

**BURSA’DA POLİKLORLU BİFENİL (PCB)
KONSANTRASYONLARININ ZAMANSAL VE
MEKANSAL DEĞİŞİMLERİNİN AKTİF-PASİF HAVA
ÖRNEKLEYİCİLERİ VE ARI-ARI ÜRÜNLERİ İLE
BELİRLENMESİ**

Mehmet Ferhat SARİ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BURSA'DA POLİKLORLU BİFENİL (PCB) KONSANTRASYONLARININ
ZAMANSAL VE MEKANSAL DEĞİŞİMLERİNİN AKTİF-PASİF HAVA
ÖRNEKLEYİCİLERİ VE ARI-ARI ÜRÜNLERİ İLE BELİRLENMESİ**

Mehmet Ferhat SARİ

Doç. Dr. Fatma ESEN
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

TEZ ONAYI

Mehmet Ferhat SARI tarafından hazırlanan “BURSA'DA POLİKLORLU BİFENİL (PCB) KONSANTRASYONLARININ ZAMANSAL VE MEKANSAL DEĞİŞİMLERİNİN AKTİF - PASİF HAVA ÖRNEKLEYİCİLERİ VE ARI-ARI ÜRÜNLERİ İLE BELİRLENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Fatma ESEN

Başkan : Doç. Dr. Fatma ESEN
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Üye : Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Üye : Dr. Öğr. Üyesi. Saadet HACISALİHOĞLU
Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri
Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

../..

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

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

beyan ederim.

.../.../.....

Mehmet Ferhat SARI

ÖZET

Yüksek Lisans

BURSA'DA POLİKLORLU BİFENİL (PCB) KONSANTRASYONLARININ ZAMANSAL VE MEKANSAL DEĞİŞİMLERİNİN AKTİF-PASİF HAVA ÖRNEKLEYİCİLERİ VE ARI-ARI ÜRÜNLERİ İLE BELİRLENMESİ

Mehmet Ferhat SARİ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatma ESEN

Bu çalışmada, Bursa ilinin kentsel ve yarı-kentsel (Ovaakça ve Cumalıkızık) bölgelerinden alınan hava örnekleri ile arı, bal ve polen örneklerindeki poliklorlu bifenillerin (PCB'lerin) konsantrasyon seviyeleri, kaynakları, meteorolojik faktörler ile olan ilişkileri ve kanser riski indeksleri değerlendirilmiştir. Hava örneklerinin toplanmasında pasif ve aktif (yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ)) olmak üzere iki örnekleyici tipi kullanılmıştır. Örneklem periyodu olarak pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) için Mayıs 2017-Nisan 2018; YHHÖ'ler ile arı, bal ve polen örnekleri için arıcılık dönemi olan Mayıs-Eylül 2017 tarihleri seçilmiştir.

PHÖ yardımıyla hesaplanan ortalama toplam 50 PCB ($\sum_{50} \text{PCB}$) konsantrasyonu Ovaakça ve Cumalıkızık örneklem bölgeleri için sırasıyla $679,57 \pm 294,24 \text{ pg/m}^3$ ve $874,05 \pm 291,78 \text{ pg/m}^3$ olarak bulunmuştur. Benzer şekilde YHHÖ yardımıyla hesaplanan $\sum_{50} \text{PCB}$ konsantrasyonları (gaz+partikül faz) ise sırasıyla $659,51 \pm 159,74 \text{ pg/m}^3$ ve $586,31 \pm 151,36 \text{ pg/m}^3$ değerlerini almıştır. Arı, bal ve polen örneklerindeki PCB seviyeleri ise Ovaakça örneklem bölgesi için sırasıyla $114,44 \pm 20,36$, $104,89 \pm 31,48$ ve $65,89 \pm 13,54 \text{ ng/g}$ kuru ağırlık (ka), Cumalıkızık örneklem bölgesi için ise sırasıyla $119,41 \pm 45,13$, $112,75 \pm 21,57$ ve $46,52 \pm 8,85 \text{ ng/g}$ ka olarak hesaplanmıştır. Her iki bölge arasındaki PCB kaynakları ile zamansal olarak konsantrasyon dağılımları arasındaki farklılıklar/benzerlikler ayrılma katsayısı (COD) ve pearson korelasyon katsayısı (PCC) gibi istatistiksel yöntemler yardımıyla belirlenmiştir. Genellikle örneklem bölgelerindeki PCB kaynakları ile konsantrasyon dağılımlarının farklı olduğu tespit edilmiştir. Örneklem materyalleri ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiye bakıldığında; sıcaklık ve bağıl nem arasında anlamlı ilişki tespit edilmiştir. PHÖ kullanarak elde edilen PCB'lerin soluma yoluyla, bal ve polen örneklerini kullanarak da PCB'lerin sindirim yoluyla (tüketilerek) yetişkinlerde (70 yaş) ve çocuklarda (9 yaş) oluşabilecek kanser riski hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre, yetişkinlerde ve çocuklarda hem soluma hem de sindirim yoluyla oluşabilecek herhangi bir kanser riski belirlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliklorlu bifenil, bal, polen, arı, pasif ve aktif hava örnekleyiciler

