = K_{SWP} \times Z_1 \quad (3.16)$$

$$Z_A = 1 / (R \times T) \quad (3.17)$$

$$Z_1 = Z_A / K_{AW} \quad (3.18)$$

K^*_{SA}, toprak-hava sınır tabakası kütle transfer katsayısıdır (KTK), K_{SAP}, toprak-hava fazı difüzyon KTK'sıdır ve K_{SWP}, toprak-su fazı difüzyon KTK'sıdır. K_{SA}, K_{SAP} ve K_{SWP} için sırasıyla 5, 0,02 ve 0,00001 m/saat değerleri uygulanmıştır (Macleod ve diğ., 2005; Kobližková ve diğ., 2009). Z_A değeri havanın fugasite kapasitesi değeridir (mol/m^3 Pa).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. PCDD/F Toprak ve Hava Konsantrasyonları

BUTAL Bölgesi'nde, atmosferik $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları 0,31 pg/m^3 ile 0,83 pg/m^3 (0,28 - 0,52 I TEQ fg/m^3) arasında değişmiştir. Menichini et al. (2007) tarafından İtalya'da bir kentsel alanda (65 I TEQ fg/m^3) ve Correa et al. (2004) tarafından ABD'de bir kentsel alanda (4-55 I TEQ fg/m^3) ölçülen PCDD/F konsantrasyonları, sunulan çalışmanın sonuçlarına benzerdir. Türkiye'de Ercan and Dinçer (2016), İstanbul'daki üç örnekleme noktasında bu çalışmaya göre daha düşük konsantrasyonlar (0,5±0,2-27,9±8,4 fg I-TEQ m^{-3}) ölçmüştür. Ancak, İstanbul'da yapılan başka bir çalışmada (Güneş et al., 2014) daha yüksek değerler bildirilmiştir. Bu, örnekleme noktalarının PCDD/F konsantrasyonları üzerindeki etkisini ortaya koyması açısından önemlidir. Türkiye'de yapılan başka bir çalışmada, İzmit'in kırsal/kentsel bölgesinde mevcut çalışmaya göre daha yüksek atmosferik PCDD/F seviyeleri bildirilmiştir (Bakoglu et al. 2005). Sunulan çalışmadaki atmosferik PCDD/F konsantrasyonları hakkında ayrıntılı değerlendirmeler Güleğen, (2024) kaynağında yer almaktadır.

BUTAL Bölgesi'nde toprak örneklerinde $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları 27,35 pg/g KM- 70,19 pg/g KM aralığında değişim göstermiştir. Çeşitli ülkelerde ölçülen toprak PCDD/F konsantrasyonları Tablo 4.1.'de verilmiştir. Genel olarak bu çalışmada ölçülen PCDD/F konsantrasyonları literatürle karşılaştırılabilir seviyelerdedir. Sunulan bu çalışmada ölçülen PCDD/F konsantrasyonları, endüstri bölgelerinden rapor edilen değerlere göre düşük bulunmuştur (Zhou ve diğ., 2019, Colombo ve diğ., 2011). Bunun nedeni, endüstriyel bölgelerde diğer bölgelere kıyasla yanmaya bağlı PCDD/F emisyonlarının daha yüksek miktarda oluşması ve çevreye salınması olabilir. Öte yandan, bu çalışmada hesaplanan $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonlarının Rovira ve diğ., (2018)'nın Katalonya, İspanya'dan yakma tesisi yakınlarından alınan toprak örneklerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum son yıllarda yakma tesislerinden çevreye oldukça düşük kirletici emisyon salan teknolojilerin kullanılmasından kaynaklanıyor olabilir. Bursa'da PCDD/F kirliliği üzerine karşılaştırma yapılabilecek bir çalışma mevcut değildir. Ancak, Türkiye'de sınırlı sayıda ölçülen toprak verileri ile

mukayese edildiğinde, ülkemizin diğer şehirlerinde ölçülen PCDD/F konsantrasyonlarının bu çalışmadaki ölçüm sonuçlarından daha yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Örneğin Bakoğlu ve diğ., (2005) tarafından İzmit Körfezi bölgesinde yüksek PCDD/F konsantrasyonları ölçülmüş ve bunun, İzaydaş'dan atmosfere salınan emisyonlardan kaynaklanmış olabileceği ifade edilmiştir. Bursa'da

Uludağ Üniversitesinde (BUU) ölçülen toplam PCDD/F ($\sum_{17}$PCDD/F'ler) atmosferik konsantrasyonları 0,16 ila 0,32 pg/m^3 arasında değişmekte olup ortalama 0,24 ± 0,04 pg/m^3'tür. Aylık konsantrasyonlar 0,008 ila 6,12 fg WHO TEQ/m^3 (ortalama: 23,13 ± 3,27 fg WHO TEQ/m^3) arasında değişmektedir (Medyan: 25,14 fg/m^3). Konsantrasyonlar, diğer çalışmalarla karşılaştırılabilir olması için fg I TEQ/m^3 cinsinden de hesaplanmıştır. Bunlar 0,04 ila 4,87 fg I TEQ/m^3 arasında değişmektedir (ortalama: 22,62 ± 3,20 fg I-TEQ/m^3, Medyan: 23,45 fg/m^3). Ayrıntılı değerlendirmeler Güleğen, (2025) kaynağında yer almaktadır. Bu çalışmadaki ortam PCDD/F konsantrasyonları, Türkiye'de yarı kentsel bir alanda yapılan bir çalışmada (Ercan ve Dincer, 2016) ölçülen değerlere benzer (5,5 fg I TEQ/m^3) ancak Tayvan'da kırsal bir alanda ölçülen değerlerden (0,55 - 0,68 fg I-TEQ/m^3) daha yüksektir (Ngo ve diğ., 2020). Kuveyt'teki kentsel alandaki değerlerden (150 fg I-TEQ/m^3) (Gevao ve diğ., 2022) ve Tianjin, Çin'de rapor edilen değerlerden (14,2-1010 fg I-TEQ/m^3) (Ding ve diğ., 2012) daha düşüktür.

Bursa'da Uludağ Üniversitesinde (BUU) $\sum_{17}$PCDD/F'ların toprak konsantrasyonları 14,85 ile 32,69 pg/g KM arasında değişmektedir (Şekil 4.2.) ve genel ortalama $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonu 22,93 ± 5,57 pg/g KM'dir. Ortalama ve standart sapma 1,69 ± 0,34 pg I-TEQ/g KM'dir. Topraktaki PCDD/F konsantrasyonları Türkiye'de kentsel bir alanda ölçülen değerlere (0,4- 0,27 pg I-TEQ/g) (Bakoğlu ve diğ., 2005) benzerdir ancak Çin'de katı atık yakma tesislerinin yakınında yapılan çalışmalarda bildirilen değerlerden (sırasıyla 0,32- 11,4 pg I-TEQ/g ve 0,39-5,04 pg I-TEQ/g) çok daha düşüktür (Floret ve diğ., 2007; Yan ve diğ., 2008). Atık yakma tesislerindeki yakma işleminin yüksek miktarda PCDD/F emisyonu açığa çıkaracağı literatürde rapor edilmiştir (Klima ve diğ., 2020). Bu nedenle, örnekleme alanındaölçülen konsantrasyon seviyeleri önceki çalışmalarda bildirilen değerlerden daha düşüktür. Bununla birlikte

BUTAL örnekleme alanında ölçülen konsantrasyonlar, BUU örnekleme alanında ölçülen konsantrasyonlardan daha yüksek seviyelerde bulunmuştur. Bu farkın BUTAL bölgesinin yoğun trafik akışına sahip yollara, yerleşim alanlarına ve endüstri bölgelerine daha yakın bir mesafede bulunmsından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. PCDD/F Türlerinin Literatürdeki Toprak Konsantrasyon Değerleri (pg/g KM)

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	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	$\sum_{17}$ PCDD/F	Bölge	Kaynaklar
0.05	0.27	0.29	0.54	0.76	5.6	42	0.77	0.64	0.73	0.76	0.77	0.23	0.40	2.02	0.23	1.49	57.5	Çin (Endüstriyel Bölge)	Zhou ve diğ., (2019
-	0.09	0.12	0.20	0.20	3.70	25.3	0.25	0.15	0.17	0.18	0.20	0.04	0.22	1.05	0.08	0.73	32.6	İspanya (Endüstriyel Bölge)	Schuhmacher ve diğ., (2002)
0.05	0.05	0.06	0.26	0.15	8.77	60.3	0.18	0.11	0.20	0.28	0.19	0.27	0.05	1.60	0.07	3.66	76.25	Hindistan(Kentsel Çöp Depolama Alanı)	Rajan ve diğ., (2021)
2.47	8.71	10.8	18.3	12.4	85.3	124.	75.2	35.3	70.1	42.3	44.7	58.9	19.2	138.	22.3	112.	883.	İtalya (Endüstriyel Bölge)	Colombo ve diğ., (2011;
1.6	1.7	2.7	12.4	3.9	3.3	1.4	29.0	6.1	86.0	0.15	0.93	1.8	9.13	4.5	207	1.512	373.12	Kuzey ÇİN (Haihe Nehri)	Nie ve diğ., (2014)
0.127	0.624	0.279	0.828	0.992	8.908	134.6	0.782	0.846	1.216	1.047	0.889	0.404	1.206	3.809	0.413	7.584	164.55	Kuzey Tayland (Kırsal Bölge)	Chen ve diğ., (2012)
0.04	0.11	0.15	0.22	0.21	2.32	13.1	0.12	0.19	0.17	0.21	0.20	0.05	0.25	1.38	0.16	5.23	24.1	İspanya (Katı Atık Yakma Tesisi)	Rovira ve diğ., (2018)

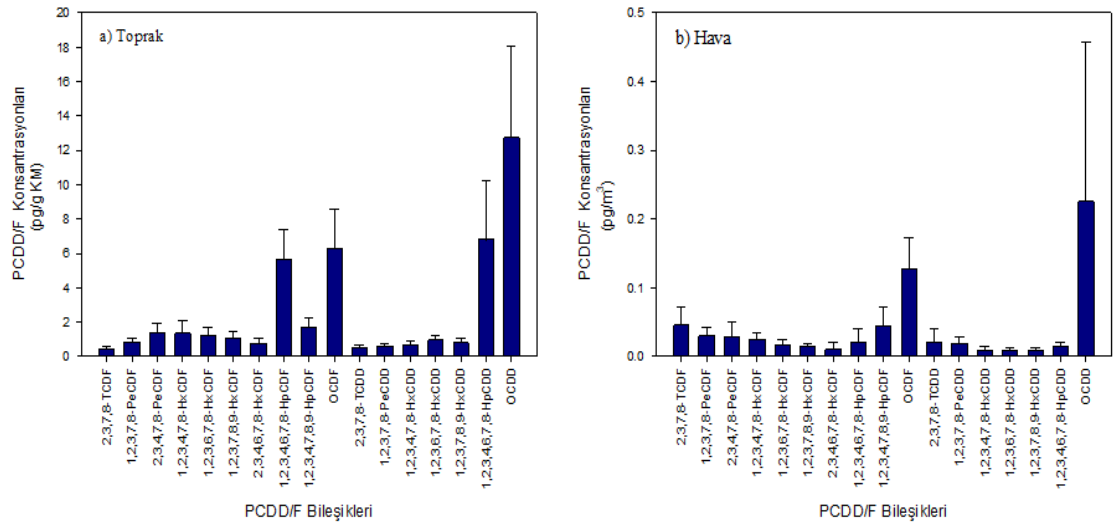
Çizelge 4.1. PCDD/F Türlerinin Literatürdeki Toprak Konsantrasyon Değerleri (pg/g KM) (devamı)

2.47	8.71	10.8	18.3	12.4	85.3	124.	75.2	35.3	70.1	42.3	44.7	58.9	19.2	138.	22.3	112.	883.	İtalya (Endüstriyel Bölge)	Colombo ve diğ., (2011;
1.6	1.7	2.7	12.4	3.9	3.3	1.4	29.0	6.1	86.0	0.15	0.93	1.8	9.13	4.5	207	1.512	373.12	Kuzey ÇİN (Haihe Nehri)	Nie ve diğ., (2014)
0.127	0.624	0.279	0.828	0.992	8.908	134.6	0.782	0.846	1.216	1.047	0.889	0.404	1.206	3.809	0.413	7.584	164.55	Kuzey Tayland (Kırsal Bölge)	Chen ve diğ., (2012)
0.04	0.11	0.15	0.22	0.21	2.32	13.1	0.12	0.19	0.17	0.21	0.20	0.05	0.25	1.38	0.16	5.23	24.1	İspanya (Katı Atık Yakma Tesisi)	Rovira ve diğ., (2018)
0.02	0.17	0.14	0.36	0.46	3.98	109.	0.76	0.38	0.54	0.52	0.39	0.61	0.18	1.80	0.44	8.32	157.	Kore (Kırsal Bölge)	Oh ve diğ., (2006)
0.8	2.0	1.3	2.3	2.1	14.7	109.	11.5	7.8	9.2	7.2	6.5	1.7	6.3	20.3	2.7	12.0	85.3	Çin (E-atık geri dönüşüm tesisi)	Tang ve diğ., (2014)
3	2	2	3	2	2	0.3	13	1	17	0.1	1	1	2	3	16	78	150	İngiltere (Kırsal Bölge)	Hassanin ve diğ.,.. (2005)
0.06	0.08	0.21	0.25	0.36	3.68	62.7	0.27	0.29	0.21	0.44	0.39	0.30	0.05	1.35	0.18	1.22	72	China (Kırsal Bölge)	Yan ve diğ., (2008)
0.10	0.15	0.19	0.34	0.25	2.19	9.60	0.39	0.32	0.37	0.63	0.40	0.99	0.17	2.21	0.36	3.50	22.16	Türkiye (Kentsel Bölge)	Bakoglu ve diğ.,. (2005)
0.4	0.8	1.3	1.3	1.2	1.0	0.75	5.6	1.6	6.2	0.5	0.5	0.68	0.95	0.79	6.78	12.7	43.6	Türkiye (Kentsel Bölge / Trafik)	Bu çalışma

