



Removal PCBs in soil using of H₂O₂ during UVA applications

Büşra Tandoğan^{ID}, Gizem Eker Şanlı*^{ID}

Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Bursa Uludag University, 16059, Nilüfer, Bursa, Turkey

Highlights:

- Removal of PCBs by exposure to UVA radiation
- Cancer risk analysis of PCBs
- Toxicity studies in soils exposed to PCBs

Keywords:

- Soil
- PCB
- Temperature
- Toxicity
- UVA

Article Info:

Received: 24.07.2019

Accepted: 18.10.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.596319

Correspondence:

Author: Gizem Eker Şanlı
e-mail: geker@uludag.edu.tr
phone: +90 224 294 2116

Graphical/Tabular Abstract

The aim of the study was the removal of PCBs in soil samples taken from the industrial zone in Bursa during UVA applications with/without H₂O₂. Experimental studies were carried out in the specially designed apparatus and PCB removal experiments were performed at two different temperatures (18°C and 30°C) and removed PCB homologous groups and Dutch 7 PCB species were determined.

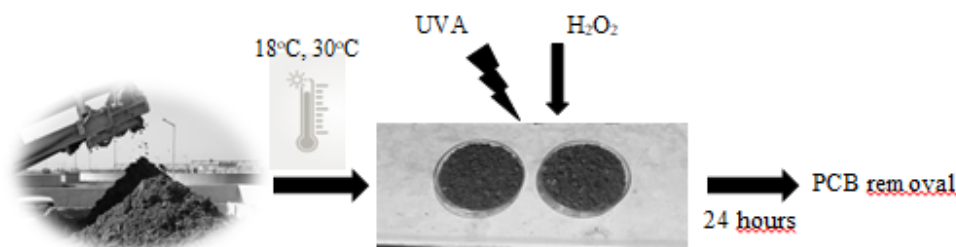


Figure A. PCB removal applications

Purpose: Determination of the removal efficiencies of PCBs during UVA-H₂O₂ applications was aimed in this study. The cancer risk exposure of the people exposed to these pollutants was also investigated and it was aimed to determine whether it poses a health risk.

Theory and Methods:

Temperature, pH measurement, solid matter and total organic carbon values were determined in the collected soil samples. Soil samples laid out in a petri dish were exposed to UVA radiation and samples removed from the apparatus were pre-treated for PCB analysis. Samples were processed on an orbital shaker, ultrasonic bath, rotary evaporator and fraction column and then subjected to PCB analysis in GC-ECD.

Results:

Due to their permanent properties, PCBs can accumulate in the soil of industrial zone and it threaten human health with mutagenic/carcinogenic effects. For this reason, PCBs should be monitored in different environments such as air, water, soil and removal studies should be done. In the present study, at 18°C, the highest Σ₈₂ PCBs removal efficiency was calculated as 83% during UVA applications without using H₂O₂, and the highest efficiency during UVA-H₂O₂ applications was calculated as 82% when using H₂O₂ as 10% of the soil dry weight. During UVA application, at 30°C, Σ₈₂ PCBs removal efficiencies were increased by adding 1% and 10% H₂O₂ additives, the most effective dose was determined as 10% H₂O₂ and 95% Σ₈₂ PCB removal efficiency was obtained with this dose. Health risk analysis and toxicity studies were also conducted for soil sample. In this context, the exposure to cancer risk as a result of eating, swallowing and breathing in the raw soil taken from the industrial zone was determined as 1.27E-08.

Conclusion:

That the use of H₂O₂ at both temperatures contributed more to the removal of high chlorine PCB species and 10% H₂O₂ was the most effective dose to removal of PCBs during UVA applications. As a result of health risk analysis and toxicity studies, it was concluded that the cancer risk of exposure to PCBs is R<10⁻⁶, and that the cancer risk in the soil taken from the relevant region in Bursa is in the “very low risk” category and does not constitute a health risk for the people.



UVA uygulamalarıyla topraktaki PCB'lerin gideriminde H₂O₂ kullanımı

Büşra Tandoğan^{ID}, Gizem Eker Şanlı*^{ID}

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059 Nilüfer Bursa, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Tasarlanan düzenekte UV ışınlarıyla topraktaki PCB'lerin giderimi
- Topraktaki PCB'lere farklı maruziyetler sonucunda kanser olma riski
- Topraktaki PCB kirliliğinin toksisite açısından sağlık problemi oluşturma durumu

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 24.07.2019

Kabul: 18.10.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.596319

Anahtar Kelimeler:

H₂O₂,
PCB,
sıcaklık,
toksisite,
UVA

ÖZET

Bu çalışmada, topraktaki poliklorlu bifenil (PCB) kirliliğinin uzaklaştırılması için UV uygulamalarında belli dozlarda (%1, %10 ve %20) H₂O₂ kullanımının Σ₈₂ PCB giderim verimine etkilerini belirlemek amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında alınan toprak örnekleri tasarlanan düzenekte 24 saat boyunca 18°C ve 30°C sıcaklıklarda, UVA ışınlarına maruz bırakılarak PCB giderim uygulamaları gerçekleştirilmiştir. UVA uygulamalarında sonrasında katkı maddesi kullanımıyla beraber 18°C'de giderim verimi %82 iken, 30°C'de %95'e ulaşmıştır. En verimli (%95 PCB giderimi) doz 30°C'de %10 H₂O₂ olarak belirlenmiştir. Türler bazında bakıldığında ağır klorlu türlerin gideriminin yüksek olduğu görülmüştür. Dutch Σ₇ PCB türleri için tüm uygulamalar incelendiğinde, %90'ın üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. PCB izomerlerinin üç (yutma, dermal, soluma) ana yolla maruziyetlerinin kanser riski olasılık tespiti yapılmış ve PCB türlerinin kanserojenik potansiyel risk değerleri ile toksisite değerleri belirlenmiştir. Bursa'da sanayi bölgesi yakınından alınan toprak örneklerinin kanser riski analizi sonucunda "çok düşük risk" grubunda yer aldığı ve toksisite açısından sağlık riski oluşturmadığı belirlenmiştir.

Removal PCBs in soil using of H₂O₂ during UVA applications

H I G H L I G H T S

- Removal of PCBs in the soil with UVA applications in specially designed apparatus
- Risk of cancer due to different exposures to PCBs in the soil
- Health risk of PCB pollution in terms of toxicity

Article Info

Research Article

Received: 24.07.2019

Accepted: 18.10.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.596319

Keywords:

H₂O₂,
PCB,
temperature,
toxicity,
UVA

ABSTRACT

In this study, it was aimed to evaluate the removal efficiency of Σ₈₂ species of PCB, with the addition of H₂O₂ at certain doses (1%, 10% and 20%) in UVA applications to removal of PCB pollution from soil. Soil samples were exposed to UV rays at 18°C and 30°C for 24 hours and PCB removal applications were performed. During UVA applications, with the use of additive, the total removal efficiency at 18°C was 82%, while it reached 95% at 30°C. The most effective (95% PCB removal) dose was determined as 10% H₂O₂ at 30°C. On the basis of PCB species, the removal of heavy chlorinated species was found to be high. When all applications for Dutch Σ₇ PCB species were examined, over 90% removal efficiencies were obtained. The cancer risk probability of three main exposure (ingestion, dermal, inhalation) of PCB isomers were determined. Furthermore, carcinogenic potential risk and toxicity values of PCB species were determined. As a result of the cancer risk analysis, it was determined that the soil samples taken from the vicinity of the industrial zone in Bursa were in the "very low risk" group and there was no health risk in terms of toxicity.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bursa ilinde nüfusun hızla artması ve sanayileşme gibi faktörlerin oluşturduğu sorunlardan biri olan toprak kirliliği, canlılar ve çevre için ciddi tehdit oluşturmaktadır. Ana rezervuar konumunda olan toprak, poliklorlu bifeniller (PCB) gibi yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOB) miktarını ve mekansal değişimini yansıtan çevresel bir belirteç özelliği taşımaktadır [1]. Tarımda toprağı daha verimli hale getirmek için fazlaca kullanılan pestisit, hormon ve gübreler ile ağır metaller, hidrokarbonlar (PAH ve PCB) üzerinde yetiştirilen meyve ve sebzelerin doğrudan ve dolaylı olarak bitki yetiştirme ortamını ve çevrenin diğer unsurlarını olumsuz etkilemektedir [2].

Toprak kirliliği sebeplerinden biri olan PCB'ler, ilgi çekici özelliklerinden dolayı farklı ülkelerdeki araştırmacıların çalışma konusu olmuştur [3, 4]. PCB'lerin, çevre ve insan sağlığı açısından tehdit oluşturduğu fark edildiğinde, Stockholm Sözleşmesi kapsamında kullanımı yasaklanmıştır. Oluşturdukları zararlar sebebiyle tüm hava, su, toprak, sediment gibi alıcı ortamlardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Topraktaki PCB'lerin gideriminde yüksek ısıda (1100°C) yakma, kimyasal metotlarla klorsuzlaştırma [5], biyolojik (aerobik/anaerobik) metotlarla klorsuzlaştırma [6, 7] ve bifenil yapısının parçalanması, gaz fazında dehidrojenasyon [8], dekontaminasyon metotları [9, 10] gibi farklı metotlarla çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntemler dışında fotoparçalanma yöntemiyle de PCB bileşiklerinin kararlı yapılarının bozulması sağlanmaktadır. Bazı araştırmacılar [11, 12] fotoparçalanma yöntemiyle toprağın doğal yapısındaki PCB'lerin giderimini incelemişlerdir. Dalga boyu (315-400 nm) en fazla UV ışın grubu olan UVA ışınları, YUOB'ları parçalayabilmek için gereken enerjiye sahiptir [13, 14]. Toprak katı matriksindeki YUOB'ların, UV ışığı altında yapısının bozulduğu Zhang vd. [13] tarafından yapılan çalışmada vurgulanmıştır.

