



## Bursa'da Kentsel ve Yarı-Kentsel Bölgelerdeki Poliklorlu Bifenil Konsantrasyonlarının Arı ve Arı Ürünlerinde Belirlenmesi

Mehmet Ferhat SARI<sup>1</sup>, Emre AVCI<sup>2</sup>, Fatma ESEN<sup>3</sup>

<sup>1</sup> B.U.Ü., Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, TURKEY, ORCID ID 0000-0001-7114-7286

<sup>2</sup> B.U.Ü., Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, TURKEY, ORCID ID 0000-0002-0547-2408

<sup>3</sup> B.U.Ü., Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, TURKEY, ORCID ID 0000-0002-1445-0868

Corresponding Author: Mehmet Ferhat SARI, 511904004@ogr.uludag.edu.tr,

### Özet

Bu çalışmada, Bursa'da kentsel ve yarı-kentsel bölgelerdeki arı, polen ve bal örneklerindeki poliklorlu bifenil (PCB) konsantrasyonlarının zamansal ve bölgesel değişimleri ile muhtemel kaynaklarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Örneklem periyodu boyunca arı örneklerindeki toplam 46 PCB ( $\sum_{46}PCB$ ) konsantrasyon seviyeleri kentsel ve yarı-kentsel bölgeler için sırasıyla  $135,5 \pm 6,5$  ng/g ve  $126,4 \pm 26,5$  ng/g olarak belirlenmiştir. Polen örneklerindeki  $\sum_{46}PCB$  konsantrasyonları sırasıyla  $81,5 \pm 23,5$  ng/g ve  $67,6 \pm 27,3$  ng/g, bal örneklerinde ise sırasıyla  $90,8 \pm 19,8$  ng/g ve  $113,0 \pm 46,9$  ng/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen konsantrasyon seviyeleri, literatürde daha önce yapılmış çalışmalarla benzerlik göstermiştir. Örneklem bölgelerindeki PCB'lerin kaynakları ile çevresel taşınımının belirlenmesinde homolog grup dağılımlarından yararlanılmıştır. Arı örneklerinde 3-CI PCB'ler, polen ve bal örneklerinde ise 5- ve 6-CI PCB'ler baskın homolog gruplardır. Homolog grup dağılımlarına göre, her iki örneklem bölgesinde de trafik ve endüstriyel faaliyetler PCB'lerin ana kaynaklarını oluşturmaktadır

### Article Info

Research Article

Received: 29/09/2020

Accepted: 30/11/2020

### Anahtar Kelimeler

Poliklorlu Bifenil, Arı ve Arı Ürünleri, Kalıcı Organik Kirleticiler, Bursa

### Öne Çıkanlar

Çevresel kirliliğin belirlenmesinde arı, bal ve polen örnekleri başarılı bir şekilde biyoindikatör olarak kullanılmıştır. En yüksek PCB konsantrasyonları sırasıyla arı, bal ve polen örneklerinde tespit edilmiştir. Arı örneklerinde 3-CI PCB'ler baskın iken, bal ve polen örneklerinde 5-ve 6-CI PCB'ler baskındır

## Determination of Concentrations of Polychlorinated Biphenyls in Urban and Semi-Urban Areas in Bee and Bee Products

### Abstract

*In this study, it was aimed to determine the temporal and regional changes and possible sources of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in bee, pollen and honey samples in urban and semi-urban areas in Bursa. A total of 46 PCB ( $\sum_{46}PCB$ ) concentration levels in bee samples during the sampling period were determined to be  $135.5 \pm 6.5$  ng/g and  $126.4 \pm 26.5$  ng/g for urban and semi-urban areas, respectively.  $\sum_{46}PCB$  concentrations in pollen samples were determined as  $81.5 \pm 23.5$  ng/g and  $67.6 \pm 27.3$  ng/g, respectively, and in honey samples as  $90.8 \pm 19.8$  ng/g and  $113.0 \pm 46.9$  ng/g, respectively. The concentration levels obtained were similar to previous studies in the literature. Homologous group distributions were used in determining the sources and environmental transport of PCBs in the sampling areas. 3-CI PCBs in bee samples, 5- and 6-CI PCBs in pollen and honey samples were the dominant homologous groups. According to homologous group distributions, traffic and industrial activities constitute the primary sources of PCBs in both sampling areas.*

### Keywords

*Polychlorinated Biphenyls, Bee and Bee Products, Persistent Organic Pollutants, Bursa*

### Highlights

*Bee, honey and pollen samples have been successfully used as bioindicators in determining environmental pollution. The highest PCB concentrations were detected in the bee, honey and pollen samples, respectively. 3-CI PCBs are dominant in bee samples, while 5- and 6-CI PCBs are dominant in honey and pollen samples*