4.2. Toprak Örneklerindeki PCDD/F Dağılımları

BUTAL bölgesi çalışmasında elde edilen PCDD/F tür profillerii Şekil 4.1.'de sunulmuştur. Toprakta $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonlarına ana katkı yapan türler sırasıyla OCDD (%29,20), OCDF (%14,41), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%12,83) olarak Ortalama konsantrasyonlara bakıldığında en baskın türün 12,75 pg/g KM konsantrasyon seviyesine sahip olan OCDD olduğu belirlenmiş, en düşük türün ise 0,42 pg/g KM

konsantrasyonuna sahip olan 2,3,7,8-TCDF olduğu tespit edilmiştir. OCDD'nin en baskın tür olması genellikle yanma faaliyetlerine işaret etmekle birlikte pentaklorofenol (PCP) uygulamalarından da kaynaklanabilmektedir (Bakoğlu ve diğ., 2005). Hassanin ve diğ. (2005), İngiltere'de toprakta en baskın türün OCDD olduğunu tespit etmiş yüzey toprağında gözlemlenen homolog dağılımlarının sunulan çalışmayla benzer olduğunu ortaya koymuştur. Nie ve diğ. (2014) da bizim çalışmamıza benzer şekilde Çin'de yaptığı çalışmada toprakta en baskın türün OCDD olduğunu bulgulamıştır. Tür bazında aylık ortalama atmosferik PCDD/F konsantrasyonları incelendiğinde en baskın türün OCDD (180,39 fg m-3, %33,6) olduğu ve en az bulunan türün ise 2,3,7,8-TCDD (7,48 fg m-3, %1,4) olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, Chang ve diğ., (2011) ve Chang ve diğ., (2004)'nin Tayvan'daki atmosferik PCDD/F kirliliğini belirlemek üzere yaptıkları çalışmalarda en baskın türün OCDD olduğu rapor edilmiştir. . Sunulan çalışmada, trafiğin yoğun olduğu örnekleme bölgesinde, dizel araçlardan kaynaklanan emisyonlar sebebiyle OCDD türünün baskın çıkmış olabileceği düşünülmüştür.

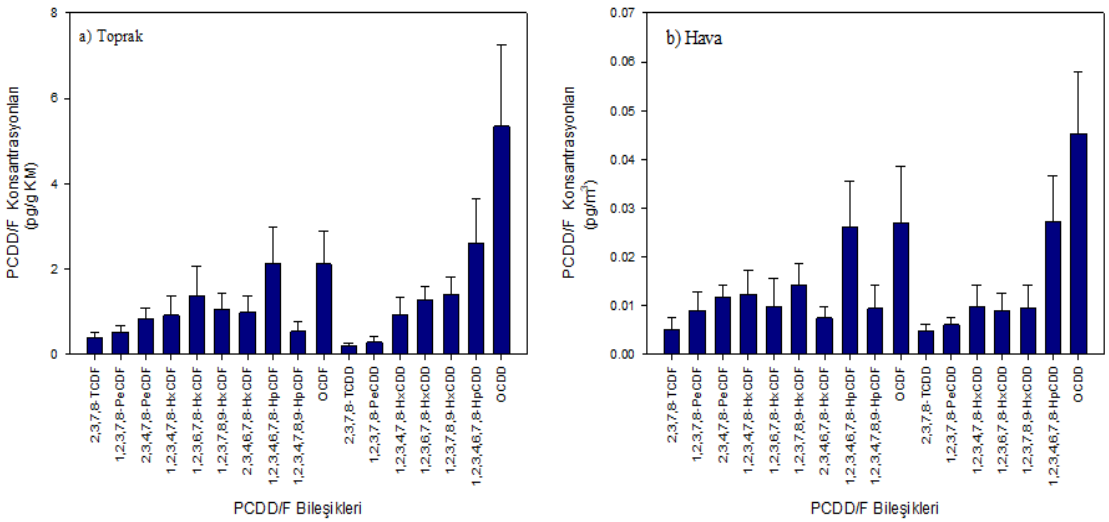


Şekil 4.1. BUTAL Bölgesinde Toprak ve Hava Örnekerindeki Ortalama PCDD/F Bileşik Konsantrasyonları a) Toprak, b) Hava

BUÜ bölgesi çalışmasında elde edilen PCDD/F tür profillerinin değerlendirilmesi sonucu Şekil 4.2.'deki sonuçlar elde edilmiştir. Toprakta $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonlarına ana katkı yapan türler sırasıyla OCDD (%23,30), OCDF (%9,21), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%11,23) olarak bulunmuştur. BUÜ örnekleme bölgesinde

havadaki aylık fg WHO TEQ/m^3 konsantrasyonları dikkate alındığında, toplam toksisiteye en fazla katkıda bulunan türler %26,49 ile 1,2,3,7,8-PeCDD'dir. İkinci ve üçüncü en yüksek katkı sağlayan türler sırasıyla 2,3,7,8-TCDD (%21,07) ve 2,3,4,7,8 PeCDF (%15,06)'dır. Toprak örneklerinde (pg TEQ/g KM) toplam toksisiteye en fazla katkıda bulunan türler sırasıyla 1,2,3,7,8 PeCDD (%16,88), 2,3,4,7,8-PeCDF (%15,05) ve 2,3,7,8-TCDD (%11,90) olmuştur.

PCDD/F bileşiklerinin profilleri hava ve toprakta farklılık gösterse de, OCDD her iki ortamda da en baskın PCDD/F türü olarak belirlenmiş ve onu 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD takip etmiştir. Bu iki bileşiğin çoğunlukla araç emisyonlarından kaynaklandığı bildirilmektedir (Güleğen ve diğ., 2024). Bununla birlikte, bu konu hakkında kesin bir yargıya varılabilşmesi için kaynak analizi yapılması gerekmektedir. Olası kaynaklar, PCA Analizi bölümünde ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Düşük moleküler ağırlıklı (4 ve 5 klorlu) PCDD/F'ler, hava ve toprakta toplam PCDD/F'ların %10'unu oluşturmaktadır. Orta moleküler ağırlıklı (6 ve 7 klorlu) PCDD/F'ler, hava ve toprakta toplam PCDD/F'ların yaklaşık %60'ını oluştururken, yüksek moleküler ağırlıklı (8 klorlu) PCDD/F'ler, hava ve toprakta yaklaşık olarak aynı bileşim yüzdesine sahip olup %30'dur. Hava ve toprak örneklerinin aynı bölgeden toplanmış olması aynı emisyon kaynaklarından etkilenmesine yol açmaktadır. Dolayısıyla, PCDD/F türlerinin dağılım oranlarının her iki ortamda da benzerlik göstermesi beklenmektedir.



Şekil 4.12. BUÜ Bölgesinde Toprak ve Hava Örneklerindeki Ortalama PCDD/F Bileşik Konsantrasyonları a) Toprak, b) Hava

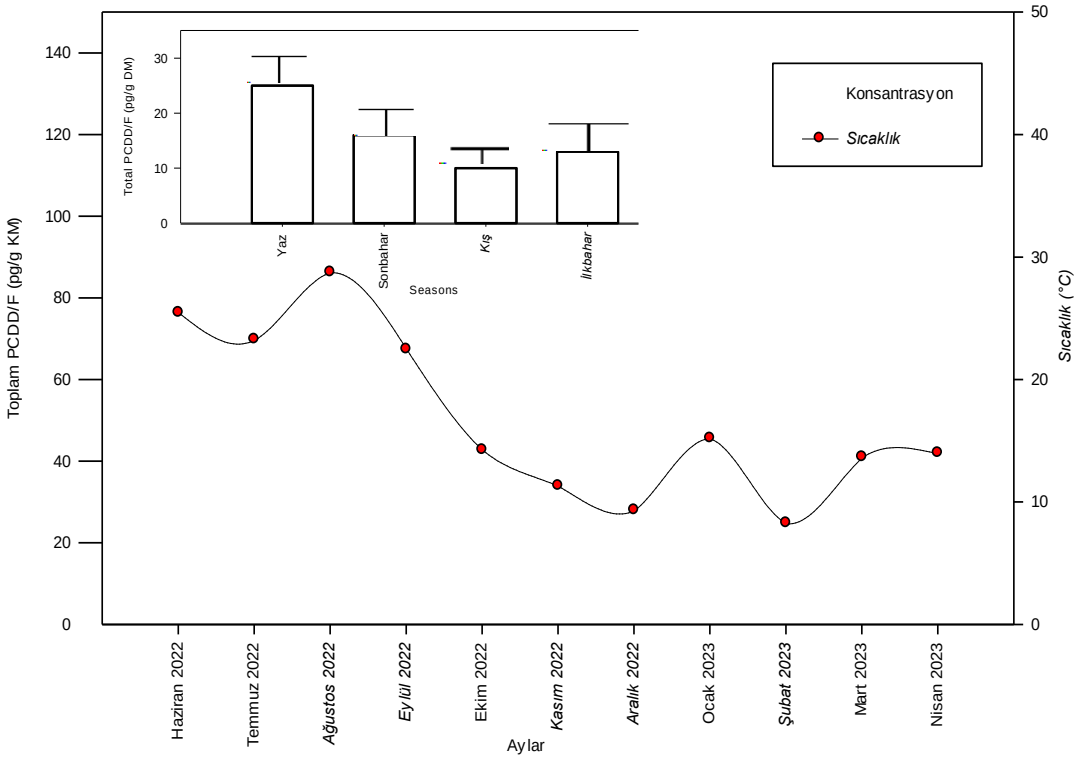
4.3. Topraktaki PCDD/F Konsantrasyonlarının Mevsimsel Değişimleri

BUTAL bölgesinde örnekleme periyodunda toprak sıcaklıklarının 8,3 °C ile 28,8 °C arasında değiştiği gözlenmiştir. En yüksek $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonu Aralık ayında 70,19 (pg/g) KM olarak ölçülmüştür. En düşük $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonu Ağustos ayında ölçülmüş olup 27,35 (pg/g) KM'dir. Yaz ve kış mevsiminde ortalama konsantrasyonlar ve standart sapmaları sırasıyla (33,08 ±5,45, 61,65 ±1,95 (pg/g) KM olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.3.). Kış mevsiminde ısınma amaçlı yakıt kullanımının fazla olması ve topraktan buharlaşmanın sınırlı olması ve fotoliz gibi diğer atmosferik reaksiyonların azalması bu mevsimde PCDD/F seviyelerinin yüksek çıkmasına sebep olmuş olabilir (Güneş ve Saral, 2014;Min ve diğ., 2013; Degrendele ve diğ., 2014).

$\sum_{17}$PCDD/F'ların mevsimsel eğilimleri furanlar (PCDF'lar) ve dioksinler (PCDD'ler) açısından incelendiğinde, PCDF'lar ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde $\sum_{17}$PCDD/F'ların yaklaşık %45'ini oluştururken, kışın PCDF'ların oranı yaklaşık olarak %50'ye yükseldiği görülmüştür. Yaz mevsiminde ise PCDF'ların oranının %57'ye kadar çıktığı tespit edilmiştir. Kış mevsiminde PCDF'ların $\sum_{17}$PCDD/F'lar içindeki oranı ilkbahar ve sonbahar mevsimlerine göre yüksek bulunmuştur (Ding ve diğ., (2012). Kış mevsiminde PCDF oranının baskın olması, bu mevsimde evsel ısınma amaçlı fosil yakıtların fazla kullanılmasından kaynaklanmış olabilir. Zira, odun yakılması sırasında açığa çıkan PCDF'ların PCDD'lara göre daha çok çevreye salınımları söz konusudur (Wunderli ve diğ., 2000).

Topraktaki PCDD/F homolog dağılımlarında artan klor sayısı ile birlikte konsantrasyon seviyelerinde artış olduğu görülmüştür. Özellikle toprakta meydana gelen bu artışın PCDF'larda PCDD'lara nazaran daha yüksek oranlarda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu durumun fosil yakıt kullanımı esnasında PCDF'ların PCDD'lere kıyasla daha yüksek oranda salınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Bacher ve diğ., 1992). Mevsimsel olarak değerlendirildiğinde, toprakta PCDD'larda TCDDs, HpCDDs, OCDD'lerin, PCDF'larda ise PeCDF, HxCDF, HpCDF, ve OCDF'lerin kış aylarında

yaz aylarına nazaran daha yüksek seviyede olduğu görülmüştür. Hava örneklerinde ise PeCDDs ve PeCDFs'ler haricinde kış mevsiminde yaz mevsimine göre daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu belirlenmiştir. Genel olarak, klor sayısı ve hava sıcaklıkları ile topraktaki PCDD/F konsantrasyon seviyelerinin arasında anlamlı bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Kış mevsiminde yaza nazaran daha yüksek konsantrasyon sonuçları elde edilmiş, ayrıca artan klor sayısı ile birlikte de konsantrasyon seviyelerinin arttığı gözlenmiştir. Benzer şekilde, çeşitli araştırmacılar ortam havasında soğuk aylarda PCDD/F'ların konsantrasyonlarının arttığını tespit etmiştir (Degrendele ve diğ., 2014; Dopico ve Gómez, 2015; van Drooge ve diğ., 2021). Genel olarak toprakta yüksek molekül ağırlığına sahip türlerin baskınlığı net bir şekilde görülmüştür. . Bu bulgu beklenen bir eğilimdir ; zira yüksek moleküllü türlerin sınırlı uçuculukları nedeniyle toprakta daha kolay birikmesi söz konusudur (Tian ve diğ., 2021). Hava örneklerinde ise görece düşük moleküllerin (2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD) baskınlığı kısmen gözlenmiştir (Güleğen, 2025).