2019, ix + 78 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF TEMPORAL AND SPATIAL CHANGES OF POLYCHLORINATED BIPHENYL (PCB) CONCENTRATIONS WITH THE ACTIVE-PASSIVE AIR SAMPLERS AND BEE-BEE PRODUCTS

Mehmet Ferhat SARİ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatma ESEN

In this study, concentration levels, sources, relationship with meteorological factors and cancer risk indices of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the ambient air, bee, honey and pollen samples collected from urban and semi-urban areas in Bursa province were evaluated. Two types of samplers, passive and active (high volume air sampler (HVAS)) were used in the collection of air samples. As the sampling period, May 2017-April 2018 was selected for the passive air samplers (PASs); May-September 2017, which was the period of beekeeping, was selected for HVASs and bee, honey and pollen samples.

The average total concentrations of 50 PCB ($\sum_{50}\text{PCB}$) calculated with the help of PAS were $679.57 \pm 294.24 \text{ pg/m}^3$ and $874.05 \pm 291.78 \text{ pg/m}^3$ for Ovaakça and Cumalıkızık sampling regions, respectively. Similarly, $\sum_{50}\text{PCB}$ concentrations (gas+particle phase) calculated with the help of HVAS were $659.51 \pm 159.74 \text{ pg/m}^3$ and $586.31 \pm 151.36 \text{ pg/m}^3$, respectively. PCB levels in bee, honey, and pollen samples were 114.44 ± 20.36 , 104.89 ± 31.48 and $65.89 \pm 13.54 \text{ ng/g dry weight (dw)}$ for the Ovaakca sampling area, respectively and 119.41 ± 45.13 , 112.75 ± 21.57 and $46.52 \pm 8.85 \text{ ng/g dw}$ for the Cumalikizik sampling area. Differences/similarities between PCB sources and concentration distributions over time between both regions were determined by statistical methods such as coefficients of divergence (COD) and pearson correlation coefficient (PCC). Generally, it was found that PCB sources and concentration distributions in sampling regions were different. Looking at the relationship between sampling materials and meteorological parameters; a significant relationship between temperature and relative humidity was determined. The risk of cancer in adults (70 years) and children (9 years) was calculated by inhalation of PCBs obtained by using PAS and by digestion (consumption) of PCBs by using honey and pollen samples. According to the calculations, no cancer risk has been identified in adults and children both by inhalation and by digestion.

Keywords: Polychlorinated biphenyl, bee, honey, pollen, passive and active air sampler.

2019, ix + 78 pages

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü eğitimim süresince değerli bilgilerini benimle paylaşan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini bende hiçbir zaman esirgemeyen sayın danışman hocam Doç. Dr. Fatma ESEN'e, bilgisine ve kişiliğine hayran kaldığım, araştırmamın uygulama ve yazım aşamasında bana yol gösteren sayın hocam Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e, PCB analizlerini gerçekleştirilmesinde yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. S. Sıddık CİNDORUK'a, bizlere sağlıklı ve huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan bölüm başkanım sayın Prof. Dr. Ufuk ALKAN'a ve arı-arı ürünlerinin toplanmasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Öğr. Gör. Dr. M. Ertan GÜNEŞ'e:

Örneklerin toplanması ve analiz edilmeleri sırasında her zaman desteğini esirgemeyen yüksek lisans arkadaşım ve ablam Emine GÜRKAN AYYILDIZ'a, eğitim hayatım boyunca yardımlarını hiç esirgemeyen Tuba TULUÇ'a, Rutkay KAPTAN'a ve adını hatırlayamadığım tüm arkadaşlarıma:

Bugünlere gelmemi sağlayan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen canım annem Nilgün SARI'ye, babam Veli SARI'ye, abim Ozan SARI'ye ve ikizim Mahmut Cemal SARI'ye:

Bu projenin maddi desteğini sağlayan TÜBİTAK'a (Proje no: 116Y208) teşekkür ederim.