## 1. Giriş

Günümüzde dünya ekosistemi sürekli olarak farklı kirleticiler tarafından kirletilmekte ve bu kirleticilerden bazıları ise çevresel bozunmaya karşı oldukça kararlılık göstermektedir (Alharbi ve ark. 2018). Toksik ve tehlikeli olan kalıcı organik kirleticilerin (KOK'ların) yaygın kullanımları ve ekosistemler üzerindeki çevresel etkileri nedeniyle önemli kirleticiler arasında yer almaktadır (Nguyen ve ark. 2020). KOK'ların kullanımlarının ve üretimlerinin azaltılması ve/veya ortadan kaldırılması amacıyla birçok ülke tarafından 2001 yılında Stockholm Sözleşmesi imzalanmıştır (Fang ve ark. 2020). Poliklorlu bifeniller (PCB'ler) Stockholm Sözleşmesi'nde endüstriyel kimyasallar olarak listeye eklenen ilk KOK'lardır (Fang ve ark. 2020). Genel kimyasal formülleri  $C_{12}H_{(10-x)}Cl_x$  olan PCB'ler, 1-10 klor atomunun farklı konum ve biçimde bağlanmasıyla oluşan ve 209 türü bulunan kimyasal maddelerdir (Yang ve ark. 2020). PCB'ler sahip oldukları kalıcılık, lipofilik ve biyoakümülyasyon potansiyelleri nedeniyle hem insanlar hem de diğer canlılar için son derece tehlikeli kimyasallardır (Jeong ve ark. 2018; Yang ve ark. 2020). PCB'ler transformatörler, dielektrik sıvılar ve kapasitörlerdeki ısı eşanjörleri olarak kullanılmalarına rağmen, göstermiş oldukları toksisite ve kanserojenik özellikler nedeniyle 1970'lerde yasaklanmıştır (Wang ve ark. 2011). Stockholm Sözleşmesi'ni onaylayan birçok ülke gibi Türkiye'de de PCB'ler hiçbir zaman üretilmemiş ancak PCB

içeren transformatörler, dielektrik sıvılar ve kapasitörler uzun yıllar boyunca kullanılmıştır (Kurt-Karakus ve ark. 2018).

Kirleticiler hava, su, toprak ve bitki yoluyla arı ve arı ürünlerine (bal, polen ve nektar) ulaşabilir ve arılar ile kovanlara taşınabilirler (Bogdanov 2006). Arılar, eser elementler, ağır metaller, radyonüklidler ve PCB'ler gibi kirleticilerin dağılımlarını ve etkilerini izlemek için kullanılabilir (Sari ve ark. 2020). Çevresel kirliliğin arılar ile belirlenmesi literatürde sıklıkla başvurulan bir yöntemdir ve literatürde yapılan birçok çalışmada “ideal biyoindikatörler” olarak görülmektedir (Rissato ve ark. 2007; Chiesa ve ark. 2016). Çünkü arılar, 7 km<sup>2</sup> alan içerisinde çiçeklerden polen ve nektar toplamak için her gün yaklaşık olarak 8-10 kez buldukları kovandan dışarı çıkmakta ve bu işlem sırasında çeşitli partikül maddeleri, mikroorganizmaları ve kimyasal maddeleri bünyelerine almaktadırlar (Rissato ve ark. 2007; Calatayud-Vernich ve ark. 2018). Ayrıca arılar, vücutlarının kıllı olması nedeniyle KOK'ları bünyelerinde kolayca alabilmekte ve bünyelerinde tuttıkları KOK'ları kovanlara taşıyabilmektedirler (Lambert ve ark. 2012). Bu nedenle de bal ve polen gibi kovan matrisleri bu kirleticilerden etkilenmektedir (Villalba ve ark. 2020). Arılar bu özelliklerinden dolayı son zamanlarda çevre kirliliğinin biyoindikatörleri olarak kullanılmaktadır (Rissato ve ark. 2007; Sari ve ark. 2020).

Bal, birçok insan tarafından sıklıkla tüketilen doğal bir gıdadır. Balın kompozisyonu çevresel koşullara, iklim şartlarına, depolanma ve toplama yöntemlerine ve çevrede bulunan bitkilere ve çiçeklere göre değişiklik göstermektedir (Mohr ve ark. 2014). Arılar tarafından bitki salgılarından ve/veya nektarlardan üretilen bal, çoğunlukla hiçbir koruyucu ve katkı maddesi içermeyen doğal bir üründür (Chiesa ve ark. 2016). Polenler çeşitli bilim dallarında ve çalışmalarında “Dünya'nın en iyi gıdaları” olarak tarif edilmektedir (Kieliszek ve ark. 2018). Polenler içeriğinde yüksek miktarlarda vitamin, lipit, antioksidan ve aminoasit gibi bileşikler barındırdıklarından insanlar olarak sıklıkla tercih edilen fonksiyonel gıdalardır (Ares ve ark. 2018). Arılar tarafından bitkilerden toplanan polenlerin bir kısmı direkt olarak arılar tarafından tüketilirken bir kısmı ise işçi arıların beslenmesi için kovalara taşınmaktadır (Beyer ve ark. 2018).