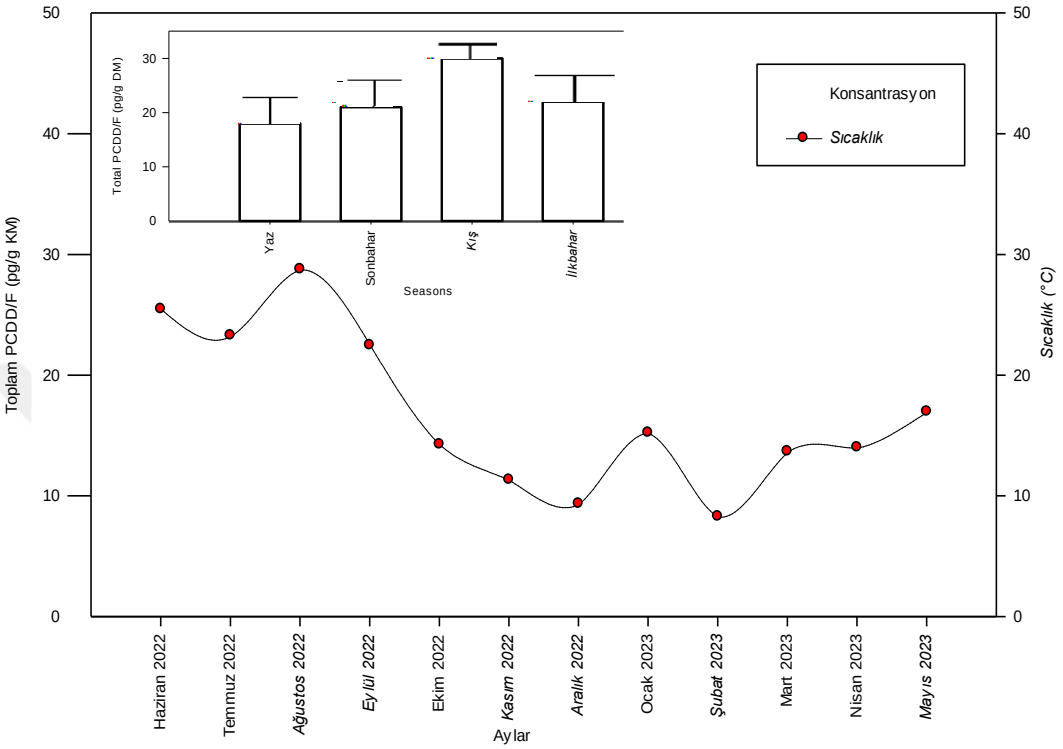


Şekil 4.3. BUTAL Bölgesindeki Σ_{17}PCDD/F Konsantrasyonlarının Zamansal Değişimleri

BUU örnekleme bölgesinde PCDD/F bileşiklerinin konsantrasyonunun mevsimsel olarak değişimi Şekil 4.4.'de gösterilmiştir. Hava ve topraktaki en yüksek konsantrasyonlar kış aylarında tespit edilmiştir. En yüksek $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonu Şubat ayında 32,69 (pg/g) KM olarak ölçülmüştür. En düşük $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonu ise Haziran ayında ölçülmüş olup 14.85 (pg/g) KM'dir Kışın hava ve toprakta ölçülen konsantrasyonlar sırasıyla 0,30±0,23 pg/m^3 ve 30,95±1,52 pg/g yaz aylarındaki konsantrasyonlardan yaklaşık 1,5 kat daha yüksektir (yazın havada: 0,20±0,03 pg/m^3 ve toprakta: 18,99±2,31 pg/g KM). $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımı hem hava hem de toprak örneklerinde kış>ilkbahar>sonbahar>yaz şeklinde değişmiştir. Benzer şekilde, literatürdeki çalışmalarda da kışın daha yüksek $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları gözlenmiştir (Degrendele ve diğ., 2014; Dopico ve Gómez, 2015; van Drooge ve diğ., 2021). PCDD/F konsantrasyonlarındaki mevsimsel değişimler, kış döneminde artan yanma kaynaklı emisyonlar ile daha sığ atmosferik inversiyon tabakalarının etkisi ve yaz döneminde fotoliz ile radikal reaksiyonlarının artması gibi çeşitli faktörlerin bir sonucu olabilir (Zhang ve diğ., 2019; Sanli ve diğ., 2023; Raun ve diğ., 2005). Örnekleme alanı üniversite kampüsü içerisinde yer almaktadır. Özellikle soğuk aylarda kampüsteki öğrenci ve personele ait araç sayısı artmaktadır. Bu durumun mevsimsel PCDD/F değişimlerinde rol oynadığı düşünülmektedir. Araç emisyonları nedeniyle PCDD/F emisyonlarının kış aylarında diğer aylara nazaran daha yüksek olduğu çeşitli çalışmalarda da rapor edilmiştir (Jiang ve diğ., 2020; Walters ve diğ., 2022).

Hava ve topraktaki tüm PCDD/F bileşikleri için, yüksek klorlu bileşiklerin mevsimsel konsantrasyon seviyeleri arasındaki fark, düşük klorlu bileşiklerin mevsimsel farklarından daha yüksektir. Bu durumun evsel ısınma da dahil olmak üzere soğuk mevsimde artan yanma faaliyetleri sonucu yüksek klorlu PCDD/F bileşiklerinin daha yoğun şekilde salınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Li ve diğ., 2011). Ayrıca, daha önce de belirtildiği gibi, kış aylarında kampüste daha fazla araç bulunmaktadır. Araç emisyonları yoğun bir şekilde yüksek klorlu PCDD/F bileşiklerinin salınımına yol açmaktadır (Wang ve diğ., 2010;Chuang ve diğ., 2010;Wunderli ve diğ., 2000). PCA sonuçları, yüksek klorlu PCDD/F

konsantrasyonlarının soğuk aylarda arttığı yönündeki bu bulguyu desteklemektedir (Güneş ve diğ., 2014)

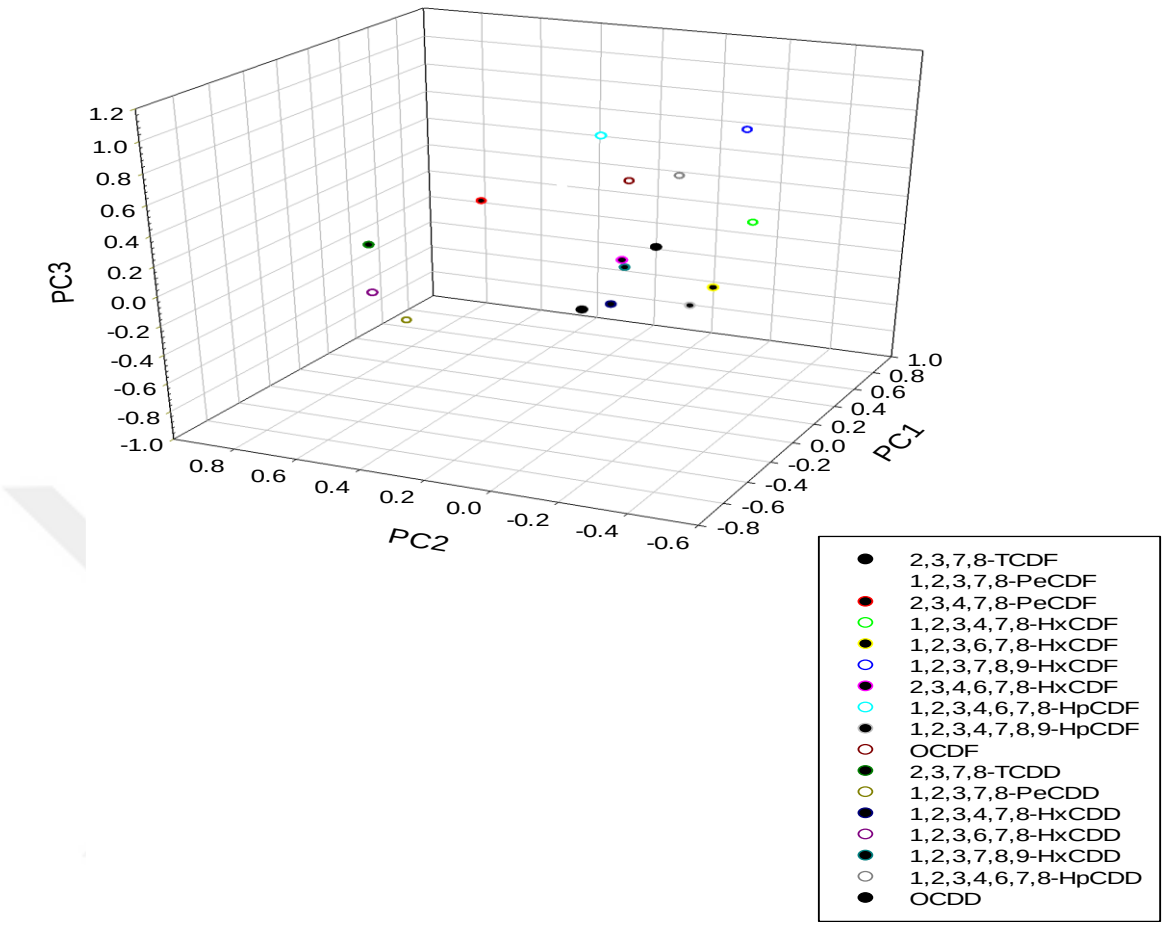


Şekil 4.14. BUÜ Bölgesindeki Σ_{17}PCDD/F Konsantrasyonlarının Zamansal Değişimleri

4.4. PCA Analizi

Tüm olası kaynaklar iki bölge için temel bileşen analizi (PCA, TBA) uygulanarak değerlendirilmiştir. BUTAL bölgesi PCA analizinde beş farklı faktörün etkili olduğu görülmüştür. Bileşenlerin karşılaştırılması Şekil 4.5'te gösterilmektedir. İlk faktör olan PC1, %31'lik bir öneme sahiptir. Faktör yükleri 0.6'dan büyük olan 6 bileşik olup bunlar 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ve OCDD'dir. 1,2,3,7,8,9-HxCDF, bir metal geri dönüşüm tesisinden gelen emisyon izleme verilerinde baskın çıkmıştır (Alcock ve diğ., 1999). Li ve diğ., (2014) 1,2,3,4,6,7,8- HpCDF bileşiğinin araç egzozlarından ve yoğun trafik alanlarından kaynaklandığını belirtmiştir. Ying ve diğ. (2021), 2,3,4,6,7,8-HxCDF'nin baca gazındaki dioksinlere en yüksek katkıyı yapan tür olduğunu rapor etmiştir. Ying ve

diğ. (2021), temizleme tesislerinden sonra bacadan atılan egzoz gazında yer alan dioksinler arasında 2,3,4,6,7,8-HxCDF'nin en yüksek katkıya sahip bileşik olduğunu bildirmiştir. Li ve diğ. (2014) OCDF'yi, çelik fabrikalarından gelen emisyonlarla ilişkilendirmiştir. Vu ve diğ., (2023) 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD konsantrasyonunun sanayileşmiş bölgelerde önemli ölçüde yüksek olduğunu bildirmiştir. Kim ve diğ. (2021) OCDD'yi araçlardan kaynaklanan gösterge konjener olarak belirtmiştir. Ryan ve Gullett (2000) 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF'nin kurşunsuz yakıtlı otomobiller ve dizel kamyonlardan kaynaklandığını vurgulamıştır. Liu ve diğ. (2023) 1,2,3,6,7,8 HxCDD'nin dizel binek araçlardan kaynaklanan PCDD/F emisyonlarını temsil ettiğini belirtmiştir. Genel olarak, PC1 araç emisyonları ile ilişkilendirilmiştir. İkinci faktör (PC2) %26'lık bir orana sahiptir. Faktör yükü 0,6'dan büyük olan dört bileşik tespit edilmiştir. Bu dört PCDD/F bileşiği 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 2,3,7,8-TCDD ve 1,2,3,7,8,9-HxCDD'dir. Chuang ve diğ. (2010) 2,3,4,7,8-PeCDF bileşiğinin egzoz gazlarından kaynaklanan emisyonlarla ilişkili olduğunu bildirmiştir. Vu ve diğ. (2023) 1,2,3,6,7,8-HxCDF konsantrasyonunun sanayileşmiş bölgelerde daha yüksek olduğunu rapor etmiştir. 2,3,7,8-TCDD farklı bileşiklerin yanma süreçleri ile açıklanmıştır (Ngo ve diğ., 2020). Rey ve diğ., (2014) 1,2,3,7,8,9-HxCDD varlığının araçlardan kaynaklanabileceğini vurgulamıştır. İkinci faktör genellikle yakma işlemleriyle ilişkilendirilmiştir. Üçüncü faktör (PC3), %16'lık bir oranla 0,6'dan daha büyük bir faktör yüküne sahip iki farklı bileşiğe sahiptir. Bu iki farklı PCDD/F türü 2,3,7,8-TCDF, ve 1,2,3,7,8-PeCDD 'dir. Oehme ve Müller (1995) 2,3,7,8-TCDF bileşiklerinin odun yakıldığında en yüksek seviyeye ulaştığını tespit etmiştir. Bu bileşiklerin genellikle ısınma kaynaklı olduğu rapor edilmiştir. Örnekleme bölgesi şehrin merkezinde yer almaktadır. Bursa ili çok sayıda organize sanayi bölgesine ev sahipliği yapmaktadır. Ayrıca, örnekleme noktasının yerleşim bölgesine yakınlığı sebebiyle araç emisyonları ve sanayi kaynaklı PCDD/F kirliliğine maruz kaldığı kanaatine varılmıştır.