Mehmet Ferhat SARI

.../.../.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Poliklorlu Bifenillerin (PCB'lerin) Genel Özellikleri.....	3
2.2. PCB'lerin Kaynakları.....	5
2.3. PCB'lerin Sağlık Üzerine Etkileri.....	8
2.4. PCB'lerin Atmosferik Reaksiyonları ve Kalış Süreleri	10
2.5. Atmosferik PCB Konsantrasyonlarının İzleme Çalışmaları	11
2.5.1. Atmosferik PCB konsantrasyonlarının aktif ve pasif hava örnekleyicileri ile belirlenmesi.....	12
2.5.2. Atmosferik PCB konsantrasyonlarının arı-arı ürünleri ile belirlenmesi	13
2.6. Literatürde PCB'ler Hakkında Yapılan Çeşitli Çalışmalar	14
2.6.1. Ülkemizde ve yurt dışında YHHÖ ile PHÖ kullanılarak yapılan çalışmalar.....	14
2.6.2. Ülkemizde ve yurt dışında arı-arı ürünleri kullanılarak yapılan çalışmalar.....	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1. Örneklem Bölgesi	18
3.2. Örneklem Programı	19
3.3. Örneklem Metodu.....	19
3.3.1. Pasif ve aktif hava örnekleyicileri.....	19
3.3.2. Arı ve arı ürünleri.....	20
3.4. Meteorolojik Veriler ve Kullanılan Bilgisayar Programları	20
3.5. Örneklerin Hazırlanması	23
3.5.1. Cam malzemeler.....	23
3.5.2. PHÖ ve YHHÖ'de kullanılan cam elyaf filtre, PÜK disk ve kartuş medyalarının örneklem için hazırlanması	23
3.5.3. Jel geçirgenlik kromatografisi kolonunun hazırlanması	24
3.6. Örneklerin Ekstraksiyonu, Temizlenmesi ve Analizi	25
3.6.1. PÜK disk ve kartuşlar ile cam elyaf filtre medyalarının ekstraksiyon işlemleri...25	
3.6.2. Arı ve polen örneklerinin ekstraksiyon işlemleri	25
3.6.3. Bal örneklerinin ekstraksiyon işlemleri	26
3.6.4. Örneklerin konsantre hale getirilmesi	26
3.6.5. Örneklerin temizlenmesi ve fraksiyonlarına ayrılması	27
3.6.6. Arı ve polen örneklerinin nem tayinleri	28
3.6.7. Bal örneklerinin nem tayinleri	28
3.6.8. Gaz kromatograf elektron yakalama dedektörü analizi	29
3.7. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği	29
3.7.1. Örneklerin toplanmasındaki uygulamalar	30
3.7.2. Ekstraksiyon	30
3.7.3. Analitik standartlar.....	31
3.8. Konsantrasyon Verilerinin Değerlendirme Yöntemleri	32
3.8.1. Pasif hava örnekleyici değerlendirme yöntemi	32
3.8.2. Yüksek hacimli örnekleyici değerlendirme yöntemi	33

3.8.3. Arı-arı ürünlerinin değerlendirme yöntemi.....	33
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	34
4.1. Atmosferik PCB Konsantrasyonlarının PHÖ ve YHHÖ ile Belirlenmesi.....	34
4.1.1. PHÖ yardımıyla hesaplanan PCB konsantrasyonları.....	34
4.1.2. YHHÖ yardımıyla örneklenen PCB konsantrasyonları	41
4.2. Atmosferik PCB Konsantrasyonlarının Arı-Arı Ürünleri ile Belirlenmesi.....	45
4.2.1. Arı örnekleri yardımıyla örneklenen PCB konsantrasyonları	46
4.2.2. Bal örnekleri yardımıyla örneklenen PCB konsantrasyonları.....	50
4.2.3. Polen örnekleri yardımıyla örneklenen PCB konsantrasyonları	54
4.3. Aktif ve Pasif Hava Örnekleyicileri ile Arı-Arı Ürünlerinin Karşılaştırılması.....	58
4.4. PCB'lerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	61
5. SONUÇLAR	64
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	77