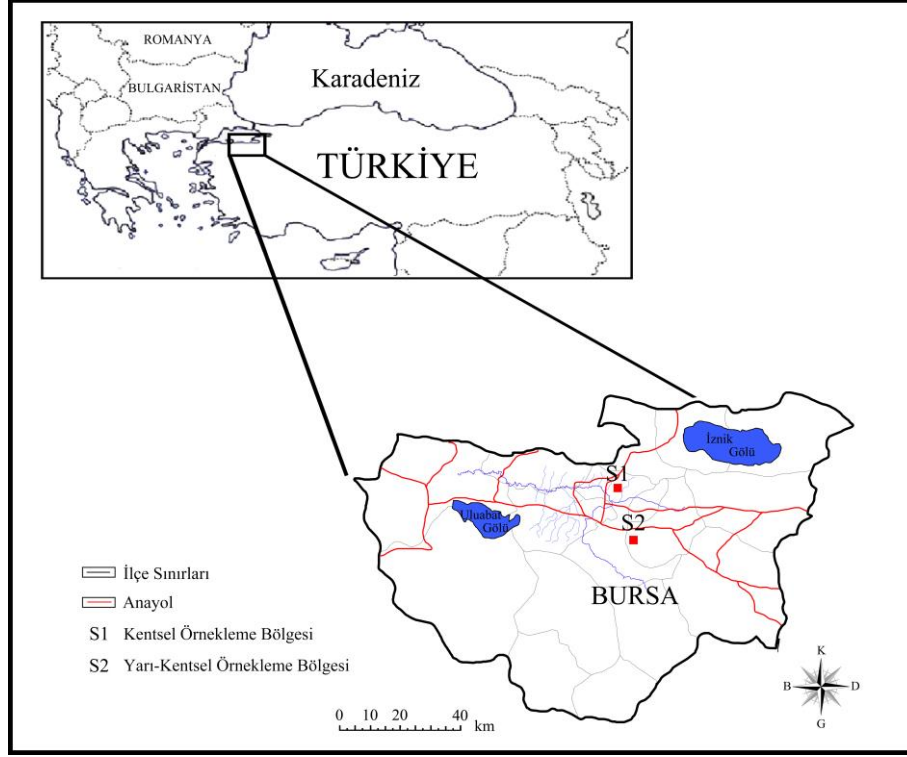
Gıda güvenilirliğinin esas amaçları arasında, tarım ve hayvancılık sektörlerinde kullanılan KOK'lar ile gıdalarda bulunabilecek kalıntı veya kirleticilerin kontrolü yer almaktadır (Schröder ve ark. 2016). Günümüzde hızla artan kentleşme ve sanayileşme ekosistem ve çevre üzerinde bozulmalara neden olmaktadır (Altunay ve ark. 2019). Kentleşme ve sanayileşmede artan gelişmeler nedeniyle hava, su, toprak ve bitki yaşamı etkilenmektedir (Meo ve ark. 2017). Bu çalışmada, Bursa'da kentsel ve yarı-kentsel bölgelerden alınan arı, bal ve polen örneklerindeki PCB konsantrasyonları ile muhtemel kaynaklarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve metot

### 2.1. Örneklem bölgeleri ve periyotları

Bu çalışma, Bursa ili sınırlarında bulunan kentsel ve yarı-kentsel bölgelerden Mayıs-Eylül 2017 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Kentsel örneklem bölgesi olarak Ovaakça, yarı-kentsel örneklem bölgesi olarak da Cumalıkızık seçilmiştir. Ovaakça örneklem bölgesi, Bursa'nın kuzeyinde (40°17'11.16"K ve 29°5'13.20"D), Cumalıkızık

örnekleme bölgesi ise Bursa'nın güneyinde ( $40^{\circ}10'8.30''K$  ve  $29^{\circ}10'26.82''D$ ) yer almaktadır. Ovaakça örnekleme bölgesi, İstanbul-Bursa anayoluna yaklaşık 1,5 km, Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi'ne ise yaklaşık 3 km uzaklıkta, Cumalıkızık örnekleme bölgesi ise anayola 2 km, yerleşim bölgesine ise 3 km uzaklıkta yer almaktadır. Örnekleme bölgeleri Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Örnekleme bölgeleri

Arı ve polen örnekleri Mayıs-Eylül 2017 tarihleri arasında, bal örnekleri ise bal akışının yoğun olduğu Temmuz-Eylül 2017 tarihleri arasında toplanmıştır. Örnekleme periyodu olarak iki hafta (aylık 2 örnek) seçilmiştir. Arı, bal ve polen örneklerinin örnekleme alanlarını temsil edebilmesi amacıyla tüm kovanlardan alınarak homojen olarak kullanılmıştır. Alınan örnekler soğutucu kaplara konularak laboratuvar ortamına getirilmiş ve analizleri gerçekleştirilinceye kadar  $-20^{\circ}C$ 'de derin dondurucularda muhafaza edilmiştir.

## 2.2. Örneklerin ekstraksiyon ve fraksiyonlara ayrılması işlemleri

Arı ve polen örneklerinden 2'şer gram tartılıp, iyice ezildikten sonra cam şişelere alınmış ve üzerlerine 50 mL diklorometan/petrolüm eter (DCM/PE) (1/1) karışımı, analitik verimin belirlenmesi amacıyla da 1 mL surrogate standardı eklenmiştir. Daha sonra cam şişeler 2 saat çalkalayıcıya konulmuştur. Çalkalayıcıdan alınan örnekler 30 dakika boyunca ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilmiştir (Sari ve ark. 2020). Bal örnekleri ise yaklaşık 1 gram alınarak üzerine 10 mL saf suda eklenerek çözündürülmüştür. Çözünen bal örnekleri ayırma hunisine alınarak üzerlerine sırasıyla 50'şer mL metanol, doymuş tuz çözeltisi, saf su ve 40 mL DCM ilave edilmiştir. Analitik verimin belirlenmesi amacıyla da 1 mL surrogate standardı eklenmiştir. Örnekler yarım saat çalkalandıktan sonra faz ayrımının gerçekleşmesi amacıyla 15 dakika bekletilmiştir. 15 dakikanın sonunda alttaki faz ayrı bir cam şişeye alınmıştır. Daha sonra ayırma hunisine tekrar 40