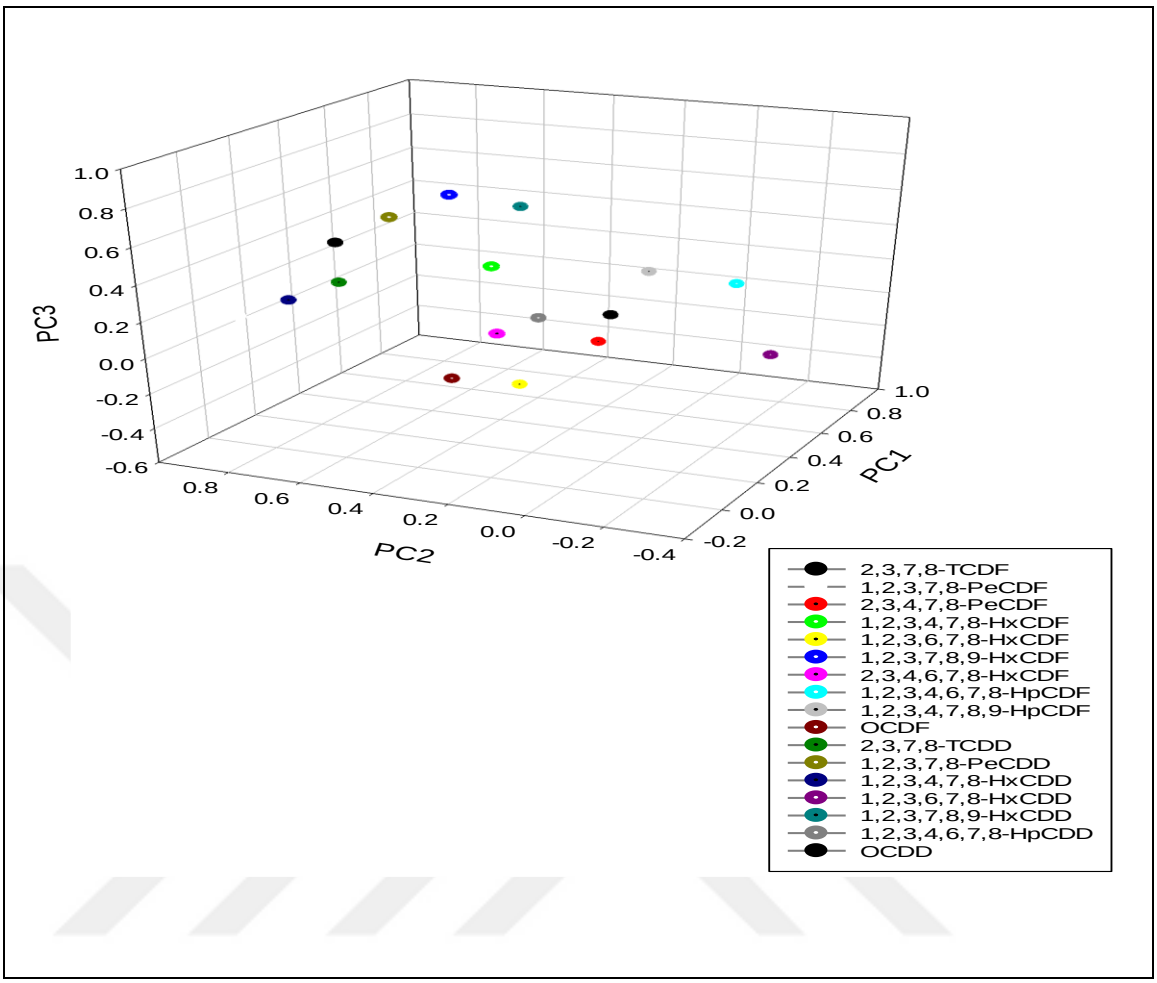


Şekil 4.15. BUTAL Bölgesi için PCA Sonuçları (Döndürülmüş uzayda bileşen grafiği ve iki boyutlu faktör karşılaştırması)

Dördüncü faktör (PC4) toplam varyansın %8'ini açıklamaktadır. Faktör yükleri 0.6'dan büyük olan 2 farklı bileşik vardır. Bu PCDD/F'ler 1,2,3,4,7,8-HxCDD ve 1,2,3,6,7,8-HxCDD dir. Son ve diğ. (2022) 1,2,3,4,7,8-HxCDD'nin biyokimyasal çalışmalarda bulunduğunu bildirmiştir. Bu faktördeki bileşiklerin genellikle biyo-endüstriyel yanmadan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Beşinci faktör toplam varyansın %6'sını açıklamaktadır. Faktör yükü 0.6'dan büyük olan sadece 1 bileşik mevcuttur.. Bu bileşik 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF'dir. 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, araç egzoz emisyonlarında baskın olan PCDD/F bileşiği olarak bulunmuştur (Jang ve diğ., 2020). Bileşenlerin olası kaynakları analiz edildiğinde, araç emisyonları ve endüstriyel emisyonların başlıca katkı sağlayan kaynaklar olduğu görülmnüştür. Önceki bileşen tanımlamalarında bu kaynakların örnekleme alanı ile ilişkilendirilebileceği düşünülmüş ve gerekli değerlendirmeler

yapılmıştır. Bu doğrultuda PC5'in oluşumunda araç ve sanayi emisyonlarının etkili olabileceği düşünülmüştür.

BUÜ ölçüm noktasında PCA analizinde beş farklı faktörün etkili olduğutespit edilmiştir. Bileşenlerin karşılaştırılması Şekil 4.6'da gösterilmektedir. İlk faktör olan PC1, %40'lık bir öneme sahiptir. Faktör yükleri 0.6'dan büyük olan 5 bileşik vardır. Bu 5 PCDD/F bileşiği 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDD ve 1,2,3,7,8,9 HxCDD'dir. Chuang ve diğ. (2010) 2,3,4,7,8-PeCDF bileşiğinin egzoz gazlarından kaynaklanan emisyonlarla ilişkili olduğunu bildirmiştir. Benzer şekilde, 1,2,3,4,6,7,8- HpCDF bileşiği araç egzozlarından ve yoğun trafik alanlarından kaynaklanabilir (Li ve diğ., 2014). Ryan ve Gullett (2000) 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF'nin kurşunsuz yakıtlı otomobiller ve dizel kamyonlardan kaynaklandığını açıklamıştır. Liu ve diğ. (2023) 1,2,3,6,7,8 HxCDD'nin dizel binek araçlardan kaynaklanan PCDD/F emisyonlarını temsil ettiğini belirtmiştir. Rey ve diğ., (2014) 1,2,3,7,8,9-HxCDD varlığının araçlardan kaynaklanabileceğini rapor etmiştir. Genel olarak, PC1 iki bölge içinde araç emisyonları ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.16. BUÜ Bölgesi için PCA Sonuçları (Döndürülmüş uzayda bileşen grafiği ve iki boyutlu faktör karşılaştırması)

İkinci faktör %23'lük bir orana sahiptir. Faktör yükü 0,6'dan büyük olan dört bileşik tespit edilmiştir. Bu dört PCDD/F bileşiği 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDD ve 1,2,3,4,7,8-HxCDD'dir. Oehme ve Müller (1995) 2,3,7,8-TCDF bileşiklerinin odun yakıldığında en yüksek seviyeye ulaştığını tespit etmiştir. 2,3,7,8-TCDD farklı bileşiklerin yanma süreçleri ile açıklanmıştır (Ngo ve diğ., 2020). Son ve diğ. (2022) 1,2,3,7,8-PeCDF'nin tüm biyo-yakma tesislerinde yüksek değerlerde salındığını, 1,2,3,4,7,8-HxCDD'nin ise biyokimyasal çalışmalarda bulunduğunu bildirmiştir Chen ve diğ. (2012). İkinci faktör genellikle yakma işlemleriyle ilişkilendirilmiştir. Örnekleme alanının bulunduğu kampüste çeşitli fakülte ve yüksekokullar bulunmaktadır. Evsel ısınmadan kaynaklanan emisyonlar bu birimlerin binalarından yayılmaktadır. Ayrıca örnekleme sahasına yaklaşık 2 km uzaklıkta yoğun nüfuslu

yerleşim alanları da mevcuttur. Olası kaynaklar değerlendirildiğinde, bu faktör evsel ısınma kaynaklı yanma faaliyetleri ile ilişkilendirilmiştir. Üçüncü faktör, %10'luk bir oranla 0,6'dan daha büyük bir faktör yüküne sahip üç farklı bileşiğe sahiptir. Bu üç farklı PCDD/F türü 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF ve OCDF'dir. Tian ve diğ. (2012) sinterleme tesislerinde 1,2,3,4,7,8-HxCDF'nin baskın olduğunu bildirmiştir. 1,2,3,7,8,9-HxCDF, bir metal geri dönüşüm tesisinden gelen emisyon izleme verilerinde baskınlık göstermiştir (Alcock ve diğ., 1999). OCDF, çelik fabrikalarından gelen emisyonlarla ilişkilendirilmiştir (Li ve diğ., 2014). Bu bileşiklerin özellikle çelik fabrikalarının yakınlarında yoğunlaştığı rapor edilmiştir. Şehrin en büyük organize sanayi bölgesi örnekleme sahasından yaklaşık 5 km uzaklıkta yer almaktadır. Bu organize sanayi bölgesinde PCDD/F emisyonu yayabilecek birçok tesis bulunmaktadır. Bunlar içinde demir-çelik üretim faaliyetleri önemli bir yer tutmaktadır. Organize sanayi bölgesinde çok sayıda demir çelik tesisi bulunmakta olup bunlardan birinde önemli bir PCDD/F kaynağı olarak bilinen elektrik ark ocakları yer almaktadır. Bu bakımdan bu bölgeden kaynaklanan PCDD/F emisyonlarının atmosferik taşınım süreçleri neticesinde örnekleme alanını etkilemiş olması oldukça muhtemeldir. Dolayısıyla, ilgili bileşik sanayi bölgesinde bulunan demir-çelik tesisleriyle doğrudan ilişkilendirilmesi mümkündür.

Dördüncü faktör toplam varyansın %8'ini açıklamaktadır. Faktör yükleri 0.6'dan büyük olan dört farklı bileşik vardır. Bu PCDD/F'ler 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, OCDF ve OCDD'dir. 1,2,2,3,4,7,8-HxCDF farklı atık türlerinin yanması ile oluşabilen bir tür olarak açıklanmıştır (Ngo ve diğ., 2020). Ying ve diğ. (2021), 2,3,4,6,7,8-HxCDF'nin baca gazındaki dioksinlere en yüksek katkıda bulunanlardan biri olduğunu belirtmiştir. Valle ve diğ. (2003) OCDF bileşiğinin endüstriyel bölgenin bir göstergesi olduğunu belirtmiştir. Güneş ve diğ. (2014) OCDD bileşiğinin örnekleme noktasındaki evsel ve endüstriyel amaçlı fosil yakıt yanmasının ana kaynağı olduğunu belirtmiştir. OCDD ayrıca araçlardan kaynaklanan gösterge konjener olarak da bilinmektedir (Kim ve diğ., 2021). Bu faktördeki bileşiklerin genellikle endüstriyel yanmadan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Beşinci faktör toplam varyansın %7'sini açıklamaktadır. Faktör yükü 0.6'dan büyük olan sadece iki farklı bileşik vardır. Bu PCDD/F bileşikleri 1,2,3,6,7,8 HxCDF ve 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD'dir. Vu ve diğ. (2023)

1,2,3,6,7,8-HxCDF konsantrasyonunun sanayileşmiş bölgelerde önemli oranda yüksek olduğunu bildirmiştir. HpCDD, araç egzoz emisyonlarında en bol bulunan PCDD/F bileşiği olarak bulunmuştur (Jang ve diğ., 2020). Bileşenlerin olası kaynakları incelendiğinde, araç ve endüstriyel emisyonların baskın olduğu görülmüştür. Önceki bileşen tanımlamalarında bu kaynakların örnekleme alanı ile ilişkilendirilebileceğini göstermiştir. Bu doğrultuda PC5'in oluşumunda araç ve sanayi emisyonlarının etkili olabileceği kanaatine varılmıştır.

4.5. Sağlık Risk Değerlendirmesi

BUTAL bölgesinde değişik yaşlardaki insan grupları için PCDD/F'ların CR değerleri hesaplanmıştır. Ortalama aylık CR değerleri kreş çocukları, ilkokul çocukları ve yetişkinler için ortam havasının solunması, toprak yutulması ve deri teması yoluyla hesaplanmıştır. Bu çalışmada, PCDD/F'ların için kreş çocukları, ilkokul çocukları ve yetişkinlere ait ortalama aylık toplam CR değerleri sırasıyla 3,86 $x10^{-8}$± 5,47 $x10^{-9}$, 3,29 $x10^{-8}$± 4,69 $x10^{-9}$ ve 3,97 $x10^{-8}$ ± 5,62 $x10^{-9}$ olarak hesaplanmıştır. Yetişkinler için CR değerinin daha yüksek olması, maruz kalma süresinin daha uzun olmasından kaynaklanmaktadır. Risk değeri 10^{-6}'dan küçük olduğu için her üç yaş grubu için de ihmal edilebilir seviyede bir risk söz konusudur. TCDD ve PeCDD bileşikleri sırasıyla 1,95 $x10^{-9}$ ve 1,22 $x10^{-9}$ kanser riski değerlerine sahiptir ve toplam CR değerine en yüksek katkıyı yapan bileşiklerdir. OCDD ve OCDF bileşikleri sırasıyla 2,47 $x10^{-11}$ ve 9,57 $x10^{-12}$ kanser riski değerlerine sahiptir ve toplam CR değerine en az katkıda bulunan bileşiklerdir.