Simgeler	Açıklama
Al_2O_3	Alüminyum oksit
Cl	Klor
cm	Santimetre
cm^2	Santimetreka
cm^3	Santimetrekü
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
dk	Dakika
g	Gram
km^2	Kilometrekare
m	Metre
m^3	Metrekü
m^3	Metrekü
MeOH	Metanol
mL	Mililitre
mm	Milimetre
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
ng	Nanogram
NO_3	Nitrat
O_3	Ozon
$\cdot\text{OH}$	Hidroksil radikali
pg	Pikogram
sn	Saniye
Σ	Toplam sembolü
$\pm$	Artı-eksi
%	Yüzde

Kısaltmalar	Açıklama
ACE	Aseton
AT	Ortalama gün
BW	Vücut ağırlığı
CEF	Cam elyaf filtre
CK	Cumalıkızık
COD	Ayrılma katsayısı
CR	Kanserojenik risk indeksi
CSF	Kanser eğim faktörü
DCM	Diklorometan
ECD	Elektron yakalama dedektörü
ED	Maruz kalma süresi
EF	Maruz kalma sıklığı
ET	Günlük maruz kalma süresi
μ -ECD	Mikro-elektron yakalama dedektörü
GC	Gaz kromatograf
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HEX	Hekzan
KOK	Kalıcı organik kirletici
LADD	Ömür boyu ortalama günlük doz
LOD	Belirleme sınır değeri
OA	Ovaakça
OCP	Organoklorlu pestisit
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbon
PCB	Poliklorlu bifenil
PCC	Pearson korelasyon katsayısı
PE	Petrol eteri
PHÖ	Pasif hava örnekleyicisi
PÜK	Poliüretan köpük
US-EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Kurumu
YHHÖ	Yüksek hacimli hava örnekleyicisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. PCB'lerin genel yapısı.	3
Şekil 3.1. Örnekleme bölgeleri.....	18
Şekil 3.2. Pasif hava örnekleyici ile yüksek hacimli hava örnekleyicinin şematik gösterimi.....	20
Şekil 4.1. PHÖ yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımları.	35
Şekil 4.2. PHÖ yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları..	36
Şekil 4.3. PHÖ yardımıyla hesaplanan COD ve PCC değerleri.	37
Şekil 4.4. PHÖ yardımıyla hesaplanan R değerleri.....	39
Şekil 4.5. PHÖ'den elde edilen PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki.	40
Şekil 4.6. YHHÖ yardımıyla ölçülen atmosferik PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımları (gaz+partikül).	42
Şekil 4.7. YHHÖ yardımıyla hesaplanan COD ve PCC değerleri.	43
Şekil 4.8. YHHÖ'den elde edilen PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki.	44
Şekil 4.9. Arı örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımları.	46
Şekil 4.10. Arı örnekleri yardımıyla hesaplanan COD ve PCC değerleri.....	48
Şekil 4.11. Arı örneklerinden elde edilen PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki.	49
Şekil 4.12. Bal örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımları.	51
Şekil 4.13. Bal örnekleri yardımıyla hesaplanan COD ve PCC değerleri.	52
Şekil 4.14. Bal örneklerinden elde edilen PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki.	53
Şekil 4.15. Polen örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımları.	55
Şekil 4.16. Polen örnekleri yardımıyla hesaplanan COD ve PCC değerleri.	56
Şekil 4.17. Polen örneklerinden elde edilen PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki.	57
Şekil 4.18. Örnekleme materyallerine ait homolog grup yüzdeleri.	58
Şekil 4.19. Örnekleme materyallerine ait korelasyon sonuçları.	60
Şekil 4.20. Solunum ve sindirim yoluyla hesaplanan kanser risk indeksi.	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Klor sayısına göre oluşturulan PCB homolog grupları (U.S. EPA 2005)	4
Çizelge 2.2. Aroclor türlerinin ortalama % (ağırlıkça) içerikleri	5
Çizelge 3.1. Örnekleme bölgelerine ait meteorolojik parametreler	22
Çizelge 3.2. Örnekleme materyallerine ait surrogate standardı yüzdeleri	32
Çizelge 4.1. Örnekleme materyallerine ait R değerleri.....	59