mL DCM ilave edilip, faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra alttaki faz, ilk faz ayrımının alındığı cam şişeye aktarılmıştır. Bu işlem 2 kez daha tekrar edilmiştir. Faz ayrımının toplandıkları şişelerdeki solventli karışım yaklaşık 25 gram sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) içeren ayırma kolonundan süzdürülmüştür (Sari ve ark. 2020). Tüm örnekler daha sonra son hacimleri 2 mL olacak şekilde döner buharlaştırıcı yardımıyla azaltılmıştır (Esen ve ark. 2008). Arı, bal ve polen örneklerinin fraksiyonlarına ayrılması işlemi sırasında cam yünü, silisik asit (3 gram), alümina (2 gram) ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'den oluşan fraksiyon kolonu kullanılmıştır (Esen ve ark. 2008). Fraksiyon kolonu sırasıyla 20'şer mL DCM ve PE ile temizlenmiştir. Temizlenen fraksiyon kolonuna döner buharlaştırıcı yardımıyla hacimleri 2 mL'ye indirilen örnekler boşaltılmıştır. Daha sonra kolonun altına temiz bir şişe yerleştirilerek kolonun üzerine 25 mL PE ilave edilmiştir. Böylelikle örneklerdeki PCB fraksiyonu toplanmıştır. Fraksiyonlara ayrılan arı, bal ve polen örnekleri döner buharlaştırıcı kullanılarak ilk olarak hacimleri 5 mL'ye indirilmiş daha sonra üzerine 15 mL hekzan (HEX) ilave edilip son olarak örnek hacimleri 2 mL'ye düşürülmüştür (Sari ve ark. 2020).

### 2.3. Enstrümantal Analiz

Örneklerin hazırlanması, taşınması, saklanması ve laboratuvar analizleri sırasında oluşabilecek kirliliğin belirlenmesi amacıyla örnek sayısının en az %10'u kadar şahit örnekler alınmıştır. Arı, bal ve polen örneklerinin şahit örnekleri  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılarak alınmıştır. Arı, bal, polen ve şahit örneklerindeki PCB'lerin kütle değerleri gaz kromatograf cihazı ile bu cihaza bağlı olan mikro-elektron yakalama dedektörü (GC- $\mu$ ECD) kullanılarak belirlenmiştir. GC- $\mu$ ECD'de uygulanan ayırma metodu şu şekildedir; fırın başlangıç sıcaklığı 70 °C (2 dakika bekleme), ardından 150 °C'ye yükseltme (25 °C/dk), daha sonra 200 °C'ye yükseltme (3 °C/dk), daha sonra 280 °C'ye yükseltme (8 °C/dk) ve bu sıcaklıkta 8 dakika bekleme ve son olarak 300 °C'ye yükseltme (10 °C/dk) ve bu sıcaklıkta 2 dakika beklemedir. Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı (1,9 mL/dk) ve make-up gazı olarak da azot gazı kullanılmıştır. GC- $\mu$ ECD'de HP-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu$ m) kapiler kolon kullanılmıştır. Bu çalışmada toplam 46 PCB konjenerleri dikkate alınmıştır. Bu PCB konjenerleri; PCB #6, #8/5, #19, #15/17, #16/32, #26, #31, #21, #22, #45, #44, #37/42, #100, #74, #61/70, #66/95, #91, #99, #119, #86, #85, #135/144, #118, #123, #131, #138/163, #128, #167, #174, #156/171/202, #172, #180, #200, #169, #207 ve #206'dır.