PCB'lerin, çeşitli uygulamalarda (endüstriyel, ulaşım ve antropojenik olarak) kullanım esnasında toprağı sızması sonucunda çevre kirlenmektedir. Çevrede uzun süre kalıcılık özelliği göstermeleri [15], uzak mesafelere taşınmaları [16] ve besin zincirinde birikmesi [17] ile insan vücuduna alınması durumunda kanserojenik ve mutajenik [18] etkilere sebep olması PCB'lerin analizinde önem arz etmektedir. Bu derece öneme sahip zararlı bileşiklerin tespit edilmesi ve topraktan giderilmesi gerekmektedir. PCB'lerin oldukça tehlikeli etkileri olmasına rağmen PCB kirliliğinin, katkı maddesi ile UV teknolojisi kullanılarak giderimi ülkemizde sınırlı sayıdaki araştırma konularından biri olmaktadır.

Bu çalışmada, Bursa'da kalıcı organik kirleticilere (KOK) yönelik yapılan çalışmalar göz önüne alınarak [15, 19] kirliliğin en yüksek olduğu düşünülen bölge topraklarından (endüstriyel bölge) alınan örnekler, UVA ışığına maruz bırakılarak belli dozlarda (%1, %10 ve %20) H₂O₂ katkı

maddesi ilavesiyle toprağın içeriğindeki PCB'lerin gideriminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, toprak örneklerinde PCB'lerin konsantrasyonları tespit edilmiş ve homolog grupların giderim verimleri değerlendirilerek, sıcaklık değişimi (18°C ve 30°C) ile en çok ve en az giderilen homolog grupları belirlenmiştir. Ek olarak, Dutch 7 türlerinin giderimi incelenmiş, toksisite ve sağlık riski değerlendirmeleri yapılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIALS AND METHOD)

2.1. Toprak Örneklerinin Alınması (Taking Soil Samples)

Toprak örnekleri, yaklaşık 10 m²'lik bir alan içerisinde, dört farklı noktadan alınan yüzeysel toprakların (0-5 cm) karıştırılması ile elde edilmiştir. Her örnek alınırken, yaklaşık 150 g toprak örneği alınmış, büyük taşlar ve bitkiler ayıklanıp alüminyum folyoya sarılıp, hava geçirmez plastik torbalarla laboratuvara getirilmiştir. Getirilen örneklerde pH ölçümleri, 15 gr'lık toprağı 30 mL saf su ile edip homojen karışım sağlandıktan sonra Metler Toledo marka pH metre ile yapılmıştır. Örnekleme sırasında toprak sıcaklığı ölçülüp, Delta Ohm Çok İşlevli Datalogger DO9847 (UVA ve UVB problemleri) kullanılarak anlık ve kümülatif UVA değerleri belirlenmiş ve küresel radyasyon bir Delta Ohm LPPYRA02 piranometre ile ölçülmüştür (295-3000 nm). Toprak örneklerinden 2 g alınıp, 105°C'de 24 saat bekletilerek nihai ağırlık ölçülmüş ve katı madde (KM) değerleri belirlenmiştir. Ayrıca örneklerin toplam organik karbon (TOK) içeriği, bir SSM-5000 Shimadzu TOC analizörü (TOC-V CPN) kullanılarak standart metoda (Metot 5310B) göre belirlenmiştir. Örnekler 2 mm'lik elekten geçirildikten sonra 10 g tartılarak PCB'leri belirlemeye yönelik ön işlemlerin yapılması üzerine amber renkli şişeye alınmıştır.

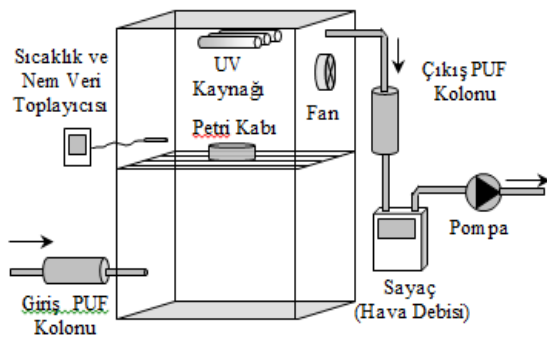
2.2. UV Düzeneginin Özellikleri ve PCB Giderim Uygulamaları

(Properties of UV Equipment and PCB Removal Applications)

Toprak gibi katı matrikslerin içeriğindeki PCB kirliliğini gidermek amacıyla kullanılan bu düzenekte (Şekil 1), UVA ışınlarının ve sıcaklığın PCB bileşikleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Paslanmaz çelikten imal edilen düzenekte, PCB ile her türlü girişimin önlenmesi için organik içeriği olmayan malzemeler kullanılmıştır. Düzenek boyutları 45 x 30 x 55 (en x boy x yükseklik) cm şeklinde olup, düzeneğe girişte konumlandırılan PUF kolonu ile düzenek içine alınan hava PCB'lerden arındırılmıştır. Bu yolla, havadaki PCB'lerin toprağı geçişi engellenmiştir. Düzeneğe giren hava içeride çok kısa süre (6 saniye) kaldığı için toprağın temas ettiği havanın sürekli temiz kalması sağlanmıştır.

Düzenegın sağ yan yüzeyine metal fan yerleştirilmiş, bu sayede iç ortam havasının homojenize olması sağlanmıştır. Toprak örnekleri 8 cm çapında cam petri kabına serilip tel ızgara görüntüsündeki rafa yerleştirilmiştir. Bu raf ile UV kaynağı arasında 18 cm mesafe bulunmaktadır. Düzenegın

dışında bulunan ısıtıcı ile düzenek içerisindeki iç ortam sıcaklığı ayarlanmıştır. Düzenek içindeki nem ve sıcaklık takibi HOBO-S-Thb M002 marka sensör ile yapılmış ve veriler H21-002 HOBO veri derleyicide toplanmıştır. Petri kabına serilmiş toprak örneklerinin düzenek içerisinde konumlandırılacağı yerler Lutron UV Radiometer-254 nm cihazıyla tespit edilmiş olup eşit ışık şiddetine sahip (0,6 mW/cm²) noktalar belirlenmiştir. Her bir petri kabına 5 mm yüksekliğinde toprak örneği serilmiş ve çalışmalar 2 tekrarlı olarak yapılmıştır. Örneklerin UV ışınına maruz kalması sağlanmış ve örnekler düzenekten çıkarıldıktan sonra ön işlemlerin ardından PCB giderimleri belirlenmiştir. Tablo 1'de düzenek içinde PCB giderimine yönelik yapılan çalışmalardan bahsedilmiştir.



Şekil 1. PCB gideriminde kullanılan düzeneğin görüntüsü
(Image of the device used for PCB removal)

Tablo 1. Düzenekte gerçekleştirilen PCB giderim uygulamaları
(PCB removal applications in the designed apparatus)

	UVA	Sıcaklık (°C)	H ₂ O ₂ Dozu(%)
UVA	+	18	-
Uygulamaları	+	30	-
	+	18	1
	+	18	10
UVA-H ₂ O ₂	+	18	20
Uygulamaları	+	30	1
	+	30	10
	+	30	20

Toprak, UVA ışınları varlığında ve yokluğunda belli dozlarda H₂O₂ ilavesi ile iki farklı sıcaklıkta (18°C, 30°C) düzenek içerisinde 24 saat bekletilmiş ve giderilen PCB miktarları belirlenmiştir. Sıcaklık ve katkı maddesi etkisiyle UV uygulaması sonunda PCB giderim verimleri Eş. 1 ile hesaplanmıştır:

$$\% \text{PCB G.V.} = \frac{\text{Giriş PCB Kon.} - \text{Kalan PCB Kon.}}{\text{Giriş PCB Kon.}} \times 100 \quad (1)$$

%PCB G.V: %PCB Giderim Verimi - PCB giderim uygulaması ile giderilen PCB %'si

Giriş PCB Kon.: PCB giderim uygulaması öncesinde topraktaki PCB konsantrasyonu (ng/g KM)

Kalan PCB Kon.: PCB giderim uygulaması sonunda toprakta kalan PCB konsantrasyonu (dg/g KM)