1. GİRİŞ

Hava kirliliği, özellikle gelişmekte olan birçok ülkede en büyük sağlık sorunlarının başında gelmektedir. Günümüzde hızla artan sanayileşme, çevre ve eko-sistem üzerinde bozulmalara neden olmaktadır. Endüstriyel gelişmeler nedeniyle artan çevre kirliliği toprak, hava, su ve bitki gibi canlı yaşamı etkilemekte ve insanların bu kirli havaya uzun süre maruz kalması kansere, üreme sisteminin bozulmasına nörolojik ve diğer olumsuz etkilere neden olmaktadır.

Poliklorlu bifeniller (PCB'ler) yüksek oranda biyoakümülatif ve lipofilik özelliklere sahip olmaları nedeniyle hem canlılar üzerinde hem de çevrede oldukça kalıcıdır. PCB'lerin kalıcılıkları, biyolojik birikimleri, toksisiteleri, uzun mesafeli atmosferik taşınimleri ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı PCB'ler üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

PCB'ler gibi diğer kalıcı organik kirleticilerin (KOK'ların) atmosferik dağılımları, kaynaklarının belirlenmesi, seviyeleri, davranışları ve atmosferik taşınimlerini belirlemek amacıyla atmosferik izleme çalışmaları yapılmaktadır. Son zamanlarda, PCB konsantrasyonlarının hava, toprak, yüzey suları gibi ortamlar dışında; balıklar, çam ağaçları, bazı sebze ve meyveler gibi farklı örnekleme materyallerinin kullanılarak belirlendiği çalışmalar bulunmaktadır. Literatürde PCB konsantrasyonlarının aktif ve pasif hava örnekleyciler ile arı-arı ürünlerinin (bal ve polen) birlikte değerlendirildiği çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın amacı:

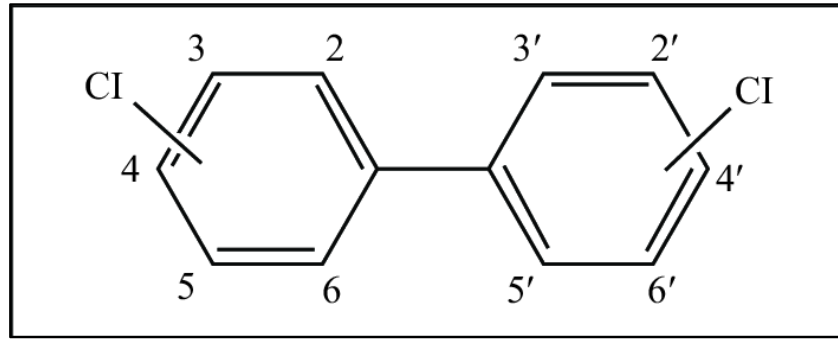
1. Bursa'da kentsel (Ovaakça) ve yarı-kentsel (Cumalıkızık) örnekleme bölgelerindeki aktif ve pasif hava örnekleyciler ile arı-arı ürünleri yardımıyla PCB konsantrasyonlarını belirlemek,
2. Örnekleme bölgeleri arasındaki PCB kaynaklarının zamansal dağılımlarını ortaya koymak,

3. Örnekleme materyalleri yardımıyla hesaplanan PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler (sıcaklık, bağıl nem, rüzgar hızı, rüzgar yönü ve karışım yüksekliği) arasındaki ilişkiyi belirlemek,
4. PCB homolog grupları yardımıyla örnekleme materyallerinin birbirleriyle olan ilişkilerini tespit etmek,
5. Pasif hava örnekleyici kullanarak elde edilen PCB'lerin soluma yoluyla, bal ve polen örneklerini kullanarak elde edilen PCB'lerin sindirim yoluyla (tüketilerek) yetişkinlerde (70 yaş) ve çocuklarda (9 yaş) oluşabilecek kanser riskini hesaplamaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Poliklorlu Bifenillerin (PCB'lerin) Genel Özellikleri

Poliklorlu bifeniller (PCB'ler), bifenillerin doğrudan klorlanması ile meydana gelmiş, genel kimyasal formülü $C_{12}H_{(10-x)}Cl_x$ ($x=1-10$) olan ve aromatik halkalar üzerinde farklı konum ve sayıda bulunan kimyasal bileşiklerdir (Esen ve ark. 2017, Ziegler ve ark. 2017). PCB'ler, 1-10 klor atomunun farklı biçimlerde ve konumlarda (polar olmayan) iki benzen halkasına tek bir bağla birbirlerine bağlanmasıyla oluşmaktadır (Şekil 2.1). Benzen halkasına bağlanan ve klor atomunun sayısını ve/veya derecesini gösteren ifade “homolog” olarak adlandırılmaktadır (Cindoruk 2007). Toplam 10 adet olan PCB homolog gruplarının fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.