BUU örnekleme bölgesinde de PCDD/F'ların CR değerleri hesaplanmıştır. Ortalama aylık CR değerleri kreş çocukları, ilkokul çocukları ve yetişkinler için ortam havasının solunması, toprak yutulması ve deri teması yoluyla hesaplanmıştır. PCDD/F'ların kreş çocukları, ilkokul çocukları ve yetişkinler için ortalama aylık toplam CR değerleri sırasıyla 1,08 $x10^{-7}$± 5,87 $x10^{-8}$, 8,15 $x10^{-8}$± 4,99 $x10^{-8}$ ve 9,85 $x10^{-8}$ ± 6,04 $x10^{-8}$'dur. Risk değeri 10^{-6}'dan az olduğu için her üç yaş grubu için de ihmal edilebilir derecede düşük bir risk söz konusudur. TCDD ve PeCDD bileşikleri bu bölge için de toplam CR değerine en yüksek katkıyı yapan bileşiklerdir. BUÜ'deki risk değerlerinin

BUTAL'deki değerlerden her ne kadar biraz daha yüksek çıkmış olsada sınır değer olan 10-6'nın oldukça altındadır.

Yu ve diğ. (2023) tarafından yapılan çalışmada sunulan çalışmaya kıyasla kreş çocuklarında daha yüksek, ilkokul çocukları ve yetişkinlerde ise daha düşük kanser riski bulunmuştur. Dünya genelinde yapılan çalışmalar genellikle bu çalışmada sunulan değerlere kıyasla daha yüksek kanser riski bildirmiştir (Domingo ve diğ. (2017) Sun ve diğ. (2017); López ve diğ.(2021); Domingo ve diğ. (2024)). Literatürde yer alan çalışmalardaki örnekleme alanları, mevcut çalışmadaki örnekleme alanlarına kıyasla PCDD/F salınımına (kentsel, endüstriyel) daha yatkın olduğu için bu beklenen bir durumdur. Daha yoğun PCDD/F salımı daha yüksek kanser riski değerleriyle sonuçlanmıştır.

4.6. Toprak-Hava Arakesitindeki Değişim

Toprak-hava arakesitindeki değişim PCDD/F'ların bölgesel ve küresel taşınımında ve dağılımında önemli rol oynamaktadır. Bu çalışmada BUTAL ve BUU örnekleme noktalarında PCDD/F'lar için K_{SA}, fugasite (f), fugasite fraksiyonu (ff) ve net akı (Fnet) değerleri hesaplanmıştır.

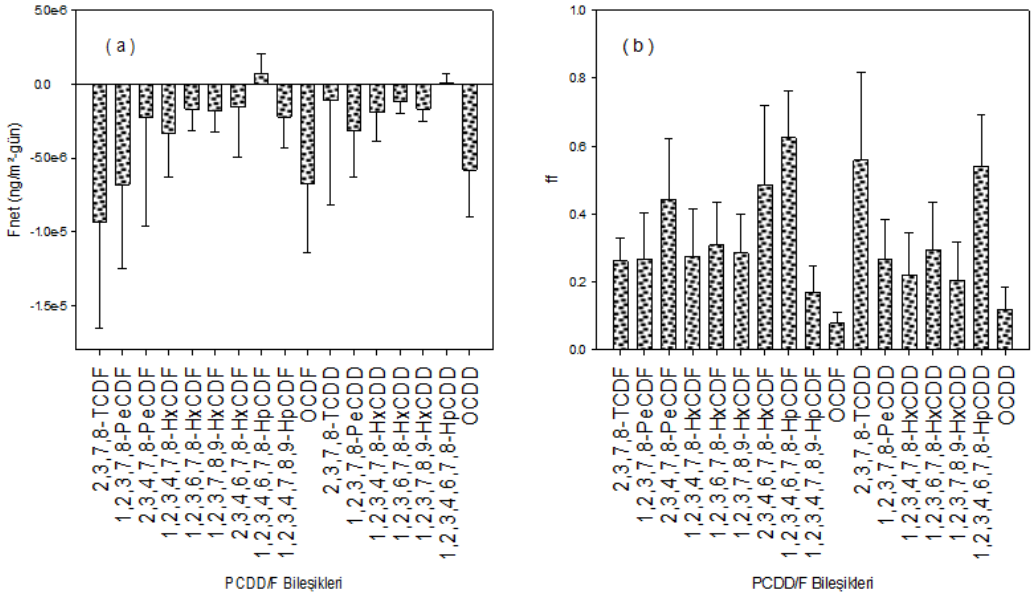
BUTAL örnekleme noktasındaki PCDD/F bileşiklerinin ortalama ff ve Fnet değerlerinin değişimleri Şekil 4.7.'de verilmiştir.

Fugasite oranının (ff) 0,5'e eşit olması dengeyi gösterir; fugasite oranının 0,5'ten büyük olması topraktan havaya net buharlaşmayı gösterirken, fugasite oranının 0,5'ten küçük olması havadan toprağa net birikimi gösterir (Meng ve diğ. 2016). Ayrıca, belirsizlikler ve hesaplamadaki olası hatalar sebebiyle, 0,3 ile 0,7 arasındaki fugasite fraksiyonlarının dengeden çok farklı olmadığı düşünülmüştür. ff>0,7 olması topraktan havaya net buharlaşma, ff<0,3 olması ise havadan toprağa geçiş olduğunu göstermektedir (Lin ve diğ., 2012; RůŽičková ve diğ., 2008). Tüm örnekleme periyodunda 1,2,3,6,7,8-HxCDF haricinde ff'nun genelde 0,3'ün altında kaldığı ve havadan toprağa geçiş olduğu ortaya konmuştur. - Fnet değeri ve ff ler arasında şöyle bir ilişki mevcuttur: Fnet'in negatif

olduğu durumlarda ff genellikle <0,5 çıkmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde ff değerlerinin 0,5'ten daha düşük çıktığı, Fnet'lerin (-) değerler aldığı görülmüş ve PCDD/F'ların hareket yönünün havadan toprağa doğru olduğu anlaşılmıştır (Tian ve diğ., 2021). Çeşitli çalışmalarda ff değerleri 0,5'ten daha düşük bulunmuş ve PCDD/F'ların havadan toprağa geçiş yaptığını göstermiştir (Cousins ve diğ., 1999; Meng ve diğ., 2016; Mi ve diğ, 2012). YUOB'ler (PAH'lar, PCB'ler gibi) üzerine, Pakistan'da yapılan çalışmada da benzer sonuçlara ulaşılmıştır (Syed ve diğ., 2013).

ff değerleri ile sıcaklık arasında kuvvetli bir korelasyon (r=0,11, p > 0,05) olmadığı gözlenmiştir. Ancak, f_s değeri ile toprak sıcaklığı arasındaki korelasyonda oldukça yüksek çıkmıştır (r= 0,70, p < 0,05). F_{net} ve toprak sıcaklığı arasında da anlamlı bir korelasyon gözlenmemiştir (r= 0,02, p < 0,05). İstatistiksel olarak yapılan bir başka değerlendirmede fs ile topraktaki konsantrasyonlar arasındaki ilişkinin incelenmesi yönünde olmuştur. Burada anlamlı bir ilişkinin olduğu (r= 0,80, p<0,1) tespit edilmiştir.

Daha az klorlu PCDD'ler (TCDD, PeCDD'ler, HxCDD'ler) için ortalama ff değerleri yazın 0,07–0,67 ve kışın 0,30–0,80 arasında değişmiştir. Bu da daha hafif türlerin yaz mevsiminde dengeye daha yaklaştığını örnekleme noktasında havadan toprağa birikime işaret etmiştir. PCDD'lerde yaz ve kış ff değerleri arasındaki fark PCDD/F'ların yazın kışa göre daha fazla buharlaşma ihtimaline ithaf edilebilir. Genel olarak PCDD'lerde hem yaz hem de kış aylarında klor derecesi azaldıkça ff değerleri de artış göstermiştir. Bu, daha hafif türlerin daha kolay buharlaşmasına atfedilebilir. Nie ve diğ. (2014) bizim çalışmamızın aksine toprak-hava arakesit geçişinde düşük klorlu PCDD'lerde topraktan havaya güçlü bir net buharlaşma sergilediğini tespit etmişlerdir. Türlerin neredeyse tamamı hem kış hem de yaz aylarında havadan toprağa geçişe sahipken, 2,3,4,6,7,8-HxCDF'in akıları yaz mevsiminde topraktan havaya doğru gerçekleşmiştir. 1,2,3,4,7,8-HxCDD türünün net akısı yüksek bulunmuştur. En yüksek pozitif net akının ise kış mevsiminde 2,3,4,6,7,8-HxCDF türünde (topraktan havaya doğru) gerçekleştiği belirlenmiştir. Fnet'lerdeki farklılıklar hava ve topraktaki PCDD/F konsantrasyonları, sıcaklık ve meteorolojik koşullardaki değişikliklerden kaynaklı olacağını düşündürmüştür.



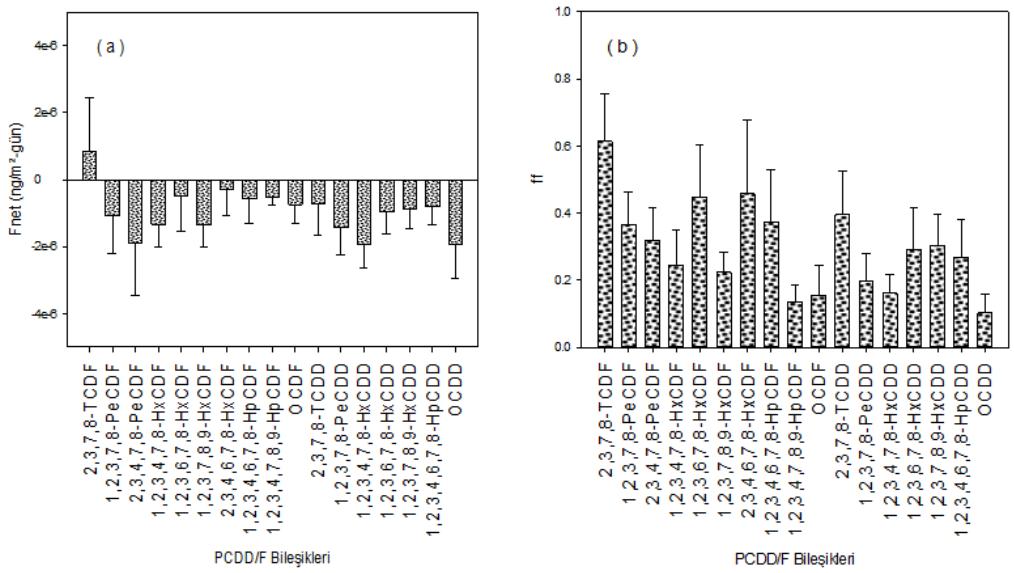
Şekil 4.17. BUTAL Örnekleme Bölgesi'ndeki Hava-Toprak Arakesitindeki PCDD/F'ler a) Fnet b) ff

BUU örnekleme noktasii için PCDD/F'ların ff değerleri yaz ve kış ayları için hesaplanmıştır. Ölçülen PCDD/F bileşiklerine ait ortalama ff ve Fnet değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.8'de sunulmuştur. Düşük klorlu PCDD/F'ler (2,3,7,8 TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,7,8-TCDF) için ortalama ff değerleri yaz aylarında 0,12 ile 0,74 arasında değişirken, kış aylarında 0,10 ile 0,87 arasında salınımı göstermiştir. Bu bulgu, hafif PCDD/F bileşiklerinin dengeye yaklaştığını ve özellikle kış aylarında havadan toprağa birikme eğiliminde olduğunu göstermiştir. Sonuçlar diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Meng ve diğ., 2016; Tian ve diğ., 2016). PAH'lar, PCB'ler gibi diğer YUOB'ler üzerine yapılan çalışmalarda, Bursa ve yakın bölgelerde toprağa çökelme baskın mekanizmadır (Cetin ve diğ., 2017; Eker ve Sengul, 2020; Kaya ve diğ., 2012; Taşdemir ve diğ., 2012; Yolsal ve diğ., 2014; Yurdakul ve diğ., 2019).

Toprak-hava arakesitindeki değişimin yönüne ek olarak, değişim akıları da topraktan uçucu hale gelen veya toprağa biriken PCDD/F'ların miktarı hakkında bilgi vermektedir. Negatif akı değerleri havadan toprağa net birikimi gösterirken, pozitif değerler topraktan havaya net buharlaşmayı göstermiştir. Tüm mevsimler için BUU'de PCDD/F bileşiklerinin hesaplanan Fnet değerleri ve ff değerleri Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Ortalama aylık toplam PCDD/F akısı kışın $-1.13 \times 10^{-5} \pm 3.23 \times 10^{-6}$ ng/m^2-gün (aralık:

-9.89 x 10^{-6} ila -1.50 x 10^{-5} ng/m^2-gün) ve yazın --2.11 x 10^{-5} ± 9.30 x 10^{-6} ng/m^2-gün (aralık: -3.14 x10^{-5} ila 1.33 x10^{-5} ng/m^2-gün) olmuştur. İlkbahar ve sonbahar mevsimleri için bu değerler sırasıyla -1.64 x 10^{-5} ng/m^2-gün (aralık -1.94 x 10^{-5} ila -1.34 x 10^{-5} ng/m^2-gün) ve -1.51 x 10^{-5} ng/m^2-gün (aralık -1.76 x 10^{-5} ila -1.25 x 10^{-5} ng/m^2-gün) olrak değişim göstermiştir.Örnekleme noktasında, PCDD/F'ların net akıları birkaç bileşik dışında tüm mevsimlerde negatif çıkmıştır. Bu durum, örnekleme dönemi boyunca bölgede havadan toprağa net birikimin gerçekleştiğini göstermiştir. PCDD/F'ların Fnet değerleri için benzer bulgular YUOB üzerine yapılan diğer çalışmalarda da Oka ve diğ., (2006) ve Mi ve diğ., (2012) (Lin ve diğ., 2012) rapor edilmiştir.