2.3. Ekstraksiyon ve Diğer Ön İşlemler (Extraction and Other Pre-Analyses)

Toprak örneğinden 10 g tartılıp üzerine hacimce (1/1:v/v) oranında diklorometan/petroleteri (DCM/PE)'den oluşan 30 mL'lik çözücü karışımı ilave edilmiştir. Örnekler, orbital çalkalayıcıda 200 rpm'de 5 saat çalkalanmış ve sonra 35 kHz Bandelin Sonorex marka ultrasonik banyoda 30 dakika ekstrakte edilmiştir. Ardından 110 mm çaplı cam elyaf filtreden toprak şişede kalacak şekilde süzülmuştür. Şişede kalan toprak üzerine 25 mL DCM/PE (1/1:v/v) eklenip ikinci kez 30 dakikalık ekstraksiyona tabi tutulmuş ve filtrasyon işlemi tekrarlanarak filtratlar birleştirilmiştir. Sonraki aşamada örnekler döner buharlaştırıcıda çözücü değişim işlemine tabi tutulmuştür. Döner buharlaştırıcıda (30 rpm, 25°C) örnek hacimleri 5 mL'ye düşüncüye kadar bekletilmiştir. 15 mL Hegzan (HEX) buharlaştırıcı balonuna ilave edilmiş ve hacim 2 mL'ye düşürülmüştür. Örnekler, içerisinde sırasıyla 3 g deaktive silisik asit, 2 g deaktive alümina, 1 g aktive sodyum sülfat (Na₂SO₄) bulunan ve iç çapı 1,5 cm olan cam kolondan geçirilerek temizlenmiştir. Fraksiyonlarına ayırma kolonu olası kirlilikleri gidermek için ilk olarak 20 mL DCM ve 20 mL PE ile yıkanarak temizlenmiştir. 2 mL örneğin temizlenen kolondan süzülmesiyle 25 mL PE ilavesi yapılarak PCB'ler toplanmıştır. Ardından yavaş bir azot gazı akımıyla örnek hacmi 1 mL'ye indirilmiştir. Örneklerin ölçümlerine yönelik gaz kromatograf analizleri, Agilent marka HP 7890A GC-µECD (Mikro-Electron Capture Detector) (Hewlett-Packard, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. 82 adet PCB bileşiminin belirlenmesi hedeflenmiş olup bu türler şu şekilde sıralanabilir: PCB #4/10, #9/7, #6, #8/5, #19, #12/13, #18, #15/17, #16/32, #26, #31, #28, #21/53, #22, #45, #52, #47, #49/48, #44, #37/42, #41/64/71, #100, #74, #61/70, #66/95, #91, #56/60, #92, #84, #89/101, #99, #119, #83, #81/87, #86, #85, #135/144, #118, #114/149, #123, #131, #153, #132/105, #138/163, #126, #128, #167, #174, #156/171/202, #172, #180, #200, #170/190, #169, #199, #207, #194, #205, #206. Analiz sırasında fırın sıcaklık artışı şu şekilde gerçekleştirilmiştir. 70°C'de (2 dak), rampa hızı 25°C/dk. ile 150°C'ye, 3°C/dk. ile 200°C'ye, 8°C/dk'da 280°C'ye yükseltilir ve 8 min. 280°C'de bekletilir. Rampa hızı 10°C/dk ile 300°C'ye yükseltilir ve 2 dk. 300°C'de bekletilir. Enjektör giriş sıcaklığı 250°C ve dedektör sıcaklığı ise 320°C'de tutulmuştür. Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı ve yüksek saflıkta azot gazı, helyum ile birlikte temel bir gaz olarak kullanılmıştır. Bu gazın akış hızı 1,9 mL/dakika olarak belirlenmiştir. Kolon olarak DB5-MS, (30 m x 0,250 mm x 0,25 µm) kullanılmıştır.

2.4. Kalite Güvenilirliği / Kalite Kontrol (Quality Assurance/Quality Control)

Toprak örnek sayısının %10'u kadar şahit örneği hazırlanarak örnekleme ve deneyler sırasında kirlenmenin olup olmadığı tespit edilmiştir. 5 g aktive edilmiş Na₂SO₄ içeren amber renkli şişenin ağzı 5-10 dk. açık tutularak şahitler hazırlanmıştır. Toprak örneklerine uygulanan adımlar şahit örneklerine de uygulanmıştır. Laboratuvarında kullanılan tüm cam malzemeler her işlem sonrasında, HEX ile yıkanarak kirlenmelere karşı önlem alınmıştır.

GC-ECD'de ölçülen PCB konsantrasyonları verim standardına göre düzeltilmiştir. Her bir PCB türü için belirlenme sınırları (LOD) hesaplanmıştır. Şahitlerde ölçülen PCB değerinin ortalamasına standart sapmaların 3 katı eklenerek LOD değeri bulunmuştur (LOD = Şahit ort.+ 3 standart sapma) [20, 21]. LOD'den küçük olan PCB konsantrasyonları hesaplamalara katılmamıştır. Toprak örneklerinin kütesel PCB konsantrasyonu ng/ıslak g olarak hesaplanmıştır. PCB sonuçları toprak örneklerinin katı maddesine göre düzeltilerek konsantrasyon değerleri ng/g katı madde (KM) biriminde verilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

PCB giderim uygulamaları yapılmadan önce toprakta ölçülen kirlilik konsantrasyonu Σ_{82} PCB türü için 10,9 ng/g KM olarak tespit edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar

incelendiğinde, endüstriyel bölgelere yakın topraklarda PCB kirliliğine maruz kalma olasılığının yüksek olduğu görülmüştür [2, 22, 23]. Dönmez, [2] yaptığı çalışmada endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerde fabrikaların torba filtrelerinden alınan örneklerde yüksek oranda PCB kirliliğine rastlanmış ve demir-çelik tesisi ve etrafındaki topraklarda olabilecek PCB kaynağını düşünmüşlerdir. Bazı araştırmacılar da endüstriyel bölgelerde PCB kirliliğinin üretim sürecinde ısıl işlem uygulaması esnasında ortaya çıkabileceğini ifade etmişlerdir [22, 24]. Özetle, yapılan çalışmalar endüstriyel bölgelerin yüksek PCB kirliliğine sahip olduğunu göstermiştir.

3.1. Topraklarda Tür Bazında PCB Giderim Verimleri (PCB Removal Efficiency on the Basis of Species in Soil)

PCB türlerinin giderim verimlerini gösteren Tablolar (Tablo 2, Tablo 3, Tablo 4 ve Tablo 5) aşağıda verilmiştir. PCB

Tablo 2. Toprakta PCB (PCB#4/10 ve PCB#86 arasındaki türler) giderim verimleri (%) (UVA yokken)
(PCBs between PCB#4/10 and PCB#86) removal efficiencies in soil - without UVA)

PCB Türü/Verim Değeri (%)	18°C				30°C			
	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂
PCB#4/10	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#9/7	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#6	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#8/5	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#19	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#12/13	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#18	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#15/17	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#16/32	-	100	100	73	79	88	18	60
PCB#26	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#31	48	50	62	76	68	78	100	25
PCB#28	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#21/53	100	100	100	100	100	100	100	53
PCB#22	30	100	100	75	-	96	96	6
PCB#45	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#52	11	1	100	4	26	17	14	9
PCB#47	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#49/48	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#44	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#37/42	76	39	100	8	100	13	24	63
PCB#41/64/71	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#100	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#74	29	-	45	90	76	-	-	-
PCB#61/70	60	5	100	3	-	2	6	7
PCB#66/95	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#91	94	100	100	100	100	100	95	100
PCB#56/60	54	30	100	56	-	16	1	21
PCB#92	100	100	100	25	-	100	100	100
PCB#84	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#89/101	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#99	33	100	100	100	100	100	7	21
PCB#119	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#83	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#81/87	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#86	-	-	-	-	-	-	-	-

Tablo 3. Toprakta PCB (PCB#85 ve PCB#206 arasındaki türler) giderim verimleri (%) (UVA yokken)
(PCBs between PCB#85 and PCB#206) removal efficiencies in soil - without UVA)

PCB Türü/Verim Değeri (%)	18°C				30°C			
	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂
PCB#85	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#135/144	96	100	100	86	100	85	96	93
PCB#118	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#114/149	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#123	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#131	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#153	100	100	29	40	4	100	100	45
PCB#132/105	66	100	100	13	-	22	67	34
PCB#105/132	90	100	100	81	100	100	88	72
PCB#138/163	100	100	53	87	87	77	100	100
PCB#126	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#128	96	100	100	84	100	64	95	94
PCB#167	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#174	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#156/171/202	96	100	100	87	100	100	97	97
PCB#172	30	100	100	68	100	100	72	86
PCB#180	71	85	100	74	92	78	92	87
PCB#200	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#170/190	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#169	95	100	100	86	86	84	94	90
PCB#199	100	100	100	95	100	100	100	98
PCB#207	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#194	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#205	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#206	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#4/10 ve PCB#206 arasındaki türler için Σ82 PCB giderimi	88	87	90	73	46	76	85	63

içeren toprakların, UV ışık kaynağının kapatılmasıyla (Tablo 2 ve Tablo 3) ve UV kaynağının kullanılmasıyla (Tablo 4 ve Tablo 5) 18°C ve 30°C sıcaklıktaki giderim verimleri hesaplanmıştır. Tablolarda görüldüğü üzere giderim verimleri yüksek olan türler, molekül ağırlığı fazla olan türlerdir. Çalışmada, sıcaklık artışının türler üzerindeki etkisinin farklılık arz ettiği görülmüştür. Literatürde yüksek sıcaklıklarda, UV-H₂O₂ kullanımıyla PAH ve PCB içeren KOK'lar gibi zararlı bileşiklerin yapısının bozulup miktarının azaldığını ortaya koyan araştırmacılar vardır [25]. Bazı araştırmacılar ise UV-H₂O₂ uygulamalarında KOK'ların yapısının yeterince bozulmadığını ifade etmiştir [26, 27].