### 2.4. Kalite Kontrol/Kalite Güvenirlik

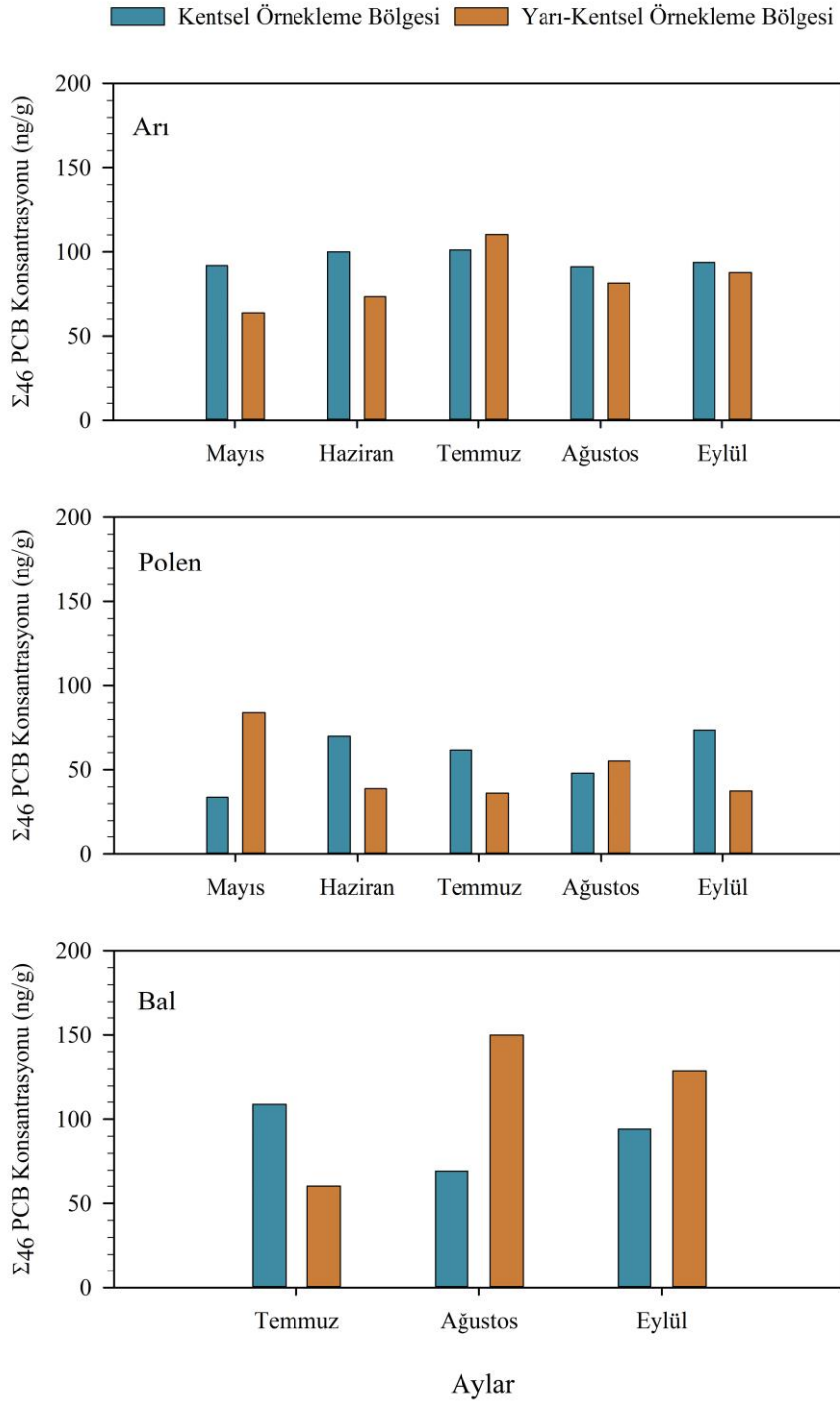
Laboratuvar çalışmaları sırasında kullanılan tüm cam ve çelik malzemeler sırasıyla musluk suyu, saf su, aseton (ACE) ve PE kullanılarak yıkanmıştır. Daha sonra yıkanan malzemeler 105 °C'de etüvde en az 1 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan örnekler desikatörde soğutulmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçların güvenilir ve doğru olabilmesi amacıyla hem ulusal hem de uluslararası literatürde kabul görmüş metod ve yöntemler uygulanmıştır. Arı, bal ve polen örneklerinin laboratuvar ortamına getirilmesi, analizlerinin yapılması ve muhafaza edilmesi sırasında oluşabilecek kayıpların da hesaplamalara dahil edilebilmesi amacıyla tüm örnekler ekstraksiyon işlemleri sırasında surrogate standardı ilave edilmiştir. Surrogate standardı 4'er ng/mL konsantrasyonlarındaki PCB#14, PCB#65 ve PCB#166 bileşiklerinden oluşmaktadır. Her iki örnekleme bölgesindeki arı, bal ve polen örnekleri için verim değerleri %50-%120 arasında olan örnekler hesaplamalara dahil edilmiştir. Şahit numunelerdeki PCB'lerin ortalama kütle değerlerine standart sapmalarının 3 katının eklenmesiyle belirleme sınırı

değerleri (LOD) elde edilmektedir (Ortalama + 3 Standart sapma) (Esen ve ark. 2008; Sari ve ark. 2020). LOD değerlerinden küçük olan PCB konjenerleri hesaplamalara dahil edilmemiştir. Ayrıca olası kirliliğin konsantrasyon değerleri üzerindeki etkilerini en aza indirmek amacıyla örneklerdeki konsantrasyon değerlerinden şahit numunelerdeki ortalama konsantrasyon değerleri çıkarılmıştır.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Arı ve arı ürünlerindeki PCB konsantrasyonlarının zamansal dağılımları

Bu çalışmada değerlendirilen toplam 46 PCB ( $\sum_{46} \text{PCB}$ ) konjenerleri için örnekleme periyodu boyunca kentsel ve yarı kentsel bölgeler için arı örneklerinden elde edilen konsantrasyon seviyeleri sırasıyla  $95,7 \pm 4,6$  ng/g ve  $83,4 \pm 17,5$  ng/g'dır (Şekil 2). Kentsel bölgede en yüksek PCB konsantrasyonları Haziran ayında, en düşük PCB konsantrasyonları ise Ağustos ayında ölçülmüştür. Benzer şekilde, yarı-kentsel bölgede en yüksek PCB konsantrasyonları Temmuz ayında, en düşük PCB konsantrasyonları ise Mayıs ayında ölçülmüştür. Ayrıca kentsel örnekleme bölgesindeki PCB konsantrasyonları homojen olarak dağılım gösterirken, yarı-kentsel örnekleme bölgesinde ise heterojen dağılım göstermektedir. Bu durum örnekleme bölgelerinin farklı karakterdeki alanları temsil etmesinin etkili olduğu düşünülmektedir. Oziolor ve ark. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, yoğun sanayi ve trafik emisyonlarının varlığında kirlenici konsantrasyonlarının zamansal dağılımlarının homojen olduğu raporlanmıştır. Kentsel örnekleme bölgesi hem sanayinin hem de trafiğin yoğun olduğu bir alanı temsil etmesi, PCB'lerin homojen dağılmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, Drummond ve ark. (2017) tarafından trafik emisyonlarının arılar üzerindeki davranışlarının incelendiği çalışmada, 100 ng/mL konsantrasyon seviyesindeki Aroclor 1254 (PCB karışımı) bileşiğine maruz kalan arılar, trafik emisyonlarına maruz kalan arılara göre daha fazla uçuş eğilimi gösterdikleri belirtilmiştir. Kentsel örnekleme bölgesinde PCB'lerin homojen dağılmasında trafik emisyonlarının bu bölgede etkili olmasından kaynaklandığı da düşünülmektedir.