Şekil 4.8.'de görüldüğü gibi, hemen hemen tüm bileşikler negatif akıya sahiptir (havadan toprağa), ancak 2,3,4,6,7,8-HxCDF türü için akı değeri yaz aylarında pozitiftir (topraktan havaya). Net akı değerleri kış aylarında yaz aylarına göre daha yüksek bulunmuştur. Net akı değerlerindeki farklılıkların kış mevsiminde artan PCDD/F konsantrasyonlarından kaynaklandığı görülmüştür. OCDF'nin havadan toprağa net akısı en yüksek değere yaz mevsiminde ulaşmıştır. Bu durum, yaz aylarında ortam havasındaki yüksek OCDF konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır. Kış döneminde ise, 1,2,3,7,8-PeCDF bileşiğinin en yüksek net akıya sahip olduğu görülmüştür. Net akılardaki mevsimsel farklılıkların, havadaki PCDD/F konsantrasyonları, sıcaklık ve meteorolojik koşullar gibi parametrelerden etkilendiği düşünülmüştür. Bu nedenle, Fnet ile hava sıcaklıkları arasındaki korelasyonlar hesaplanmış ve korelasyonlar istatistiksel olarak anlamlı ($R = 0.60$, $p < 0.5$) bulunmuştur. Bu durum, sıcaklık parametresinin toprak-havak değişiminde güçlü bir rol oynadığını göstermiştir.



Şekil 4.8. BUÜ Bölgesi'ndeki Hava-Toprak Arayüzündeki PCDD/F'ler a) Fnet b) ff

5.SONUÇ

Sunulan çalışmada, Bursa'nın kentsel (BUTAL) ve yarı kentsel (BUU) bölgelerinden alınan toprak örneklerindeki PCDD/F'ların mevsimsel konsantrasyonları, homolog dağılımları ve toprak-hava arakesitindeki değişimleri incelenmiştir. Bu çalışma ile Bursa ilinde toprakta ilk defa PCDD/F konsantrosyonları tespiti ve toprak hava arakesit geçişi arasındaki incelemeler yapılmıştır. Ayrıca, olası PCDD/F kaynakları ve risk değerlendirmeleri de yapılmıştır. Elde edilen bulgular, PCDD/F'lerin çevresel davranışını ve kaynak ilişkilerini anlamada önemli bilgiler sunmaktadır.

Yarı kentsel bölgeden (BUÜ) elde edilen sonuçlarda, yıllık ortalama $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları hava örneklerinde 0,24 ± 0,04 pg/m³, toprak örneklerinde ise 22,93 ± 5,57 pg/g KM olarak belirlenmiştir.. Toprak örneklerindeki baskın konjenerler şu sırayla tanımlanmıştır: OCDD > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD > OCDF > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. $\sum_{17}$ PCDD/F seviyeleri kış aylarında yüksek, yaz aylarında ise düşük seviyede olup OCDD baskın bileşen olarak belirlenmiştir. Bu durum çoğunlukla ısınma faaliyetlerindeki artışla açıklanmaktadır. Gözlemlenen bu değişimlerin meteorolojik etkilerle de ilişkili olduğu düşünülmektedir. Yaz aylarında yoğun güneş radyasyonu ve

yüksek sıcaklıklar fotokimyasal reaksiyonları artırarak kış aylarına göre daha düşük atmosferik PCDD/F konsantrasyonlarına yol açmaktadır.

Meteorolojik parametreler arasındaki değerlendirmeler, sıcaklığın hava-toprak değişiminde belirleyici bir rol oynamadığını göstermiştir. Bununla birlikte, klor sayısı arttıkça bileşiklerin toprakta birikme eğiliminde artış gözlenmiştir. Yapılan PCA analizleri, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 1,2,3,3,6,7,8-HxCDD ve 1,2,3,7,8,9-HxCDD türlerinin baskın olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum, kirletici kaynakların ısınma ve trafik kökenli olduğunu göstermektedir. Belirlenen PCDD/F konsantrasyonlarından hareketle sağlık risk analizleri tüm yaş grupları için yapılmış ve bu değerlerin ihmal edilebilir düzeyde olduğu bulunmuştur.

Kentsel örnekleme noktasında (BUTAL) elde edilen sonuçlarda, yıllık ortalama $\sum_{17}$ PCDD/F konsantrasyonları hava örneklerinde 0,66 ± 0,02 pg/m³, toprak örneklerinde ise 43,66 ± 1,02 pg/g KM olarak belirlenmiştir. Hava ve toprakta da kış mevsiminde diğer mevsimlere göre daha yüksek PCDD/F konsantrasyonları tespit edilmiştir. Bu bulgunun kış mevsiminde ısınma kaynaklı olmasının yanında olumsuz meteorolojik şartların da etkisinin bulunduğu tespit edilmiştir. BUU noktasına benzer şekilde, PCDD/F'ların klor sayısı arttıkça bileşiklerin toprakta birikmesi artmıştır. PCA analizleri sonuçları 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF ve 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD türlerinin baskın olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, temel kirletici kaynakların trafik ve evsel ısınma olduğunu göstermektedir. Ölçülen PCDD/F seviyeleri, incelenen alanın atık yönetimi açısından şu anda önemli bir çevre veya sağlık riski oluşturmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, sonuçlar uzun vadeli çevre güvenliği ve sürdürülebilirliğini sağlamak için sürekli izleme ve takibin önemini vurgulamaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, her iki bölgede de ff değerlerinin 0,5'in oldukça altında ve Fnet değerlerinin negatif olması, PCDD/F'ların net akışının baskın olarak havadan toprağa doğru olduğunu göstermiştir. Hem yaz hem de kış aylarında klor seviyeleri azaldıkça ff değerlerinde bir azalma gözlemlenmiş olup, bu da düşük klorlu konjenerlerin çevresel taşınım dinamiklerine daha duyarlı olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

Abad, E., Martínez, K., Gustems, L., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I., & Rivera, J. (2007). Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). Chemosphere, 67(9), 1709–1714. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.083

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

Alcock, R.E., Gemmill, R., Jones, K.C., 1999. Improvements to the UK PCDD/F and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme. Chemosphere 38, 759–770. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00222-7

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

Baran, A., Mierzwa-Hersztek, M., Urbaniak, M., Gondek, K., Tarnawski, M., Szara, M., Zieliński, M., 2020. An assessment of the concentrations of PCDDs/Fs in contaminated bottom sediments and their sources and ecological risk. J Soils Sediments 20, 2588–2597. https://doi.org/10.1007/s11368-019-02492-3

Bidleman, T. F., & Leone, A. D. (2004). Soil–air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States. Environmental Pollution, 128(1–2), 49–57. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.034

Bogdal, C., Müller, C. E., Buser, A. M., Wang, Z., Scheringer, M., Gerecke, A. C., Schmid, P., Zennegg, M., MacLeod, M., & Hungerbühler, K. (2014). Emissions of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo- p -dioxins, and Polychlorinated Dibenzofurans during 2010 and 2011 in Zurich, Switzerland. Environmental Science & Technology, 48(1), 482–490. https://doi.org/10.1021/es4044352

Cai, M., Hong, Q., Sun, J., Sundqvist, K., Wiberg, K., Chen, K., Wang, Y., Qiu, C., Huang, S., 2016. Concentrations, distribution and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in coastal sediments from Xiamen, China. Mar Chem 185, 74–81. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.05.008

Canadian Council of Ministers of the Environment. (2002). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health. Dioxins and Furans.

Cao, R., Zhang, H., Zhao, L., Zhang, Y., Geng, N., Teng, M., Zou, L., Gao, Y., Ni, Y., Fu, Q., & Chen, J. (2018). Hazy Weather-Induced Variation in Environmental Behavior of PCDD/Fs and PBDEs in Winter Atmosphere of A North China Megacity. Environmental Science & Technology, 52(15), 8173–8182. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02148

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

Cetin, B., Yurdakul, S., Keles, M., Celik, I., Ozturk, F., Dogan, C., 2017. Atmospheric concentrations, distributions and air-soil exchange tendencies of PAHs and PCBs in a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey. Chemosphere 183, 69–79. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.103

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, Y.-M., Fan, W.-P., Dai, W.-C., Hsi, H.-C., Wu, C.-H., & Chen, C.-H. (2011). Characteristics of PCDD/F content in fly ash discharged from municipal solid waste incinerators. Journal of Hazardous Materials, 192(2), 521–529. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.055

Chen, C.-C., Wu, K.-Y., & Chang-Chien, G.-P. (2012). Point source identification using a simple permutation test: a case study of elevated PCDD/F levels in ambient air and soil and their relation to the distance to a local municipal solid waste incinerator. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 26(2), 225–233. https://doi.org/10.1007/s00477-011-0492-6

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

Colombo, A., Benfenati, E., Bugatti, S. G., Celeste, G., Lodi, M., Rotella, G., Senese, V., & Fanelli, R. (2011). Concentrations of PCDD/PCDF in soil close to a secondary aluminum smelter. Chemosphere, 85(11), 1719–1724. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.018

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

Correa, O., Rifai, H., Raun, L., Suarez, M., & Koenig, L. (2004). Concentrations and vapor–particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX. Atmospheric Environment, 38(39), 6687–6699. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.005

Cousins, I. T., & Jones, K. C. (1998). Air–soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK. Environmental Pollution, 102(1), 105–118. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00069-4

Cousins, I. T., Beck, A. J., & Jones, K. C. (1999). A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air–soil interface. Science of The Total Environment, 228(1), 5–24. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00015-7

Cousins, I.T., Jones, K.C., 1998. Air–soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK. Environmental Pollution 102, 105–118. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00069-4

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

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

Mackay, M. (1991). Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach. Lewis, Boca Raton. Lewis Publ.

Dalla Valle, M., Marcomini, A., Sfriso, A., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2003. Estimation of PCDD/F distribution and fluxes in the Venice Lagoon, Italy: combining measurement and modelling approaches. Chemosphere 51, 603–616. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00048-1

de Assunção, J. V., Pesquero, C. R., Bruns, R. E., & Carvalho, L. R. F. (2005). Dioxins and furans in the atmosphere of São Paulo City, Brazil. Chemosphere, 58(10), 1391–1398. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.003

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

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

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

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

Dopico, M., Gómez, A., 2015. Review of the current state and main sources of dioxins around the world. J Air Waste Manage Assoc 65, 1033–1049. https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1058869

Dziubanek, G., Marchwińska-Wyrwał, E., Ćwieląg-Drabek, M., Spychała, A., Rusin, M., Piekut, A., & Hajok, I. (2017). Preliminary study of possible relationships between exposure to PCDD/Fs and dl-PCBs in ambient air and the length of life of people. Science of The Total Environment, 598, 129–134. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.289

Eker Sanli, G., Erkul, S. N., & Tasdemir, Y. (2023). Spatio-Temporal Variations, Fugacity Fractions and Air-Soil Exchanges of PCBs in Industrial, Urban and Semi-Rural Sites. Polycyclic Aromatic Compounds, 1–18. https://doi.org/10.1080/10406638.2023.2185267

Eker, G., Sengul, B., 2020. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Industrial Soil with Solar and UV Light. Polycycl Aromat Compd 40, 1238–1250. https://doi.org/10.1080/10406638.2018.1539018

Ercan, Ö., & Dinçer, F. (2016). Atmospheric concentrations of PCDD/Fs, PAHs, and metals in the vicinity of a cement plant in Istanbul. Air Quality, Atmosphere & Health, 9(2), 159–172. https://doi.org/10.1007/s11869-015-0314-y

Floret, N., Lucot, E., Badot, P.-M., Mauny, F., Viel, J.-F., 2007. A municipal solid waste incinerator as the single dominant point source of PCDD/Fs in an area of increased non-Hodgkin's lymphoma incidence. Chemosphere 68, 1419–1426. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.024

Francisco, A. P., Nardocci, A. C., Tominaga, M. Y., da Silva, C. R., & de Assunção, J. V. (2017). Spatial and seasonal trends of polychlorinated dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in air using passive and active samplers and inhalation risk

assessment. *Atmospheric Pollution Research*, *8*(5), 979–987. https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.03.007

Gao, L., Zhang, Q., Liu, L., Li, C., & Wang, Y. (2014a). Spatial and seasonal distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polychlorinated biphenyls around a municipal solid waste incinerator, determined using polyurethane foam passive air samplers. Chemosphere, 114, 317–326. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.100

Gao, L., Zhang, Q., Liu, L., Li, C., & Wang, Y. (2014b). Spatial and seasonal distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polychlorinated biphenyls around a municipal solid waste incinerator, determined using polyurethane foam passive air samplers. Chemosphere, 114, 317–326. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.100

García-Pérez, J., Fernández de Larrea-Baz, N., Lope, V., Molina, A.J., O'Callaghan-Gordo, C., Alonso, M.H., Rodríguez-Suárez, M.M., Mirón-Pozo, B., Alguacil, J., Gómez-Acebo, I., Ascunce, N., Vanaclocha-Espi, M., Amiano, P., Chirlaque, M.D., Simó, V., Jiménez-Moleón, J.J., Tardón, A., Moreno, V., Castaño-Vinyals, G., Martín, V., Aragonés, N., Pérez-Gómez, B., Kogevinas, M., Pollán, M., 2020. Residential proximity to industrial pollution sources and colorectal cancer risk: A multicase-control study (MCC-Spain). Environ Int 144, 106055. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106055

Gevao, B., Martinez-Guijarro, K., Kurt-Karakus, P.B., Sukhn, C., Weber, R., Krishnan, D., Rajagopalan, S., Birgul, A., Alshemmari, H., Hajeyah, M., Bahloul, M., Orif, M.I., 2022. Spatial variability in the ambient concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans across the Middle East. Atmos Pollut Res 13, 101613. https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101613

González, N., Domingo, J.L., 2021. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in food and human dietary intake: An update of the scientific literature. Food and Chemical Toxicology 157, 112585. https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112585

Gul, Nida, Khan, B., Khan, H., Muhammad, S., Ahmad, I., Gul, Nayab, 2021. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in municipal waste dumping site, incinerator and brick kiln residues: evaluation for potential risk assessment. Arabian Journal of Geosciences 14, 741. https://doi.org/10.1007/s12517-021-07108-0

Gunes, G., & Saral, A. (2014). Seasonal variation of PCDD/Fs in the metropolis of Istanbul, Turkey. Environmental Science and Pollution Research, 21(14), 8718–8729. https://doi.org/10.1007/s11356-014-2798-7

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

Gülegen, B.(2025).*Poliklorlu Dibenzo-P-Dioksinler ve Poliklorlu Dibenzo-Furanların Atmosferik Konsantrasyonları ve Partikül-Gaz Dağılımlarının Araştırılması.*, (Yüksek lisans tezi), Bursa Uludag Universitesi, Bursa.