3.2. UVA Uygulamalarıyla PCB'lerin Giderimi (Removal of PCBs with UVA Applications)

Fotokimyasal oksidasyon uygulamalarında kullanılan UV ışık kaynağı organik kirleticilerin gideriminde önemli rol oynamaktadır. Bazı araştırmacılar, PCB'lerin gideriminde UV ışınlarının etkili olduğunu belirtmişlerdir [5]. PCB bileşiklerinin parçalanabilmesi için düşük dalga boylu UV ışınlarına ihtiyaç duyulmaktadır [12]. Chang vd. [5] yaptığı bir çalışmada, UV ışınlarının PCB'lerin giderimini

arttırdığını tespit etmiş ve bu durumu klorlu karbonun yük dağılımı ile ilişkilendirmiştir. Klor bağlı karbonun yük dağılımı ne kadar yükseğe fotoparçalanma olayının o kadar kolay olacağını ileri sürmüşlerdir. 18°C ve 30°C'de (UV yokken) Σ₈₂ PCB türü için giderim verimleri sırasıyla %88 ve %46'dır (Tablo 6). Ancak UV uygulaması sonrasında giderim verimleri sırasıyla %83 ve %77 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen bu veriler, 18°C'de UVA ışınlarının PCB giderimine yeterince etkisi olmadığını göstermiştir. Bunun yanında ikinci bir durum da söz konusu olabilir. 18°C'deki UV uygulamaları sonrasında ölçülemeyen bazı PCB türleri (82 tür dışındaki PCB'ler) ölçülmüş olan türlere dönüşmüş olabilir. Bu dönüşüm, toplam PCB verimlerinin bir miktar düşmesine sebep olmuş olabilir [28]. Ancak 30°C'de UVA varlığıyla PCB'lerin gideriminin arttığı görülmekte olup, sıcaklığın artmasıyla beraber PCB'lerin bozunumunun kolaylaştığı ve bununla birlikte buharlaşma oranlarının arttığı düşünülebilir [29]. Nitekim, UV uygulamaları sonrasında sıcaklık artışına bağlı olarak reaksiyonların hızlandığı ve YUOB giderim verimlerinin arttığı literatürden bilinmektedir [30, 31].

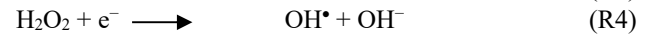
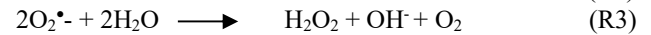
Tablo 4. Topraklarda PCB (PCB#4/10 ve PCB#81/87 arasındaki türler) giderim verimleri (%) (UVA ile)
(PCB (PCBs between PCB#4/10 and PCB#87) removal efficiencies in soil - with UVA)

PCB Türü/Verim Değeri (%)	18°C				30°C			
	%0	%1	%10	%20	%0	%1	%10	%20
	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
PCB#4/10	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#9/7	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#6	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#8/5	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#19	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#12/13	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#18	100	44	100	100	100	100	100	100
PCB#15/17	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#16/32	-	100	100	75	85	90	40	100
PCB#26	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#31	56	60	71	100	100	100	100	100
PCB#28	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#21/53	100	37	2	30	39	-	-	-
PCB#22	55	100	58	15	29	-	100	100
PCB#45	100	-	100	100	100	100	100	100
PCB#52	6	55	-	33	8	35	100	58
PCB#47	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#49/48	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#44	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#37/42	78	43	85	76	30	34	100	76
PCB#41/64/71	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#100	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#74	43	100	50	70	85	-	100	58
PCB#61/70	9	100	36	59	2	16	100	25
PCB#66/95	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#91	95	93	99	100	92	83	100	100
PCB#56/60	39	96	41	90	35	22	100	25
PCB#92	100	100	100	100	91	100	100	100
PCB#84	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#89/101	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#99	7	-	77	100	9	32	100	23
PCB#119	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#83	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#81/87	-	-	-	-	-	-	-	-

3.3. UVA - H₂O₂ Uygulamalarıyla PCB'lerin Giderimi (Removal of PCBs with UVA - H₂O₂ Applications)

H₂O₂, UV ışınlanmasıyla ışık enerjisini (*hν*) absorbe ederek O-O bağlarını koparır. Bu durum, reaksiyon hızının kritik adımlarından olan aktive edilmiş OH•'ın (OH• radikali) üretilmesine yol açmaktadır [32]. H₂O₂, bu üretim sürecini oluşturan ve fotoparçalanmaya katkı sağlayan bir kimyasaldır. Barkat vd. [33] yaptığı bir çalışmada, H₂O₂'nin, elektron rekombinasyon şansını azaltması açısından oksijenden daha iyi bir elektron alıcısı olduğunu öne sürmektedir. UV ışığı etkisiyle H₂O₂'nin fotolize uğraması sonucu oluşan hidroksil radikalleri, uyarılma sırasında oluşturulan elektronlarla reaksiyona girmekte olup, elektron rekombinasyonuna maruz kalma olasılığını azaltır [34]. Oluşan süperoksit radikali (O₂•-) hidroksil radikallerine kıyasla fotokatalitik reaksiyon oranını etkilemekte daha az baskındır [35, 36]. Smith vd. [37] H₂O₂'in süperoksitin

reaktivitesini arttırması açısından etkili bir kimyasal olduğunu ifade etmektedir. Fotokatalitik reaksiyonla radikal oluşum mekanizması aşağıda verilmiştir (R1-R4):



Farklı sıcaklıklarda (18°C ve 30°C) UV/H₂O₂ uygulamaları ile farklı dozların PCB giderimine etkileri, Şekil 2'de verilmiştir. 18°C'de toprağa eklenen doz miktarı arttıkça çoğunlukla PCB'lerin gideriminin de arttığı görülmekte olup, 30°C'de PCB'lerin giderim verimlerinin H₂O₂ kullanımıyla artması durumu kısmen yaşanmaktadır. Literatürde çoğunlukla toprağa eklenen katkı maddesindeki doz artışıyla beraber PCB'lerin gideriminde de artış olduğu vurgulanmıştır [38]. Ahmad vd. [25], yaptığı bir çalışmada,

Tablo 5. Topraklarda PCB ((PCB#86 ve PCB#206 arasındaki türler) giderim verimleri (%) (UVA ile)
(PCB (PCBs between PCB#86 and PCB#206) removal efficiencies in soil - with UVA)

PCB Türü/Verim Değeri (%)	18°C				30°C			
	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂
PCB#86	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#85	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#135/144	94	85	96	96	100	83	100	100
PCB#118	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#114/149	100	72	100	100	100	100	100	100
PCB#123	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#131	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#153	49	5	30	100	44	15	100	58
PCB#132/105	42	37	69	28	70	17	100	100
PCB#105/132	79	69	74	65	77	35	100	100
PCB#138/163	86	74	92	100	93	44	100	88
PCB#126	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#128	95	76	96	93	95	88	100	96
PCB#167	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#174	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#156/171/202	96	89	97	100	94	90	100	100
PCB#172	48	25	74	100	100	-	100	100
PCB#180	87	74	83	89	87	75	100	78
PCB#200	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#170/190	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#169	89	69	90	92	93	82	100	95
PCB#199	98	73	100	100	100	100	100	100
PCB#207	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#194	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#205	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#206	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#4/10 ve PCB#206 arasındaki türler için Σ82 PCB giderimi	83	58	82,2	82	77	65	95	82

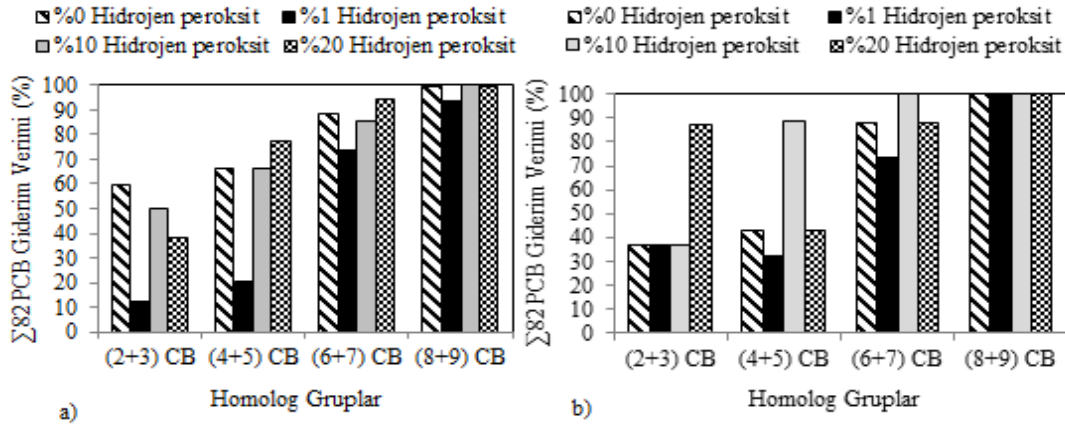
toprağa eklenen H₂O₂ dozu arttıkça PCB'lerin daha çok bozunuma uğradığını belirtmiştir. Şekil 2'de doz artışıyla beraber lineer bir giderim gözlemlenmemekte, ancak her iki sıcaklıkta da aynı doza aynı tepki verilmektedir.