Şekil 2.1. PCB'lerin genel yapısı.

Çizelge 2.1. Klor sayısına göre oluşturulan PCB homolog grupları (U.S. EPA 2005)

Bileşik	Kimyasal formülü	Molekül ağırlığı	Klor sayısı	Tür sayısı
Monoklorobifenil	$C_{12}H_9Cl$	189,0	1	3
Diklorobifenil	$C_{12}H_8Cl_2$	223,1	2	12
Triklorobifenil	$C_{12}H_7Cl_3$	257,5	3	24
Tetraklorobifenil	$C_{12}H_6Cl_4$	292,0	4	42
Pentaklorobifenil	$C_{12}H_5Cl_5$	326,0	5	46
Hekzaklorobifenil	$C_{12}H_4Cl_6$	361,0	6	42
Heptaklorobifenil	$C_{12}H_3Cl_7$	395,3	7	24
Oktaklorobifenil	$C_{12}H_2Cl_8$	430,0	8	12
Nonaklorobifenil	$C_{12}H_1Cl_9$	464,2	9	3
Dekaklorobifenil	$C_{12}Cl_{10}$	498,6	10	1

Amerika’da “Aroclor”, Almanya’da “Clophen”, Fransa’da “Phenoclor”, İtalya’da “Fenclor” ve Japonya’da “Kanechlor” gibi ticari isimleriyle tanınan PCB’ler, doğal kaynaklarını bulunmamakla birlikte kalıcı organik kirleticilerin (KOK’ların) sınıfına girmektedir (Adeogun ve ark. 2016). Bazı Aroclor türlerinin ortalama ağırlıkça yüzde içerikleri Çizelge 2.2’de gösterilmektedir (Cindoruk 2007). PCB’ler farklı ülkelerde (ABD, Almanya, Fransa, İtalya ve Japonya) üretilmiş olmalarına rağmen genel içerik ve özellikleri benzerlik göstermektedir.

Çizelge 2.2. Aroclor türlerinin ortalama % (ağırlıkça) içerikleri

	Aroclor						
Homolog grup	1221	1232	1016	1242	1248	1254	1260
0	10						
1	50	26	26	2	1		
2	35	29	19	13	1		
3	4	24	57	45	22	1	
4	1	15	22	31	49	15	
5				10	27	53	12
6					2	26	42
7						4	38
8							7
9							1

Isı ve ışık gibi çevresel şartlara son derece dayanıklı olan PCB'ler genellikle katı, sıvı, hafif sarı renkli ve/veya renksiz olmakla birlikte kaynama noktası 280-415 °C'de arasında değişen, parlayıcı, patlayıcı özellikleri sahip olmayan ve son olarak elektriği geçirmeyen kimyasal bileşiklerdir (Güvenç ve Aksoy 2007). PCB'lerin genel özelliklerinin bilinmesi fizyolojik, analitik ve çevresel özelliklerinin de iyi anlaşılmasında önemli rol oynamaktadır.

2.2. PCB'lerin Kaynakları

PCB'lerin doğal kaynakları bulunmamakla birlikte tamamı sentetik olarak üretilmektedir (Güvenç ve Aksoy 2007). İlk olarak 1881 yılında sentezlenmiş ve ticari olarak da ilk 1929 yılında ABD'de üretilmeye başlanmış olan PCB'lerin kaynakları genel olarak 5 grup altında değerlendirilmektedir (U.S. EPA 2005).

Birinci grupta yer alan PCB'ler; kapasitörler gibi elektronik ekipmanların üretiminde PCB kayıplarının doldurulması için yaygın olarak kullanılan dielektrikler yer almaktadır.