Şekil 2. Arı ve arı ürünlerindeki PCB konsantrasyonlarının zamansal dağılımları

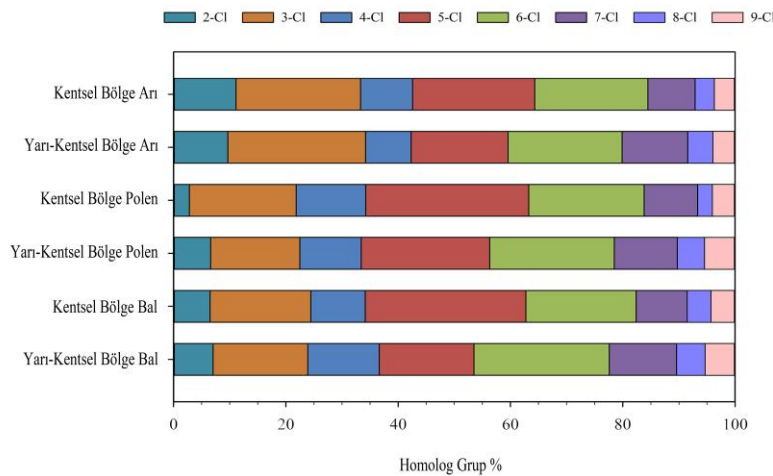
Polen örneklerindeki  $\sum_{46}\text{PCB}$  konsantrasyon değerleri kentsel ve yarı kentsel bölgeler için sırasıyla  $57,4 \pm 16,6$  ng/g ve  $50,3 \pm 20,4$  ng/g'dır. Kentsel ve yarı-kentsel bölgelerdeki polen örneklerinde ölçülen PCB konsantrasyonlarının arasında anlamlı bir farklılık bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ). PCB'lerin suda çözünürlük değerleri çok düşük olduğu için kirlenmiş topraklarda büyüyen bitkiler tarafından alınması zordur ve bu nedenle çiçeklerin polenlerinde görülmezler (Sanchez-Bayo ve Goka, 2016). Bu sebepten dolayı arı ve bal örneklerine göre polen örneklerinde nispeten daha düşük konsantrasyon

seviyeleri gözlenmiştir (Sanchez-Bayo ve Goka, 2014). Ayrıca hem polen hem de arı örneklerindeki PCB konsantrasyon dağılımlarına bakıldığında; yarı-kentsel örnekleme bölgesinde yaz aylarında polen örneklerindeki PCB konsantrasyonlarının azaldığı, aynı dönemde arı örneklerinde arttığı görülmektedir. Bu durum, özellikle yaz aylarında PCB'lerin topraktan buharlaşıp dış ortam havasında konsantrasyon seviyelerinde artışa neden olmaktadır (Bruckmann ve ark. 2013). Dolayısıyla dış ortam havasıyla direkt temas halinde olan arıların konsantrasyon seviyelerinde bir artış olduğu düşünülmektedir.

Bal örneklerindeki  $\sum_{46}$ PCB konsantrasyon değerleri kentsel ve yarı kentsel bölgeler için sırasıyla  $90,8 \pm 19,8$  ng/g ve  $113,0 \pm 46,9$  ng/g'dır. Kentsel örnekleme bölgesindeki en yüksek PCB konsantrasyon seviyeleri Temmuz ayında, en düşük PCB konsantrasyon seviyeleri ise Ağustos ayında ölçülmüştür. Yarı-kentsel örnekleme bölgesinde ise en yüksek PCB konsantrasyon seviyeleri Ağustos ayında, en düşük PCB konsantrasyon seviyeleri ise Temmuz ayında ölçülmüştür. Polen örneklerine benzer şekilde bal örneklerinde de aylık konsantrasyon seviyeleri arasında bir farklılık bulunmamıştır ( $p > 0,05$ ). Chiesa ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, bal örneklerinde ölçülen PCB konsantrasyon seviyelerinin dağılımlarında bölgelerin önemsiz olduğu belirtilmiştir. Ayrıca balların kovan içerisinde bulunmaları ve buna bağlı olarak da çevresel faktörlerden daha az etkilenmeleri de bölgesel benzerliklerin açıklanmasında etkilidir (Chiesa ve ark. 2016). Kahramanmaraş'ta bal örneklerindeki PCB konsantrasyon seviyelerinin değerlendirildiği bir çalışmada,  $\sum_{7}$ PCB konsantrasyon seviyelerinin 0.37-2.31 ng/g (ortalama  $\pm$  standart sapma  $1,5 \pm 1,1$  ng/g) arasında değiştiği belirtilmiştir (Erdoğan, 2007). Erdoğan, (2007) tarafından yapılan çalışmada elde edilen düşük konsantrasyon seviyelerinin ekstraksiyon işlemi sırasında bal örneklerinin bir filtreden süzülmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

### 3.2. Olası PCB kaynaklarının belirlenmesi

Homolog gruplar ortamdaki olası PCB kaynaklarının, çevresel tanışmalarının ve davranışlarının belirlenmesinde standart bir yöntem olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Habibullah-Al-Mamun ve ark. 2019). Bu çalışmada elde edilen homolog grup dağılımları Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. Örnekleme materyallerine ait PCB homolog grup dağılımları