Tablo 6. Sıcaklığın ve UVA ışınlarının toplam PCB giderim verimlerine etkileri
(Effects on total PCB removal efficiencies of temperature and UVA radiations)

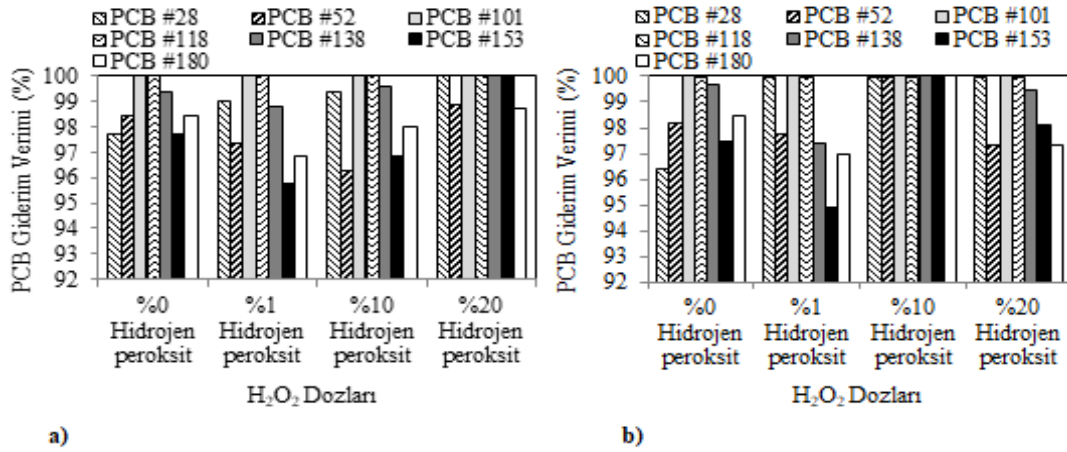
18°C		30°C	
UV yok	UV var	UV yok	UV var
%88	%83	%46	%77

Tablo 7'de Σ₈₂ PCB giderim verimlerinin H₂O₂ kullanımına bağlı değişimine yer verilmiştir. Tabloya göre H₂O₂ katkı maddesi içeren Σ₈₂ tür için 18°C'de PCB giderim verimleri %58 ile %83 arasında değişirken, 30°C'de bu verim değerleri %65 ile %95 arasındadır. Sıcaklığın 18°C'den 30°C'ye çıkması sonucunda, reaksiyonların hızlandığı ve

buna bağlı olarak PCB'lerin gideriminin arttığı düşünülebilir. İki sıcaklıkta da %20 H₂O₂ katkı maddesi ilavesi sonucunda Σ₈₂ tür için PCB giderim verimleri aynı değerdedir ve %10 H₂O₂ dozundakine nazaran artış göstermemiştir (Şekil 2c). Bu durum, %20 H₂O₂ ilavesinin PCB'lerin giderimine katkı sağlamadığını göstermiştir. Sıcaklığın artışıyla H₂O₂'nin muhtemel parçalanmasına bağlı olarak giderim veriminin düşmüş olması mümkündür [39]. Araştırmacılar katkı maddelerinin belli dozların üzerinde kullanıldığında PAH ve PCB'lerin giderim verimlerini azalttığını ortaya koymuşlardır [13, 28, 38, 40]. 18°C ve 30°C sıcaklıkta UV-H₂O₂ uygulamasında PCB giderimi için etkili olan doz %10 olarak tespit edilmiştir. Her iki sıcaklıkta da ağır klorlu türlerin giderimi fazladır. Benzer şekilde, bazı araştırmacılar UV uygulamalarında katkı maddesi kullanımıyla ağır klorlu KOK türlerinin giderim verimini yüksek bulmuşlardır [13, 14, 41]. Bu durumu, ağır klorlu türlerin UV ışığını daha kolay absorbe etmesine bağlamışlardır. Bazı araştırmacılar ise hafif klorlu türlerin gideriminin fazla olduğunu ifade etmiştir [8, 42].



Şekil 2. UVA uygulamalarında H₂O₂ kullanımının PCB giderimine etkisi a) 18°C b) 30°C
(Effect of H₂O₂ usage on PCB removal in UVA applications a) 18°C b) 30°C)



Şekil 3. H₂O₂ doz ilavesiyle Dutch 7 türlerinin giderimi a) 18°C b) 30°C
(Removal of Dutch 7 species with the addition of H₂O₂ a) 18°C b) 30°C)

Tablo 7. Σ_{82} PCB Giderim Verimlerinin H₂O₂ Dozuna Bağlı Değişimi

Σ_{82} PCB Removal Efficiencies Dependent on H₂O₂ Dose Variation

Hidrojen Peroksit Dozu	Toplam PCB Giderim Verimi (%)	
	18 °C	30 °C
%0 Hidrojen peroksit	83	77
%1 Hidrojen peroksit	58	65
%10 Hidrojen peroksit	82	95
%20 Hidrojen peroksit	82	82

3.4. UVA -H₂O₂ Kullanımı ile Dutch 7 İndikatörlerinin Giderimi (Removal of Dutch 7 Indicators Using UVA -H₂O₂)

UV ışınlarıyla ve katkı maddesi ilavesiyle Dutch 7 türlerinin giderim uygulamaları sonrasında verim değerleri %90'ın üzerinde çıkmış olup Şekil 3'te gösterilmiştir. 18°C sıcaklıkta indikatör türlerin genelinde doz artışıyla beraber önce giderim oranlarında azalma ardından artma gözlemlenmiştir. Dutch 7 PCB'ler için 18°C'de %20 H₂O₂ kullanımıyla maksimum giderim sağlanırken 30°C'de ise %10 H₂O₂ ile %100 giderim elde edilmiştir. UV ile PCB giderim uygulamaları sırasında mümkün olduğunca PCB'lerin havaya geçişlerin sınırlandırılması ve mevcut

PCB'lerin parçalanarak giderilmesi esastır. UV ışınları varlığında genellikle deklorinizasyon [43, 44] ve akabinde hidrojen ayrılması reaksiyonları gerçekleşir [45]. Bileşiğin klor atomunun lokasyonuna bağlı olarak karbon-klor bağları kırılır [46]. Sunulan çalışmada, topraktaki Dutch 7 türlerinin fotoparçalanmaya uğraması ve uçuculuğu nispeten fazla olan türlerin az klorlu PCB türlerine dönüşerek buharlaşması mümkündür. Burada buharlaşmayı ikincil bir mekanizma olarak görmek ve bununla beraber fotoparçalanmayı esas giderim mekanizması olarak değerlendirmek gerekir.

Σ_{82} PCB için 18°C'de %76 PCB giderimi sağlanırken, Dutch Σ_7 PCB için elde edilen giderim verimi %64 olarak tespit edilmiştir. 30°C'deki Σ_{82} PCB için ise %80 giderim olurken, Dutch Σ_7 PCB için %67'lik giderim verimi elde edilmiştir. Dutch 7 türleri genelde orta ve çok klorlu türlerden (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 ve 180) oluşmaktadır. Bazı araştırmacılar PCB'lerin moleküler ağırlığı arttıkça UV ışınlarını daha kolay absorbe edebildiklerini ifade etmiştir [46, 47]. Bu durum Dutch 7 türleri için yüksek giderim verimlerinin elde edilmesinde etkili olmuş olabilir. Ayrıca, sıcaklık artışıyla gerek toplam PCB'lerde gerekse Dutch 7 türlerinin giderim verimlerinde artış gözlenmiştir. Reaksiyon

hızlarındaki olası artış [31, 48] fotoparçalanmayı kolaylaştırmış olabilir. Nadal vd. [31] tarafından yapılan çalışmada, sıcaklığın 10°C'den 20°C'ye yükselmesiyle YUOB'lerin daha kolay parçalandığı ifade edilmiştir. Benzer şekilde Zhang vd. [48], fotoparçalanma hızının 30°C'de 20°C'dekinden yüksek olduğunu vurgulamıştır.

PCB'ler gibi YUOB grubunda yer alan poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) topraktan UV ile giderimi 15°C ve 30°C'de gerçekleştirilen UVA uygulamaları sırasında düzenek iç ortam havasında ölçülen \sum_{12} PAH konsantrasyonları sırasıyla 1,4 ng/m³ ve 4,5 ng/m³ iken UVC uygulamalarında bu değerler 2,1 ng/m³ ve 13,9 ng/m³'tür. UVA uygulamalarında hem giderim verimlerinin yüksek olması hem de havaya geçen miktarın az olması PAH kirliliğinin kontrol altına alınması açısından umut vadeden bir sonuçtur [19]. Karaca ve Taşdemir [49] tarafından UV-TiO₂ uygulamaları sırasında gıda çamurlarındaki PAH'ların havaya geçen miktarı 145 ng'dır. Çamura TiO₂ ilave edilerek gerçekleştirilen foto-parçalanmada OH* radikalleriyle hidroksilasyon reaksiyonların gerçekleştiği ve bu sebeple 24 saat sonunda çamur ve hava ortamındaki PAH miktarlarının azaldığı düşünülmektedir.