İkinci grupta yer alan PCB kaynakları PCB'lerin en yaygın kaynakları oluşturmaktadır (U.S. EPA 2005). Bu grupta kapasitörler ve transformatörlerde kullanılan dielektrik sıvılar, hidrolik ve soğutma ekipmanları ile boya imalatı esnasında kullanılan PCB'ler bulunmaktadır (Çakıroğulları ve Seçer 2011, U.S. EPA 2005). Ayrıca PCB'ler özellikle hem kapalı sistemlerde bulunan transformatörlerde hem de büyük kondansatörlerin yalıtımlarında, ısı transferlerinde ve hidrolik sistemlerde kullanılmaktadır. Açık sistemlerde ise biçimlendirici ve makine yağlarının formülasyonunda, plastik madde üretiminde, yapıştırıcılarda, boya katkı maddelerinde ve özellikle karbon kopya kâğıdı üretiminde kullanılan mürekkeplerin solventlerinde kullanılmaktadır (Çakıroğulları ve Seçer 2011).

Üçüncü kaynak grubu arasında çeşitli PCB içeren atıkların geri dönüştürülmesi veya çöp deponi sahalarına bertaraf edilen atıklar yer almaktadır. Gevaio ve ark. (2017) tarafından Kuveyt'te yapılan bir çalışmada, deponi sahaları PCB'lerin en önemli kaynakları arasında yer aldığı ve iki bölge arasındaki PCB konsantrasyonlarındaki farklılıkların açıklanmasında çöp deponi sahalarına olan yakınlık ve uzaklıkların kilit bir rol oynadığı belirtilmiştir.

Dördüncü kaynak grubunda kirlenmiş topraklar, dip çökeltileri ve ikincil PCB kaynakları olarak işlev gören yüzeysel sular yer almaktadır (Syed ve ark. 2013, U.S. EPA 2005). Son olarak beşinci kaynak grubunu ise termal prosesler oluşturmaktadır. Bu grupta, dioksinler gibi PCB'lerin sentezlenmesi ve klorür ve organik karbon içeren herhangi bir kimyasal işlem sırasında PCB'lerin yan ürün olarak oluşturulması yer almaktadır (U.S. EPA 2005).

Kirletici kaynaklarının tanımlanması; kirletici kaynak türlerinin belirlenmesi ve bu kirleticilerin genel kirliliğe olan katkılarını anlamak için oldukça önemli bir yaklaşım stratejisidir (M. Yadav ve ark. 2019). Ayrılma katsayısı (COD), farklı iki örnekleme noktasına ait PCB kaynakları arasındaki farklılıklar ile benzerliklerin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan istatistiksel bir yaklaşım metodudur (Bano ve ark. 2018, Liu ve ark. 2017). COD'ye benzer olarak iki bölge arasındaki PCB konsantrasyonlarının zamansal değişimin belirlenmesi amacıyla diğer bir istatistik yaklaşım metodu ise pearson korelasyon katsayısı (PCC)'dir (Bano ve ark. 2018). Bu iki istatistiksel yaklaşım metotları

“2.1” ve “2.2” no’lu denklemler yardımıyla hesaplanmaktadır (Bano ve ark. 2018, Chuang ve ark. 2019, Liu ve ark. 2017, V. Yadav ve Turner 2014).

$$COD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left(\frac{a_{ij} - a_{ik}}{a_{ij} + a_{ik}} \right)^2} \quad (2.1)$$

$$PCC_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^p (a_{ij} - \bar{a}_j) \times \sum_{i=1}^p (a_{ik} - \bar{a}_k)}{\sqrt{\sum_{i=1}^p (a_{ij} - \bar{a}_j)^2 \times \sum_{i=1}^p (a_{ik} - \bar{a}_k)^2}} \quad (2.2)$$

COD : Ayrılma katsayısı (birimsiz)

p : Örnekleme materyallerinde ölçülen her bir PCB türü sayısı

ij : Ovaakça örnekleme bölgesinde ölçülen her bir PCB türü konsantrasyonu (hava örnekleri için pg/m³; arı ve arı ürünleri için ng/g)

ik : Cumalıkızık örnekleme bölgesinde ölçülen her bir PCB türü konsantrasyonu (hava örnekleri için pg/m³; arı ve arı ürünleri için ng/g)

PCC : Pearson korelasyon katsayısı (birimsiz)

$\bar{a}_j$: Ovaakça örnekleme bölgesinde ölçülen ortalama PCB konsantrasyonu (hava örnekleri için pg/m³; arı ve arı ürünleri için ng/g)