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

Hale, M. D., Hileman, F. D., Mazer, Thomas., Shell, T. L., Noble, R. W., & Brooks, J. J. (1985). Mathematical modeling of temperature programmed capillary gas chromatographic retention indexes for polychlorinated dibenzofurans. Analytical Chemistry, 57(3), 640–648. https://doi.org/10.1021/ac00280a017

Han, Y., Liu, W., Hansen, H. Chr. B., Chen, X., Liao, X., Li, H., Wang, M., & Yan, N. (2016). Influence of long-range atmospheric transportation (LRAT) on mono-to octa-chlorinated PCDD/Fs levels and distributions in soil around Qinghai Lake, China. Chemosphere, 156, 143–149. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.110

Hang, M. T. H., Xuyen, N. T., Hung, N. X., Thuy, L. M., Anh, N. P., Minh, T. B., & Nam, V. D. (2025). Method development for the simultaneous determination of 2378-substituted PCDD/Fs and non-2378-substituted TCDD in ash sample. *Vietnam Journal of Chemistry*, *63*(2), 276–284. https://doi.org/10.1002/vjch.202400114

Hao, Y., Li, Y., Wang, T., Hu, Y., Sun, H., Matsiko, J., Zheng, S., Wang, P., Zhang, Q., 2018. Distribution, seasonal variation and inhalation risks of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of Beijing, China. Environ Geochem Health 40, 1907–1918. https://doi.org/10.1007/s10653-017-9961-2

Harner, T., Bidleman, T.F., Jantunen, L.M.M., Mackay, D., 2001. Soil—air exchange model of persistent pesticides in the United States cotton belt. Environ Toxicol Chem 20, 1612–1621. https://doi.org/10.1002/etc.5620200728

Harner, T., Green, N. J. L., & Jones, K. C. (2000). Measurements of Octanol−Air Partition Coefficients for PCDD/Fs: A Tool in Assessing Air−Soil Equilibrium Status. Environmental Science & Technology, 34(15), 3109–3114. https://doi.org/10.1021/es000970m

Haro-García, L., Villa-Ibarra, M., de Jesús Chaín-Castro, T., Lastra-Rodríguez, Á., Juárez-Pérez, C. A., Aguilar-Madrid, G., Sánchez-Escalante, V. C., & Brito-Zurita, O. R. (2012). Are Mexican Agricultural Farmlands PCDD/F Soil Reservoirs? Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 88(6), 813–815. https://doi.org/10.1007/s00128-012-0526-x

Hassanin, A., Lee, R. G. M., Steinnes, E., & Jones, K. C. (2005). PCDD/Fs in Norwegian and U.K. Soils: Implications for Sources and Environmental Cycling. Environmental Science & Technology, 39(13), 4784–4792. https://doi.org/10.1021/es0505189

Hernández, C.S., Pardo, O., Corpas-Burgos, F., Fernández, S.F., López, A., Coscollà, C., Vento, M., Yusà, V., 2020. Biomonitoring of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) in human milk: Exposure and risk assessment for lactating mothers and breastfed children from Spain. Science of The Total Environment 744, 140710. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140710

Hippelein, M., & McLachlan, M. S. (1998). Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical−Chemical Properties. Environmental Science & Technology, 32(2), 310–316. https://doi.org/10.1021/es9705699

Hsu, Y.-C., Que, D.E., Gou, Y.-Y., Tsou, T.-C., Liu, C.-K., Wang, Y.-L., Hou, W.-C., Lin, Y.-H., Liu, W.-Y., Chao, H.-R., Lee, W.-J., 2018. National surveillance of 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans in soil in Taiwan. Chemosphere 203, 239–252. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.191

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

Jang, E., Jeong, T., Yoon, N., Jeong, S., 2020. Source apportionment of airborne PCDD/F at industrial and urban sites in Busan, South Korea. Chemosphere 239, 124717. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124717

Jiang, P., Zhong, X., Li, L., 2020. On-road vehicle emission inventory and its spatio-temporal variations in North China Plain. Environmental Pollution 267, 115639. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115639

Kakimoto, H., Oka, H., Harada, Y., Ushijima, S., Toriba, A., Kizu, R., & Hayakawa, K. (2004). Comparison of Compositions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in Air and Soil Samples Collected in Ishikawa. Journal of Health Science, 50(1), 58–65.

Karaca, G., & Tasdemir, Y. (2013). Effects of Temperature and Photocatalysts on Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Automotive Industry Sludge. Polycyclic Aromatic Compounds, 33(4), 380–395. https://doi.org/10.1080/10406638.2013.782880

Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altiok, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabasi, M., 2012. Spatial and temporal variation and air–soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. Atmos Pollut Res 3, 435–449. https://doi.org/10.5094/APR.2012.050

Kim, H.-J., Jeon, J.-W., Hwang, S.-M., Chu, K.-I., Cha, Y.-H., Kwak, Y.-D., Kim, Y.-H., Choi, S.-D., Aslam, M., Kim, C.-G., 2021. Long-term nationwide assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls ambient air concentrations for ten years in South Korea. Chemosphere 263, 127903. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127903

Kim, M., Li, L. Y., & Grace, J. R. (2016). Predictability of physicochemical properties of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) based on single-molecular descriptor models. Environmental Pollution, 213, 99–111. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.007

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 (Basel) 11, 759. https://doi.org/10.3390/atmos11070759

Kobližková, M., RŮžičková, P., Čupr, P., Komprda, J., Holoubek, I., & Klánová, J. (2009). Soil Burdens of Persistent Organic Pollutants: Their Levels, Fate, and Risks. Part IV. Quantification of Volatilization Fluxes of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls from Contaminated Soil Surfaces. Environmental Science & Technology, 43(10), 3588–3595. https://doi.org/10.1021/es9003944

Kouimtzis, T., Samara, C., Voutsa, D., Balafoutis, C., & Müller, L. (2002). PCDD/Fs and PCBs in airborne particulate matter of the greater Thessaloniki area, N. Greece. Chemosphere, 47(2), 193–205. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00291-0

König, J., Theisen, J., Günther, W. J., Liebl, K. H., & Büchen, M. (1993). Ambient air levels of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo(p)dioxins at different sites in Hessen. Chemosphere, 26(5), 851–861. https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90360-H

Kulkarni, P. S., Crespo, J. G., & Afonso, C. A. M. (2008). Dioxins sources and current remediation technologies — A review. Environment International, 34(1), 139–153. https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.07.009

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

Li, H., Yu, L., Sheng, G., Fu, J., Peng, P., 2007. Severe PCDD/F and PBDD/F Pollution in Air around an Electronic Waste Dismantling Area in China. Environ Sci Technol 41, 5641–5646. https://doi.org/10.1021/es0702925

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

Li, L., Wang, Q., Qiu, X., Dong, Y., Jia, S., & Hu, J. (2014). Field determination and QSPR prediction of equilibrium-status soil/vegetation partition coefficient of PCDD/Fs. Journal of Hazardous Materials, 276, 278–286. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.036

Li, W., Li, C., Chen, Z., Ding, N., Cai, Z., 2014. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in mountainous and park soils in Beijing, China. Int J Environ Anal Chem 94, 691–711. https://doi.org/10.1080/03067319.2014.891106

Li, X., Li, Y., Zhang, Q., Wang, P., Yang, H., Jiang, G., Wei, F., 2011. Evaluation of atmospheric sources of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs around a steel industrial complex in northeast China using passive air samplers. Chemosphere 84, 957–963. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.004

Li, X., Yan, M., Chen, T., Lu, S., Yan, J., Cen, K., 2010. Levels of PCDD/Fs in soil in the vicinity of a medical waste incinerator in China: The temporal variation during 2007–2009. J Hazard Mater 179, 783–789. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.072

Li, Y., Jiang, G., Wang, Y., Cai, Z., & Zhang, Q. (2008). Concentrations, profiles and gas–particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China. Atmospheric Environment, 42(9), 2037–2047. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.005

Lin, L.-F., Chang, K.-L., Liao, W.-T., Lai, Y.-C., Lee, Y.-Y., Wang, L.-C., Chang-Chien, G.-P., 2012. Atmospheric Concentrations and Dry Deposition of Polybrominated Diphenyl Ethers in Southern Taiwan. Aerosol Air Qual Res 12, 1135–1145. https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.09.0252

Lin, T., Li, J., Xu, Y., Liu, X., Luo, C., Cheng, H., Chen, Y., & Zhang, G. (2012). Organochlorine pesticides in seawater and the surrounding atmosphere of the marginal seas of China: Spatial distribution, sources and air–water exchange. Science of The Total Environment, 435–436, 244–252. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.028

Lin, W.-Y., Wu, Y.-L., Tu, L.-K., Wang, L.-C., & Lu, X. (2010). The Emission and Distribution of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerators and Coal-fired Power Plant. Aerosol and Air Quality Research, 10(6), 519–532. https://doi.org/10.4209/aaqr.2010.03.0017

Liu, C., Wei, B. K., Bao, J. S., Wang, Y., Hu, J. C., Tang, Y. E., Chen, T., & Jin, J. (2020). Polychlorinated biphenyls in the soil–crop–atmosphere system in e-waste dismantling

areas in Taizhou: Concentrations, congener profiles, uptake, and translocation. Environmental Pollution, 257, 113622. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113622

Liu, H., Lu, S., Buekens, A. G., Chen, T., Li, X., Yan, J., Ma, X.-J., & Cen, K. (2012). Baseline soil levels of PCDD/Fs established prior to the construction of municipal solid waste incinerators in China. Chemosphere, 86(3), 300–307. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.033

Liu, M., Li, H., Song, A., Peng, P., Liu, H., Hu, J., Sheng, G., Ying, G., 2023. Polybrominated dibenzo-p-dioxins/furans and their chlorinated analogues in sediments from a historical hotspot for both brominated flame retardants and organochlorine pesticides. Environmental Pollution 316, 120489. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120489

Lohmann, R., Harner, T., Thomas, G. O., & Jones, K. C. (2000). A Comparative Study of the Gas-Particle Partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs. Environmental Science & Technology, 34(23), 4943–4951. https://doi.org/10.1021/es9913232

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

Mackay, D. 1991. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach. Lewis, Boca Raton. Lewis Publ, Chelsea.

Mai TA, 2006. Sources and fate of PCDDs and PCDFs in rural and urban ecosystems and food chains in southern Vietnam. . Ecole PolyTechnique Federale De Lausanne.

Meng, B., Ma, W.-L., Liu, L.-Y., Zhu, N.-Z., Song, W.-W., Lo, C. Y., Li, J., Kannan, K., & Li, Y.-F. (2016). PCDD/Fs in soil and air and their possible sources in the vicinity of municipal solid waste incinerators in northeastern China. Atmospheric Pollution Research, 7(2), 355–362. https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.014

Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F., & Turrio-Baldassarri, L. (2007). Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. Chemosphere, 69(3), 422–434. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.078

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 Air Qual Res 12, 1016–1029. https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.07.0172

Min, Y., Lee, M., Kim, D., & Heo, J. (2013). Annual and seasonal variations in atmospheric PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs levels in satellite cities of Seoul, Korea during 2003–2009. Atmospheric Environment, 77, 222–230. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.037

Mininni, G., Sbrilli, A., Guerriero, E., Rotatori, M., 2004. Dioxins and furans formation in pilot incineration tests of sewage sludge spiked with organic chlorine. Chemosphere 54, 1337–1350. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00252-2

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

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

Nguyen Xuan, H., Phan Dinh, Q., Nguyen Thi, X., Mai Thi Hong, H., Nguyen Phuc, A., Le Van, N., Bui Quang, M., Nguyen Quang, T., Chu Dinh, B., Nguyen Tien, D., Anh Le Hoang, T., & Vu Duc, N. (2025). Occurrence and Contamination Levels of Polychlorinated Dibenzo- *P* -Dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) in Soil and Sediment in the Vicinity of Recycled Metal Casting Villages: A Case Study in Vietnam. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, *34*(6), 1134–1159. https://doi.org/10.1080/15320383.2024.2407643

Nhung, N., Nguyen, X.-T., Long, V., Wei, Y., Fujita, T., 2022. A Review of Soil Contaminated with Dioxins and Biodegradation Technologies: Current Status and Future Prospects. Toxics 10, 278. https://doi.org/10.3390/toxics10060278

Nie, Z., Die, Q., Yang, Y., Tang, Z., Wang, Q., & Huang, Q. (2014). Concentrations, atmospheric partitioning, and air–water/soil surface exchange of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran along the upper reaches of the Haihe River basin, North China. Environmental Science and Pollution Research, 21(13), 7863–7875. https://doi.org/10.1007/s11356-014-2733-y