3.5. PCB'lerin Toksikite ve Sağlık Riski Değerlendirmeleri (Toxicity and Health Risk Assessments of PCBs)

Nüfusun artması ve ekonomik nedenlerle yerleşim yerleri ile sanayi bölgeleri birbirine yakınlaşmakta olup, o bölgede yaşayan insanlar sağlık açısından risk teşkil eden PCB kirlenmelerine maruz kalmaktadır. Bu kirlenici türlere, kısa ve orta vadede maruz kalma konsantrasyonları, uzun vadede ise akut ve kronik sağlık etkilerinin değerlendirilmesi ve risk analizinin yapılması açısından önem taşımaktadır. Dioksin benzeri PCB türlerinin (PCB 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 167, 169) arıtma uygulamalarından önce ham topraktaki konsantrasyonları Çevre Koruma Ajansının (EPA) [50] önerdiği Toksik Eşdeğerlik Faktörü (TEF) değerlerine göre düzenlenmiş olup, Tablo 8'de verilmiştir. PCB'lere kronik maruz kalma hesaplamalarında Eş. 2 kullanılmıştır. Eş. 2'deki IR, ED, EF, BW ve AT değerleri [51] kaynağından alınmıştır.

$$CDI = \frac{C \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT} \quad (2)$$

CDI : Kronik günlük maruz kalma (ng/g/gün)
C : \sum_{82} PCB tür konsantrasyonu (ng/g)
IR : Solunma oranı (21,6 ng/gün)
ED : Maruz kalma süresi (70 yıl)
EF : Maruz kalma sıklığı (365 gün/yıl)
BW : Ortalama vücut ağırlığı (65 kg)
AT : Ortalama maruz kalma süresi (25550 gün)

PCB'lerin çeşitli yollarla oluşturduğu, kanser riski Eş. 3 ile hesaplanmıştır [51]. PCB türlerinin kanserojenik potansiyeli CDI ile SF değerleri (SF:1,5x10⁻⁴) referans alınarak belirlenmiştir [51]. Eş. 3'teki SF değeri Birgül vd. [51] çalışmasından alınmıştır.

$$R = CDI \times SF \quad (3)$$

R : Kanser riski

SF : PCB bileşiklerinin eğim faktörü (0,00015 (ng/g/gün)⁻¹)

Tablo 8'e göre topraktaki kirlenicilerden PCB 169 en yüksek kanser oluşturma potansiyeli taşıyan tür olup, topraktaki kanser riski 7,83 × 10⁻⁷ olarak belirlenmiştir. Ayrıca toprakta tespit edilen (PCB 81, 118, 123, 126 ve 167) türlerinin sağlık açısından risk teşkil etmediği gösterilmiştir (Tablo 8). USEPA tarafından kabul edilebilir kanserojen risk seviyesi, 10⁻⁶ ve üstüdür [52]. Bu durum, elde edilen verilere göre Bursa topraklarındaki PCB'lerin sağlık açısından risk oluşturmadığını göstermiştir. Bazı araştırmacılar ise PCB'lerin dermal, yutma ve solunma gibi çeşitli yollarla [53], östrojen hormonunu [54], etkilediğini ayrıca lenfoma, meme kanseri, beyin ve karaciğer hastalıklarının da PCB'lerle bağlantılı olduğunu belirtmektedir [55, 56].

Tablo 8- PCB'lere kronik maruz kalma (CDI, ng/g/gün) ve kanser riski değerleri (Chronic exposure to PCBs (CDI, ng / g / day) and cancer risk values)

Dioksin Benzeri PCB Türleri	TEF Değerleri	CDI	Risk
PCB#81	0,0003	0	0
PCB#105	0,00003	1,67x10 ⁻⁶	2,51x10 ⁻¹⁰
PCB#114	0,00003	6,40x10 ⁻⁶	9,59x10 ⁻¹⁰
PCB#118	0,00003	0	0
PCB#123	0,00003	0	0
PCB#126	0,1	0	0
PCB#156	0,00003	7,29x10 ⁻⁷	1,09x10 ⁻¹⁰
PCB#167	0,00003	0	0
PCB#169	0,03	0,005	7,83x10 ⁻⁷
Toplam	-	0,00523	8,72x10 ⁻⁸

Tablo 8'deki verilere göre, PCB'ler için ortalama risk seviyesi 8,7 × 10⁻⁸ olarak hesaplanmıştır. Skrbic vd. [57], yaptığı sağlık riski analizi çalışmasında, PCB'lerin en yüksek riskleri yutmayla olup, bunu takiben dermal temas ve solunma ile maruziyetin gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar, Sırbistan topraklarındaki PCB'ler için ortalama kanser riski seviyesini 2,4 × 10⁻⁸ olarak hesaplamıştır. Cachada vd. [58]'nin yaptığı bir sağlık riski değerlendirme çalışmasında, Portekiz'in Lizbon (3,2 × 10⁻⁸) ve Viseu (2,1 × 10⁻⁸) şehirlerinde ortalama risk seviyelerini bildirmişlerdir. Yapılan bu çalışmalarda, araştırmacılar ilgili bölgelerin "yerleşim yeri olarak uygun" olduğunu ifade etmişlerdir. Dumanoğlu vd. [59], yaptığı bir çalışmada, \sum_{41} PCB türü için risk seviyeleri analizi yapmış ve teneffüs etme ile PCB'lere maruz kalma seviyesini 5,37 × 10⁻⁸, kaza ile toprağın yutulmasını ise 1,16 × 10⁻⁸ olarak hesaplamıştır. Çin'in Xi'An şehrinde Lu ve Liu [60] tarafından yapılan çalışmada, 23 şehir parkının topraklarından alınan örneklerde solunum ile taşınabilecek kanserojen madde riski 0,025 × 10⁻⁸ olarak rapor edilmiştir. Bahsedildiği üzere, yapılan çalışmaların çoğu kabul edilebilir 10⁻⁶ risk seviyesinden düşüktür. Kirlenicinin kanserojen riskini sınıflandırmak için kanser riski (R) hesaplandığında, eğer R<10⁻⁶ ise "çok düşük risk", 10⁻⁶<R<10⁻⁴ aralığında ise

“nispeten düşük risk”, $10^{-3} < R < 10^{-1}$ aralığında ise “yüksek risk”, $R > 10^{-1}$ ise “çok yüksek risk” olarak değerlendirilmektedir [61]. Kanserojen risk sınıflandırmasına göre, sunulan çalışmadaki ilgili bölge toprakları kanser riski $R < 10^{-6}$ olup, “çok düşük risk” grubunda yer alır.

UV uygulamasından sonra 30°C 'de en etkili doz %10 H_2O_2 ilavesiyle sağlanmış olup, toprakta kalan PCB'ler için risk analizi yapıldığında $1,55\text{E}-08$ olarak kanser riski değeri bulunmuştur. UV uygulamalarında giderimin en az olduğu 18°C 'de %1 H_2O_2 ilavesi sonucunda toprakta kalan PCB'lerin risk değeri $8,18\text{E}-09$ olarak hesaplanmıştır. UV uygulaması sonrasında PCB gideriminin az olduğu topraklarda risk değerinin de az olması, o bölgedeki topraklarda PCB'lerin dışında farklı kirleticiler olabileceğini düşündürmüştür.

Dioksin benzeri kanserojenik PCB türlerinin yutma, soluma ve deri temasıyla oluşturacağı maruziyet değerleri Tablo 9'da verilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan formüller Eş. 4, Eş. 5 ve Eş. 6'da belirtilmektedir. Her bir kanserojenik PCB türü için toplam maruziyet hesabı (TKR) da yapılmış olup Tablo 9'da verilmiştir. Eşitlikler (4,5,6) için Perez-Maldonado vd. [62]'nin yaptığı çalışmadan faydalanılmış olup, sabit değerler USEPA [63]'dan alınmıştır.

$$CR_{\text{yutma}} = \frac{C \times EF \times IRS \times ED \times CF \times SF}{AT \times BW} \quad (4)$$

IRS : Toprak yutma oranı (mg/gün)
CF : Dönüştürme faktörü (kg/mg)
SF : Eğim faktörü (mg/ gün gün)⁻¹

$$CR_{\text{dermal}} = \frac{C \times EF \times SA \times ED \times AF \times ABS \times CF \times SF \times GIABS}{AT \times BW} \quad (5)$$

SA : Yüzey alanı (cm²)
AF : Toprağa tutunma faktörü (mg/cm²)
ABS : Absorbans faktörü (birimsiz)
GIABS : Gastrointestinal kanaldan emilen kimyasal bileşiklerin (PCB) oranı (birimsiz)

$$CR_{\text{soluma}} = \frac{C \times InhR \times EF \times ED \times IUR \times PEF}{AT \times PEF} \quad (6)$$

InhR : Soluma oranı (m³/gün)
IUR : Solunum ünitesi riski (mg/m³)⁻¹
PEF : Partikül emisyon faktörü (m³/kg)

PCB'lere maruz kalma yolları (yutma, dermal, soluma) olarak bulunan değerlerin tamamı “toplam kanserojenik risk” adını almaktadır. Kirleticiye ömür boyu maruziyet sonucu, kanser olma riskini simgeler. Eş.7 kullanılarak toplam kanserojenik risk hesaplamaları yapılmıştır [63].

$$\text{Toplam kanserojenik risk (TKR)} = CR_{\text{yutma}} + CR_{\text{dermal}} + CR_{\text{soluma}} \quad (7)$$

Tablo 9'a göre, yeme yoluyla ortalama günlük maruziyet değeri $9,61\text{E}-12$, deri temasıyla ortalama günlük maruziyet değeri $9,86\text{E}-09$ olup, soluma yoluyla bu maruziyet değeri $2,85\text{E}-$

09 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda Σ_{82} PCB türü için maruziyet, deri teması yoluyla %77 olup, soluma yoluyla %22 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, PCB kirleticilerinin deride kolay emilmesinden kaynaklanabilir. Benzer şekilde, Başaran [64]'un yaptığı çalışmada, deri temasıyla PCB maruziyetini %99 olarak belirtmiş olup, soluma ve yutma yoluyla maruziyet seviyelerinin ihmal edilecek kadar düşük olduğunu ifade etmiştir. Farklı olarak, bazı araştırmacılar yutma yolunun kanserojen olmayan ve kanserojen risklerin büyük bir kısmını oluşturduğu sonucuna varmıştır [63, 65, 66]. PCB izomerlerinin üç ana yolla maruziyetlerinin bütün PCB izomerlerine oranı incelendiğinde en fazla katkıyı %45 ile PCB 123 ve bu izomeri %37 ile PCB 114 ve %12 ile PCB 118 takip etmiştir. Kanser riski taşıyan PCB 167 ise %5'lik bir katkı sağlamaktadır. Ayrıca, PCB'lerin kanser riskinde artış eğilimi yutma<soluma<dermal şekilde olmuştur. Perez-Vazquez vd. [65], yaptığı çalışmada, yutma yoluyla PCB'lerin maruziyetini yüksek seviyelerde bulmuş ve fizyolojik özelliklerden dolayı yutma yolunun özellikle çocuklarda farklı bileşiklere maruz kalmaya sebep olduğunu düşünmüşlerdir.