Örnekleme periyodu boyunca her iki örnekleme bölgesindeki arı örneklerinde 3-CI PCB'ler baskın iken, polen ve bal örneklerinde ise 5- ve 6-CI PCB'ler baskındır. Hong ve ark. (2015) tarafından Çin'in subtropikal ve kıyı bölgelerinde yaptıkları bir çalışmada, 3- ve 4-CI homolog gruplarının yoğun trafikten ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklandığı belirtilmiştir. Kentsel örnekleme bölgesindeki 3-CI PCB'lerin baskın olması, bu bölgenin hem trafiğin hem de endüstrinin yoğun olduğu bir bölgeyi temsil etmesi, yarı-kentsel bölgede ise taşınım olaylarının fazla olması ile açıklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda düşük klorlu PCB'ler yüksek klorlu PCB'lere göre daha uçucudur (Aydın ve ark. 2014). Arı örneklerinin gün içerisinde çiçeklerden polen ve nektar toplamak için kovanlardan 8-10 kez dışarı çıktıkları bilinmektedir (Rissato ve ark. 2007). Bu nedenle bal ve polen örneklerine göre dış ortam havasından daha çok etkilenmektedir. Ayrıca örnekleme periyodunun yaz mevsimi olması nedeniyle düşük klorlu PCB'lerin buharlaşmasına bağlı olarak yüksek klorlu PCB'lerin baskın olması beklenmektedir (Aydın ve ark. 2014).

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, Bursa'da kentsel ve yarı-kentsel bölgelerdeki poliklorlu bifenillerin (PCB'lerin) arı, polen ve bal örneklerindeki konsantrasyon dağılımları ile muhtemel kaynakları belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen temel sonuçlar aşağıda verilmiştir;

- Her iki örnekleme bölgesindeki en yüksek PCB konsantrasyon seviyeleri sırasıyla arı, bal ve polen örneklerinde ölçülmüştür. Arılardaki yüksek konsantrasyon seviyelerinin vücutlarında bulunan tüylerin PCB'leri kolayca tutmalarından kaynaklandığı belirlenmiştir.
- Kentsel örnekleme bölgesinde arı ve polen, yarı-kentsel örnekleme bölgesinde ise bal örneklerinde daha yüksek PCB konsantrasyonları seviyeleri gözlenmiştir. Bu durum bal örneklerinin aksine, arı ve polen örneklerinin dış ortam havası ile daha fazla temas halinde olması ve buna bağlı olarak endüstriyel kaynaklara daha fazla maruz kalmasıyla açıklanmaktadır.
- Örnekleme bölgelerindeki PCB kaynaklarının belirlenmesinde homolog gruplardan yararlanılmıştır. Arı örneklerinde genellikle düşük klorlu PCB'ler baskın iken, bal ve polen örneklerinde ise yüksek klorlu PCB'ler baskındır. Buradan da her iki örnekleme bölgelerindeki PCB konsantrasyonlarının dağılımlarında trafik ve endüstriyel faaliyetlerin etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

#### 5. Kaynaklar

**Alharbi, O.M.L., Basheer, A.A., Khattab, R.A., Ali, I., 2018.** Health and environmental effects of persistent organic pollutants. J. Mol. Liq. 263, 442–453. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>

**Altunay, N., Elik, A., Gürkan, R., 2019.** Monitoring of some trace metals in honeys by flame atomic absorption spectrometry after ultrasound assisted-dispersive liquid liquid microextraction using natural deep eutectic solvent. *Microchem. J.* 147, 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.003>

**Ares, A.M., Valverde, S., Bernal, J.L., Nozal, M.J., Bernal, J., 2018.** Extraction and determination of bioactive compounds from bee pollen. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 147, 110–124. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.08.009>

**Aydin, Y.M., Kara, M., Dumanoglu, Y., Odabasi, M., Elbir, T. 2014.** Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. *Atmospheric Environment*, 97, 271–285. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.032>

**Barraza, A.D., Komoroske, L.M., Allen, C.D., Eguchi, T., Gossett, R., Holland, E., Lawson, D.D., LeRoux, R.A., Lorenzi, V., Seminoff, J.A., Lowe, C.G., 2020.** Persistent organic pollutants in green sea turtles (*Chelonia mydas*) inhabiting two urbanized Southern California habitats. *Mar. Pollut. Bull.* 153, 110979. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110979>

**Beyer, M., Lenouvel, A., Guignard, C., Eickermann, M., Clermont, A., Kraus, F., Hoffmann, L., 2018.** Pesticide residue profiles in bee bread and pollen samples and the survival of honeybee colonies—a case study from Luxembourg. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 32163–32177. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3187-4>

**Bogdanov, S. 2006.** Contaminants of bee products, *Apidologie*, 37(2006): 1-18. <https://doi.org/10.1051/apido:2005043>

**Bruckmann, P., Hiester, E., Klees, M., Zetzsch, C. 2013.** Trends of PCDD/F and PCB concentrations and depositions in ambient air in Northwestern Germany. *Chemosphere*, 93(8): 1471-1478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.029>

**Calatayud-Vernich, P., Calatayud, F., Simó, E., Picó, Y., 2018.** Pesticide residues in honey bees, pollen and beeswax: Assessing beehive exposure. *Environ. Pollut.* 241, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.062>

**Chiesa, L.M., Labella, G.F., Giorgi, A., Panseri, S., Pavlovic, R., Bonacci, S., Arioli, F., 2016.** The occurrence of pesticides and persistent organic pollutants in Italian organic honeys from different productive areas in relation to potential environmental pollution. *Chemosphere* 154, 482–490. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.004>