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

Oehme, M., Müller, M.D., 1995. Levels and congener patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in solid residues from wood-fired boilers. Influence of combustion conditions and fuel type. Chemosphere 30, 1527–1539. https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00046-B

Ogura, I., Masunaga, S., & Nakanishi, J. (2003). Analysis of atmospheric behavior of PCDDs/PCDFs by a one-compartment box model. Chemosphere, 53(4), 399–412. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00012-2

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, 300–307. https://doi.org/10.1248/jhs.52.300

Patinha, C., Armienta, A., Argyraki, A., Durães, N., 2018. Inorganic Pollutants in Soils, in: Soil Pollution. Elsevier, pp. 127–159. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849873-6.00006-6

Pongpiachan, S., Tipmanee, D., Deelaman, W., Muprasit, J., Feldens, P., Schwarzer, K., 2013. Risk assessment of the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal areas of Thailand affected by the 2004 tsunami. Mar Pollut Bull 76, 370–378. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.07.052

Rajan, S., Rex, K. R., Pasupuleti, M., Muñoz-Arnanz, J., Jiménez, B., & Chakraborty, P. (2021). Soil concentrations, compositional profiles, sources and bioavailability of polychlorinated dibenzo dioxins/furans, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in open municipal dumpsites of Chennai city, India. Waste Management, 131, 331–340. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.06.015

Raun, L.H., Correa, O., Rifai, H., Suarez, M., Koenig, L., 2005. Statistical investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Houston, Texas. Chemosphere 60, 973–989. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.057

Rey, M.D., Font, R., Aracil, I., 2014. PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles operated under highway conditions and a diesel-engine based power generator. J Hazard Mater 278, 116–123. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.101

Riaz, R., Malik, R. N., & de Wit, C. A. (2021). Soil-air partitioning of semivolatile organic compounds in the Lesser Himalaya region: Influence of soil organic matter, atmospheric transport processes and secondary emissions. Environmental Pollution, 291, 118006. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118006

Rordorf, B. F. (1989). Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapor pressure correlation method. Chemosphere, 18(1–6), 783–788. https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90196-3

Rovira, J., Nadal, M., Schuhmacher, M., & Domingo, J. L. (2018). Concentrations of trace elements and PCDD/Fs around a municipal solid waste incinerator in Girona (Catalonia, Spain). Human health risks for the population living in the neighborhood. Science of The Total Environment, 630, 34–45. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.175

RůŽičková, P., Klánová, J., Čupr, P., Lammel, G., & Holoubek, I. (2008). An Assessment of Air−Soil Exchange of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides Across Central and Southern Europe. Environmental Science & Technology, 42(1), 179–185. https://doi.org/10.1021/es071406f

Ryan, J. V., Gullett, B.K., 2000. On-Road Emission Sampling of a Heavy-Duty Diesel Vehicle for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. Environ Sci Technol 34, 4483–4489. https://doi.org/10.1021/es991236

Schuhmacher, M., Bocio, A., Agramunt, M. C., Domingo, J. L., & de Kok, H. A. M. (2002). PCDD/F and metal concentrations in soil and herbage samples collected in the vicinity of a cement plant. Chemosphere, 48(2), 209–217. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00042-5

Sedlbauer, J., Jakubu, P., 2008. Application of Group Additivity Approach to Polar and Polyfunctional Aqueous Solutes. Ind Eng Chem Res 47, 5048–5062. https://doi.org/10.1021/ie071249t

Shen, H., Tao, S., Wang, R., Wang, B., Shen, G., Li, W., Su, S., Huang, Y., Wang, X., & Liu, W. (2011). Global time trends in PAH emissions from motor vehicles. Atmospheric Environment, 45(12), 2067–2073. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.054

Shi, W., Liu, Q., Cao, J., Dong, J., Wang, Z., & Xu, M. (2023). Analysis of the multi-media environmental behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within Haizhou Bay using a fugacity model. Marine Pollution Bulletin, 187, 114603. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114603

Sohail, M., Musstjab Akber Shah Eqani, S.A., Ilyas, S., Bokhari, H., Ali, N., Podgorski, J.E., Muhammad, S., Adelman, D., Lohmann, R., 2023. Gaseous and soil OCPs and PCBs along the Indus River, Pakistan: spatial patterns and air–soil gradients. Environ Sci Process Impacts 25, 531–541. https://doi.org/10.1039/D2EM00363E

Son, J.-I., Lee, S.-J., Park, S.-I., Kwon, E.-H., Namkung, H., Kang, J.-G., Lee, W., 2022. Emission Characteristics of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins/Dibenzofurans

(PCDD/DFs) in Commercial Bio-SRF and SRF Incineration Plants. Energies (Basel) 15, 2787. https://doi.org/10.3390/en15082787

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

Sun, J., Hu, J., Zhu, G., Zhang, D., Zhu, Y., Chen, Z., Li, J., Zhang, H., Tang, J., Nie, J., Zhang, S., 2017. PCDD/Fs distribution characteristics and health risk assessment in fly ash discharged from MSWIs in China. Ecotoxicol Environ Saf 139, 83–88. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.015

Syed, J. H., Malik, R. N., Liu, D., Xu, Y., Wang, Y., Li, J., Zhang, G., & Jones, K. C. (2013). Organochlorine pesticides in air and soil and estimated air–soil exchange in Punjab, Pakistan. Science of The Total Environment, 444, 491–497. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.018

Tasdemir, Y., Salihoglu, G., Salihoglu, N. K., & Birgül, A. (2012). Air–soil exchange of PCBs: Seasonal variations in levels and fluxes with influence of equilibrium conditions. Environmental Pollution, 169, 90–97. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.022

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 Qual Atmos Health 16, 2115–2132. https://doi.org/10.1007/s11869-023-01394-1

Thuong, N. Van, Nam, V. D., Hue, N. T. M., Son, L. K., Thuy, N. Van, Tung, H. D., Tuan, N. A., Minh, T. B., Huy, D. Q., & Minh, N. H. (2014). The Emission of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Steel and Cement-Kiln Plants in Vietnam. Aerosol and Air Quality Research, 14(4), 1189–1198. https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.03.0099

Tian, B., Huang, J., Wang, B., Deng, S., Yu, G., 2012. Emission characterization of unintentionally produced persistent organic pollutants from iron ore sintering process in China. Chemosphere 89, 409–415. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.069

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

Tian, Y., Nie, Z., He, J., Die, Q., Fang, Y., Liu, F., Yang, Y., Gao, X., Huang, Q., 2016. Seasonal variations in concentrations, distributions, and air–soil exchange fluxes of dioxin-like polychlorinated biphenyls in Shanghai, China. Environmental Science and Pollution Research 23, 3376–3384. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5581-5

UNEP. 2017a. The 16 New POPs: An introduction to the Chemicals Added to the Stockholm Convention as Persistent Organic Pollutants by the Conference of the Parties. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). Geneva: United Nations Environment. (n.d.).

Urbaniak, M., Skowron, A., Zieliński, M., Zalewski, M., 2012. Hydrological and environmental conditions as key drivers for spatial and seasonal changes in PCDD/PCDF concentrations, transport and deposition along urban cascade reservoirs. Chemosphere 88, 1358–1367. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.040

US Department of Health & Human Services . (1999).

USEPA, 2012. Mid Atlantic Risk Assessment, Regional Screening Level (RSL) Summary Table. Office of Research and Development, Washington, DC.

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

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

Vives, I., Müller, A., Umlauf, G., Christoph, E.H., Mariani, G., Skejo, H., Cenci, R.M., Sena, F., Beone, G.M., 2008. Levels of PCDD/Fs and trace elements in superficial soils of Pavia Province (Italy). Environ Int 34, 994–1000. https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.03.003

Vu, T.S., Nishijo, M., Nishino, Y., Vu, C.T., Nguyen, V.C., Pham, T.T., Do, N.A., Vu, N.H., Le, D.C., Dao, V.N., Dinh, V.H., Pham, N.T., Do, D.T., 2023. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in blood samples from historically herbicide-sprayed areas and rural and industrialized unsprayed areas in Vietnam. Chemosphere 326, 138331. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138331

Walters, W.W., Karod, M., Willcocks, E., Baek, B.H., Blum, D.E., Hastings, M.G., 2022. Quantifying the importance of vehicle ammonia emissions in an urban area of northeastern USA utilizing nitrogen isotopes. Atmos Chem Phys 22, 13431–13448. https://doi.org/10.5194/acp-22-13431-2022

Wan, R., Wu, J., Guo, J., Qu, J., Li, L., Tang, L., 2023. Baseline Soil Dioxin Levels from Sites Where Municipal Solid Waste Incineration Construction Is Planned throughout China: Characteristics, Sources and Risk Assessment. Sustainability 15, 9310. https://doi.org/10.3390/su15129310

Wang, Y., Zhang, Q., Lv, J., Li, A., Liu, H., Li, G., & Jiang, G. (2007). Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. Chemosphere, 68(9), 1683–1691. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.060

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

Wikoff, D., Fitzgerald, L., & Birnbaum, L. (2012). Persistent Organic Pollutants: An Overview. In Dioxins and Health (pp. 1–35). Wiley. https://doi.org/10.1002/9781118184141.ch1

Wu, D., Liu, H., Wang, Z., Zhang, J., Zhan, C., Liu, S., Liu, T., Zheng, J., Yao, R., & Cao, J. (2020). Atmospheric Concentrations and Air–Soil Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Typical Urban–Rural Fringe of Wuhan–Ezhou Region, Central China. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 104(1), 96–106. https://doi.org/10.1007/s00128-019-02743-6

Wu, J., 2020. Soil-Air Partition Coefficients of Persistent Organic Pollutants Decline from Climate Warming: a Case Study in Yantai County, Shandong Province, China. Water Air Soil Pollut 231, 371. https://doi.org/10.1007/s11270-020-04718-4

Wu, S., Zhou, J., Pan, Y., Zhang, J., Zhang, L., Ohtsuka, N., Motegi, M., Yonemochi, S., Oh, K., Hosono, S., Qian, G., 2016. Dioxin distribution characteristics and health risk assessment in different size particles of fly ash from MSWIs in China. Waste Management 50, 113–120. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.038

Wunderli, S., Zennegg, M., Doležal, I. S., Gujer, E., Moser, U., Wolfensberger, M., Hasler, P., Noger, D., Studer, C., & Karlaganis, G. (2000). Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in solid residues from wood combustion by HRGC/HRMS. *Chemosphere*, *40*(6), 641–649. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00332-X

Yan, J.H., Xu, M.X., Lu, S.Y., Li, X.D., Chen, T., Ni, M.J., Dai, H.F., Cen, K.F., 2008. PCDD/F concentrations of agricultural soil in the vicinity of fluidized bed incinerators of co-firing MSW with coal in Hangzhou, China. J Hazard Mater 151, 522–530. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.018

Yasuhara, A., Katami, T., Okuda, T., Ohno, N., & Shibamoto, T. (2001). Formation of Dioxins during the Combustion of Newspapers in the Presence of Sodium Chloride and Poly(vinyl chloride). Environmental Science & Technology, 35(7), 1373–1378. https://doi.org/10.1021/es001210e

Ying, Y., Ma, Y., Li, X., Lin, X., 2021. Emission and migration of PCDD/Fs and major air pollutants from co-processing of sewage sludge in brick kiln. Chemosphere 265, 129120. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129120

Yolsal, D., Salihoglu, G., Tasdemir, Y., 2014. Air–soil exchange of PCBs: levels and temporal variations at two sites in Turkey. Environmental Science and Pollution Research 21, 3920–3935. https://doi.org/10.1007/s11356-013-2353-y

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

Yurdakul, S., Çelik, I., Çelen, M., Öztürk, F., Cetin, B., 2019. Levels, temporal/spatial variations and sources of PAHs and PCBs in soil of a highly industrialized area. Atmos Pollut Res 10, 1227–1238. https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.02.006

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

Zhang, S., Peng, P., Huang, W., Li, X., & Zhang, G. (2009). PCDD/PCDF pollution in soils and sediments from the Pearl River Delta of China. Chemosphere, 75(9), 1186–1195. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.032

Zhang, T., Huang, Y.-R., Chen, S.-J., Liu, A.-M., Xu, P.-J., Li, N., Qi, L., Ren, Y., Zhou, Z.-G., Mai, B.-X., 2012. PCDD/Fs, PBDD/Fs, and PBDEs in the air of an e-waste recycling area (Taizhou) in China: current levels, composition profiles, and potential cancer risks. Journal of Environmental Monitoring 14, 3156. https://doi.org/10.1039/c2em30648d

Zhang, X., Zhu, Q.-Q., Dong, S.-J., Zhang, H.-X., Wang, X.-K., Wang, M., Gao, L.-R., & Zheng, M.-H. (2015). Particle Size Distributions of PCDD/Fs and PBDD/Fs in Ambient Air in a Suburban Area in Beijing, China. Aerosol and Air Quality Research, 15(5), 1933–1943. https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.06.0421

Zhong, R., Wang, C., Zhang, Z., Liu, Q., Cai, Z., 2020. PCDD/F levels and phase distributions in a full-scale municipal solid waste incinerator with co-incinerating

sewage sludge. Waste Management 106, 110–119. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.020

Zhou, T., Bo, X., Qu, J., Wang, L., Zhou, J., & Li, S. (2019). Characteristics of PCDD/Fs and metals in surface soil around an iron and steel plant in North China Plain. Chemosphere, 216, 413–418. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.024

Zhou, Y., Sun, J., Wang, L., Zhu, G., Li, M., Liu, J., Li, Z., Gong, H., Wu, C., & Yin, G. (2021). Multiple classes of chemical contaminants in soil from an e-waste disposal site in China: Occurrence and spatial distribution. Science of The Total Environment, 752, 141924. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141924