Tablo 9. PCB'ler için toksisite parametreleri (Toxicity parameters for PCBs)

Kanserojenik PCB türleri	CR _{yutma}	CR _{dermal}	CR _{soluma}	TKR
PCB#81	0	0	0	0
PCB#105	0	0	0	0
PCB#114	3,22E-12	3,31E-09	9,56E-10	4,27E-09
PCB#118	1,03E-12	1,06E-09	3,06E-10	1,37E-09
PCB#123	3,95E-12	4,05E-09	1,17E-09	5,22E-09
PCB#126	0	0	0	0
PCB#156	0	0	0	0
PCB#167	4,50E-13	4,62E-10	1,33E-10	5,95E-10
PCB#169	0	0	0	0
Toplam	9,61E-12	9,86E-09	2,85E-09	1,27E-08

USEPA [46]'ya göre kanser riski beş farklı kategoride sınıflandırılmış olup, çok yüksek ($CR \geq 10^{-1}$), yüksek ($10^{-3} \leq CR < 10^{-1}$), orta ($10^{-4} < CR \leq 10^{-3}$), düşük ($10^{-6} < CR \leq 10^{-4}$), çok düşük ($CR \leq 10^{-6}$) şeklindedir. Bu beş kategoriye göre Bursa'da yapılan bu çalışma, ilgili bölge topraklarında PCB'lere maruziyetin çok düşük kanser riski taşımakta olduğunu ve yerel halk için sağlık riski teşkil etmediğini göstermiştir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Sunulan çalışmada, sıcaklığın, UVA ışınlarının ve katkı maddesi kullanımının endüstriyel bölge topraklarındaki PCB giderim sürecine etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda elde edilen başlıca sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- 18°C 'de H_2O_2 kullanılmadan gerçekleştirilen UVA uygulamalarında yüksek (%83) Σ_{82} PCB giderim verimi elde edilmiş ancak bu verim değerini takiben katkı maddesi kullanımıyla beraber %82 verimle en yüksek giderim %10 H_2O_2 dozuyla sağlanmıştır. Bu durum, UVA ışınının PCB'lerin gideriminde etkisinin az olduğunu göstermiştir.

- 30°C’de UVA uygulamasıyla beraber %1 ve %10 H₂O₂ katkı maddeleri ilavesiyle giderim verimleri artmış olup, en etkili doz %10 olarak tespit edilmiş ve %95 verimle PCB giderimi elde edilmiştir.
- UVA-H₂O₂ uygulamasında, 18°C ve 30°C sıcaklıkta PCB’lerin giderimi için etkili olan doz %10 olarak tespit edilmiş olup, her iki sıcaklıkta da H₂O₂ kullanımının yüksek klorlu PCB türlerinin giderimine daha fazla katkı sağladığı görülmüştür.
- UVA-H₂O₂ uygulamasında indikatör türlerin giderimi belirlenmiş ve Σ₈₂ PCB türü için 18°C (%76 PCB giderimi), Dutch Σ₇ PCB türü (%64 PCB giderimi) ve Σ₈₂ PCB türü için 30°C (%80 PCB giderimi) sağlanırken, Dutch Σ₇ PCB türü için giderim (%67 PCB giderimi) elde edilmiştir.
- Sağlık riski analizi çalışması kapsamında, kanserojen risk sınıflandırmasına göre, sanayi bölgesi topraklarında kanser riski R<10⁻⁶ olup, “çok düşük risk” grubunda yer alır.
- Toksikite çalışması, PCB’lerin maruziyetinin çok düşük kanser riski taşımakta olduğunu ve yerel halk için sağlık riski teşkil etmediğini göstermektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Cetin B., Investigation of PAHs, PCBs and PCs in soils around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and toxicological effects. *Science of the Total Environment*, 560, 160-169, 2016.
2. Dönmez B., Toprak örneklerinde poliklorlubifenil (PCB) kirliliğinin araştırılması ve yasal sınır değerlerin uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi, Master Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2012.
3. Salihoğlu G., Taşdemir Y., Prediction of the PCB Pollution in the Soils of Bursa, an Industrial City in Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1523 - 1531, 2009.
4. Zhao Q., Bai J., Lu Q., Gao Z., Jia J., Cui B., Liu X., Polychlorinated biphenyls in sediments/soils of different wetlands along 100-year coastal reclamation chronosequence in the Pearl River Estuary, China., *Environmental Pollution*, 213, 860-869, 2016.
5. Chang F., Chiu T., Yen J., Wang Y., Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in n-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom, *Chemosphere*, 51 (8), 775-784, 2003.
6. Stella S., Covino S., Carova M., Filipova A., Petruccioli M., D’annibale A., Cajtham T., Bioremediation of long-term PCB-contaminated soil by white-rot fungi, *Journal of Hazardous Materials*, 324, 701-710, 2017.
7. Salimizadeh M., Shirvani M., Shariatmadari H., Nikaeen M., Nozar S., Coupling of bioaugmentation and phytoremediation to improve PCBs removal from a transformer oil-contaminated soil, *International Journal of Phytoremediation*, 20 (7), 658-665, 2018.
8. Lin Z., Zhao L., Donga Y., Application of microwave-irradiated manganese dioxide in the removal of polychlorinated biphenyls from soil contaminated by capacitor oil. *Environmental Technology*, 34 (5), 637-644, 2013.
9. Liu J., Qi Z., Zhao Z., Li X., Buekens A., Yan J., Ni M., Thermal desorption of PCB-contaminated soil with sodium hydroxide. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (24), 19538-19545, 2015.
10. Zhao Z., Ni M., Li X., Buekens A., Yan J. Combined mechanochemical and thermal treatment of PCBs contaminated soil. *The Royal Society of Chemistry*, 7, 21180-21186, 2017.
11. Lin Y., Gupta G., Baker J., Photodegradation of Polychlorinated Biphenyl Congeners Using Simulated Sunlight and Diethylamine, *Chemosphere*, 31 (5), 3323-3344, 1995.
12. Lin YJ., Teng LS., Lee A., Chen YL., Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls, *Chemosphere*, 55 (6), 879-884, 2004.
13. Zhang, LH., Li P, Gong Z., Li X., Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2-3), 478-484, 2008.
14. Guieysse B., Viklund G., Toes A.C., Mattiasson, B., Combined UV-Biological degradation of PAHs, *Chemosphere*, 55, 1493-1499, 2004.
15. Taşdemir Y., Aksoy E., Salihoğlu G., Salihoğlu K., Yolsal D., Bursa Topraklarındaki PCB Dağılımları ve Hava/Toprak Arakesitindeki Değişim Miktarlarının Bölgesel ve Mevsimsel Olarak Belirlenmesi, Proje No: 108Y084, 2012.
16. Klanova J., Matykiewiczova N., Macka Z., Prosek P., Laska K., Klan P., Persistent Organic Pollutants in Soils and Sediments from James Ross Island, Antarctica, *Environmental Pollution*, 152, 416-23, 2008.
17. Li YF., Harner T., Liu L., Zhang Z., Ren N., Jia H., Ma J., Sverko E., PCBs in global air and surface soil: Distributions, air-soil exchange, and fractionation effect, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (8), 2784-2790, 2010.
18. Melnyk A., Dettlaff A., Kuklinska K., Concentration and sources of PAHs and PCBs in surface soil near a municipal soil waste landfill, *Science of the total environment*, 18-27, 530-531, 2015.
19. Eker G., Kılıç M., Bursa'da Poliaromatik Hidrokarbonlardan (PAH) Kaynaklanan Toprak Kirliliği Seviyesinin Belirlenmesi ve Giderim Olanaklarının Araştırılması, TÜBİTAK 114Y833 nolu 3001 Projesi, 2017.
20. Taşdemir Y., Odabaşı M., Vardar N., Sofuoğlu A., Murphy T.J., Holsen T.M., Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls measured associated with particles, *Atmospheric Environment*, 38, 2447-2456, 2004.
21. Eker G., Spatial Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Concentration in Soils from Bursa, Turkey, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70, 406 - 417, 2016.
22. Cetin B., Yatkin S., Bayram A., Odabaşı M., Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and

- trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey, *Chemosphere*, 69, 1267-1277, 2007.
23. Salihoğlu G., Salihoğlu N.K., Aksoy E., Taşdemir Y., Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey, *Journal of Environmental Management*, 92, 724-732, 2011.
 24. Oğulmuş R., Bursa Topraklarındaki Poliklorlu bifenillerin (PCB'ler) Bölgesel ve mevsimsel değişimleri, Master Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2012.
 25. Ahmad M., Simon M.A., Sherrin A., Tuccillo ME, Ullman J.L., Teel, AL, Watts, RJ, Treatment of polychlorinated biphenyls in two surface soils using catalyzed H₂O₂ propagations, *Chemosphere*, 84, 855-862, 2011.
 26. Hu Q, Zhang C., Wang Z., Chen Y., Mao K., Zhang X., Xiong Y., Zhu M., Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂, *Journal Hazardous Materials*, 154, 795-803, 2008.
 27. Saquib M., Abu Tariq M., Haque M.M., Muneer M., Photocatalytic degradation of dispersed blue 1 using UV/TiO₂/ H₂O₂, *Jornal Environ. Manag.*, 88, 300-306, 2008.
 28. Salihoglu N.K., Eker Sanlı G., Salihoglu G., Tasdemir Y., Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from municipal sludge using UV light, *Desalination and Water Treatment*, 44 (1-3), 324-333, 2012.
 29. Özcan E., Fotolitik oksidasyon ve fotolitik peroksidasyon ile bazı organik ve inorganik kirleticilerin parçalanmasında UVA ve UVC ışınlarının kıyaslanması, Master Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2009.
 30. Cebe M., *Physicochemistry Volume II: Fundamental Concepts in Reaction Kinetics*. Uludag University Press, Turkey, 1995.
 31. Nadal M., Wargent K.C., Jones N.D., Paul M., Schuhmacher J.L., Influence of UV-B radiation and temperature on photodegradation of PAHs: preliminary results, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 55, 241-252, 2006.
 32. Chiou C.H., Wu C.Y., Juang R.S, Influence of operating parameters on the photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process, *Chemical Engineering Journal*, 139, 322-329, 2007.
 33. Barkat M.A., Tseng J.M., Huang C.P., Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 99-104, 2005.
 34. Qin H., Bao H., Liu A., Hou X., Phodegradation of 4-Chlorobiphenly in Hexane by UV Irradiation, *Chinese Journal of Chemistry*, 24 (3), 355-359, 2006.
 35. Bekbölet M., *Fundamentals of Advanced Oxidation Processes, in Water, Wastewater and Soil Treatment by Advanced Oxidation Processes (AOPs)*, 13-21, 2010.
 36. Dasary S.S.R., Saloni J., Fletcher A., Anjaneyulu Y., Yu H., Photodegradation of Selected PCBs in the Presence of Nano-TiO₂ as Catalyst and H₂O₂ as an Oxidant, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 3987-4001, 2010.
 37. Smith B.A., Teel A.L., Watts R.J., Identification of the species responsible for the degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent, *Environmental Science Technology*, 38, 5465-5469, 2004.
 38. Macawile M., Centeno C., Abella L., Gallardo S., Suzuki M., Effect of Light Intensity on the Photodegradation of PCB 153 in Aqueous Solution using UV and UV/ H₂O₂, *Journal of Water and Environmental Technology*, 9 (1), 69-77, 2011.
 39. Rivas F.J., Beltran F.J., Gimeno O., Frades J., Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1873-1880, 2001.
 40. Dong D.B., Li P.J., Li X.J., Xu C.B., Gong D.W., Zhang Y.Q., Zhao Q., Li P., Photocatalytic degradation of phenanthrene and pyrene on soil surfaces in the presence of nanometer rutile TiO₂ under UV-irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 158, 378-383, 2010.
 41. Hanedar A., Güneş E., Kaykioğlu, G., Çelik, S., Cabi, E., Presence and distributions of POPs in soil, atmospheric deposition, and bioindicator samples in an industrial-agricultural area in Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, 191 (1), 42, 2018.
 42. Matafonova G., Batoev V., Comparison of UV and UV/H₂O₂ treatments using excilamps for removal of monochlorophenols in the molecular and anionic form, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47 (13), 2077-2083, 2012.
 43. Tang, T., Zheng X., Wang, R., Huang, K., Li, H., Tao, X. Dang, Z., Yin, H., Lu, G., 2018. Photodegradation behaviors of polychlorinated biphenyls in methanol by UV-irradiation: Solvent adducts and sigmatropic arrangement, *Chemosphere* 193, 861-868.
 44. Wong K.H. Wong P.K. 2006. Degradation of phoychlorinated biphenyls by UV catalyzed photolysis. *Hum.Ecolo.Risk Assess.* 12, 259-269.
 45. Pagni R.M., Sigman M.E., *Photochemistry of PAHs and PCBs in Water and on Solids*. In: Boule P. (eds) *Environmental Photochemistry. The Handbook of Environmental Chemistry (Reactions and Processes)*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2/2L, 139-179, 1999.
 46. Shi Z., *Surfactant-Enhanced Dssolution and Photolysis of Chlorinated Aromatic Compounds (CACs)*, PhD Thesis, The University of Tennessee, Knoxville, 1998.
 47. Hutzinger O., Safe S., Zitko V., *The Chemistry of PCBs*. CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974.
 48. Zhang, L., Pei-Jun, L., Gong, Z., Adeola O., Photochemical behaviour of Benzo(a) pyrene on soil surfaces under UV light irradiation, *J. Environ. Science*, 18, 1226-1232, 2006.
 49. Karaca G., Taşdemir Y., Transition of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) from Industrial Treatment Sludges to Air with the Effect of Temperature and UV Light, *J. Uludağ Univ.Eng. Faculty*, 21, 1-12, 2016.
 50. EPA (United States Environmental protection Agency), *Passive Samplers for Investigations of Air Quality:*

- Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods, Engineering, page no: 43, 2010, available at: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100MK4Z.PDF?Dockey=4P100MK4Z.PDF>.
51. Birgül A., Kurt-Karakus P. B., Alegria H., Celik H., Cicek T., Güven E., Polyurethane foam (PUF) disk passive samplers derived polychlorinated biphenyls (PCBs) concentrations in the ambient air of Bursa-Turkey: Spatial and temporal variations and health risk assessment, *Chemosphere*, 168, 1345-1355, 2017.
 52. USEPA (US Environmental Protection Agency), Slope Factors for Carcinogens, Washington, DC, 2007.
 53. Syed J.H., Malik R.N., Li J., Zhang G., Jones K.C., Levels, distribution and air soil exchange fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment of Punjab province Pakistan, *Ecotoxicology Environmental Safety*, 97, 189-195, 2013.
 54. Petrik J., Drobna B., Pavuk M., Jursa S., Wimmerova S., Chovancova J., Serum PCBs and organochlorine pesticides in Slovakia: age, gender, and residence as determinants of organochlorine concentrations, *Chemosphere* 65 (3), 410-418, 2006.
 55. International Agency for Research on Cancer (IARC), Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls, Monographs on the evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, France, 107, 439-440, 2016.
 56. Çakmak H., Atak N., Dioxins ve Health Impacts, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Tıp Fakültesi Dergisi, 24 (4), 188-197, 2017.
 57. Skrbic B., Marinkovic V., Antic I., Gegic AP., Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia, *Chemosphere*, 181, 101-110, 2017.
 58. Cachada A., Pato P., Rocha-Santos T., Silva E.F., Duarte A.C., Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils, *Science of the total environment*, 430, 184-192, 2012.
 59. Dumanoğlu Y., Gaga E., Gungörmüş E., Sofuoğlu S.C., Odabasi M., Spatial and seasonal variations, sources, air-soil exchange, and carcinogenic risk assessment for PAHs and PCBs in air and soil of Kutahya, Turkey, the province of thermal power plants, *Science of the total environment*, 580, 920-935, 2017.
 60. Lu H., Liu W., Characterization and risk assessment of polychlorinated biphenyls in City Park soils of Xi'An, China, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 94, 393-398, 2015.
 61. Wu X., Chena A., Wang S., Zoub J., Liua H., Xiao S., Polychlorinated biphenyls in two typical landforms of Southern Anhui province, China: Sources, air-soil exchange, and risk assessment, *Atmospheric Pollution Research*, 9, 569-576, 2018.
 62. Perez-Maldonado I.N., Martinez O.C.A., Ruiz-Vera T., Orta-Garcia S.T., Varela-Silva JA, Human Health Risks Assessment Associated with Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Soil from Different Contaminated Areas of Mexico, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 99, 338-343, 2017.
 63. Toan V.D, Quy N.P, Residues of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment from caubay river and their impacts on agricultural soil, human health risk in kieuky area, Vietnam, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 95, 177-182, 2015.
 64. Başaran B., Kocaeli'de evlerin iç ortam tozunda PBDE, PCB ve PAH kaynaklarının belirlenmesi ve risk tahmini, Master tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018.
 65. Perez-Vazquez F.J., Flores-Ramirez R., Ochoa-Martinez A.C., Carrizales-Yanez L., Ilizaliturri-Hernandez C.A., Moctezuma-Gonzalez J., Pruneda-Alvarez L.G., Ruiz-Vera T., Orta-Garcia S.T., Gonzalez-Palomo A.K., Perez-Maldonado I. N., Human health risks associated with heavy metals in soil in different areas of San Luis Potosí, México, *Human and ecological risk assessment: An International Journal*, 22 (2), 323-336, 2016.
 66. Sun H., Qi Y., Zhang D., Li Q.X., Wang J., Concentrations, distribution, sources and risk assessment of organohalogenated contaminants in soils from Kenya, Eastern Africa, *Environmental Pollution*, 209, 177-185, 2016.