**Drummond, J., Williamson, S. M., Fitchett, A. E., Wright, G. A., Judge, S. J. 2017.** Spontaneous honeybee behaviour is altered by persistent organic pollutants. *Ecotoxicology*, 26(1); 141–150. <https://doi.org/10.1007/s10646-016-1749-0>

**Erdoğan, Ö. 2007.** Levels of selected pesticides in honey samples from Kahramanmaraş, Turkey. *Food Control*, 18(2007): 866-871. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2006.05.001>

**Esen, F., Cindoruk, S.S., Taşdemir, Y. 2008.** Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey. *Environ. Pollut.* 152(2): 461–467. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.05.031>

**Fang, J., Zhao, H., Zhang, Y., Lu, M., Cai, Z., 2020.** Atmospheric pressure chemical ionization in gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of persistent organic pollutants. *Trends Environ. Anal. Chem.* 25, <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00076>

**Jeong, Y., Lee, S., Kim, Sunmi, Park, J., Kim, H.J., Choi, G., Choi, S., Kim, Sungjoo, Kim, S.Y., Kim, Sungkyoon, Choi, K., Moon, H.B., 2018.** Placental transfer of persistent organic pollutants and feasibility using the placenta as a non-invasive biomonitoring matrix. *Sci. Total Environ.* 612, 1498–1505. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.054>

**Kieliszek, M., Piwowarek, K., Kot, A.M., Błażej, S., Chlebowska-Śmigiela, A., Wolska, I., 2018.** Pollen and bee bread as new health-oriented products: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 71, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.10.021>

**Kurt-Karakus, P.B., Ugranli-Cicek, T., Sofuoglu, S.C., Celik, H., Gungormus, E., Gedik, K., Sofuoglu, A., Okten, H.E., Birgul, A., Alegria, H., Jones, K.C., 2018.** The first countrywide monitoring of selected POPs: Polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and selected organochlorine pesticides (OCPs) in the atmosphere of Turkey. *Atmos. Environ.* 177, 154–165. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.021>

**Lambert, O., Veyrand, B., Durand, S., Marchand, P., Le Bizec, B., Piroux, M., Puyo, S., Thorin, C., Delbac, F., Pouliquen, H. 2012.** Polycyclic aromatic hydrocarbons: bees, honey and pollen as sentinels for environmental chemical contaminants. *Chemosphere* 86:98–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.025>

**Habibullah-Al-Mamun, M., Kawser Ahmed, M., Saiful Islam, M., Tokumura, M., Masunaga, S. 2019.** Occurrence, distribution and possible sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the surface water from the Bay of Bengal coast of Bangladesh. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 167, 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.052>

**Hong, Y., Chen, J., Zhang, F., Zhang, H., Xu, L., Yin, L., Chen, Y. 2015.** Effects of urbanization on gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in a coastal city, China: levels, sources, and health risks. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(19), 14919–14931. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4616-2>

**Meo, S.A., Al-Asiri, S.A., Mahesar, A.L., Ansari, M.J., 2017.** Role of honey in modern medicine. *Saudi J. Biol. Sci.* 24, 975–978. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2016.12.010>

**Mohr, S., García-Bermejo, Á., Herrero, L., Gómara, B., Costabeber, I.H., González, M.J., 2014.** Levels of brominated flame retardants (BFRs) in honey samples from

different geographic regions. *Sci. Total Environ.* 472, 741–745. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.035>

**Nguyen, V.H., Smith, S.M., Wantala, K., Kajitvichyanukul, P., 2020.** Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs): A review. *Arab. J. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.04.028>

**Oziolor, E.M., Apell, J.N., Winfield, Z.C., Back, J.A., Usenko, S., Matson, C.W., 2018.** Polychlorinated biphenyl (PCB) contamination in Galveston Bay, Texas: Comparing concentrations and profiles in sediments, passive samplers, and fish. *Environ. Pollut.* 236, 609–618. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.086>

**Rissato, S.R., Galhiane, M.S., de Almeida, M. V., Gerenutti, M., Apon, B.M., 2007.** Multiresidue determination of pesticides in honey samples by gas chromatography-mass spectrometry and application in environmental contamination. *Food Chem.* 101, 1719–1726. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.034>

**Sanchez-Bayo, F., Goka, K., 2014.** Pesticide residues and bees - A risk assessment. *PLoS One* 9. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0094482>

**Sari, M.F., Gürkan Ayyıldız, E., Esen, F. 2020.** Determination of polychlorinated biphenyls in honeybee, pollen, and honey samples from urban and semi-urban areas in Turkey. *Environ Sci Pollut Res* 27, 4414-4422. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07013-w>

**Schröder, C.H.K., Pinhel, M.F.M., Mendonça, A.O., 2016.** The Brazilian strategy for monitoring persistent organic pollutants in food obtained from animals. *Sci. Total Environ.* 573, 1370–1379. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.076>

**Villalba, A., Maggi, M., Ondarza, P.M., Szawarski, N., Miglioranza, K.S.B., 2020.** Influence of land use on chlorpyrifos and persistent organic pollutant levels in honey bees, bee bread and honey: Beehive exposure assessment. *Sci. Total Environ.* 713, 136554. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136554>

**Wang, S., Zhang, S., Huang, H., Zhao, M., Lv, J., 2011.** Uptake, translocation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in maize (*Zea mays* L.). *Chemosphere* 85, 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.002>

**Yang, L., Jin, F., Liu, G., Xu, Y., Zheng, M., Li, C., Yang, Y., 2020.** Levels and characteristics of polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Chaobai river, a source of drinking water for Beijing, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 189, 109922. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109922>