$\bar{a}_k$: Cumalıkızık örnekleme bölgesinde ölçülen ortalama PCB konsantrasyonu (hava örnekleri için pg/m³; arı ve arı ürünleri için ng/g)

COD ve PCC metotları hem kirletici konsantrasyonlarının hem de olası PCB kaynaklarının zamansal ve/veya mekânsal olarak değişimlerini anlamak amacıyla kullanılmaktadır (V. Yadav ve Turner 2014). Eğer COD değeri “0” değerine yakın ise emisyon kaynaklarının her iki bölge için de benzer olduğunu, eğer “1” değerine yakın ise de emisyon kaynaklarının her iki bölge için de farklı olduğunu ifade etmektedir. (Bano ve ark. 2018, Li ve ark. 2019). Benzer şekilde PCC değeri de 0,7’den büyük ise kirletici konsantrasyonlarının her iki bölge için de zamansal olarak benzer dağılıma, 0,7’den

küçük ise zamansal olarak kirletici konsantrasyonlarında farklılıkların olduğunu ifade etmektedir (Liu ve ark. 2017).

2.3. PCB'lerin Sağlık Üzerine Etkileri

PCB'ler doğada bilinen bütün kimyasal maddeler ve bileşikler arasında en kalıcı olanlarıdır (Tunalı Ayun 2012). Kimyasal özellikleri nedeniyle son derece kalıcı olan bu bileşikler besin zincirlerinde biyoakümülyasyon gösterirler. PCB'lerin, toksisitesi, kanserojenliği ve biyoakümülyasyon özelliklerinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Kurumu (US-EPA) tarafından insan sağlığı açısından risk taşıyan önemli bileşikler olarak sınıflandırılmıştır (Shaban ve ark. 2016). Biyolojik sistemlerde, bu bileşiklerin birçoğu kanserojen etkilerinin yanı sıra endokrin, üreme ve sinir sistemlerinde değişikliğe neden olabilmektedir (Stancheva ve ark. 2017).

PCB'ler yüksek oranda biyoakümülatif ve lipofilik özelliklere sahip olmaları nedeniyle hem canlılar üzerinde hem de çevrede oldukça kalıcıdır (Medehouenou ve ark. 2011). Toksisiteleri nedeniyle insanlarda ilk zehirlenme 1968'de Batı Japonya'da, ikinci benzer bir zehirlenme ise 1979'da Tayvan'da meydana gelmiştir. Bu olayların ardından PCB'lerin toksisitesi giderek daha fazla fark edilmeye ve araştırılmaya başlanmıştır (Aota ve ark. 2015).

İnsanlarda toplam PCB alımının yaklaşık %90'ı tüketilen gıdalardan kaynaklanmaktadır. PCB'ler özellikle balıklarda ve deniz memelilerinde birikir ve suya kıyasla birkaç bin ton daha fazla miktarda PCB konsantrasyonuna sahip olabilirler (Jankovic ve ark. 2015). PCB'lere çeşitli yollardan maruz kalmak; kanserojen etkilere, nörolojik ve immünolojik sorunlara ve diğer olumsuz sağlık etkilerine neden olmaktadır (Fu ve ark. 2018, Iwegbue ve ark. 2016, Yang ve ark. 2019). Bal ve polen örneklerinin oral yolla (ağız yoluyla) alınması esnasında oluşabilecek kanser riski “2.3” no'lu denklem yardımıyla hesaplanmaktadır (Fu ve ark. 2018, Iwegbue ve ark. 2016, Yang ve ark. 2019).

$$CR = \frac{C_i \times IR \times CSF \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (2.3)$$

- CR : Kanserojenik risk indeksi (birimsiz)
- Ci : Örnekleme bölgelerindeki bal ve/veya polen örneklerinde ölçülen her bir PCB konjener konsantrasyonu (ng/g)
- IR : Günlük bal ve/veya polen tüketimi (1,4 g/gün) (Iwegbue ve ark. 2016)
- CSF : Kanser eğim faktörü (2 gün.kg/mg) (Fu ve ark. 2018)
- EF : Maruz kalma sıklığı (365 gün/yıl) (Yang ve ark. 2019)
- ED : Maruz kalma süresi (Yetişkinler için 70 yıl, çocuklar için 9 yıl) (Yang ve ark. 2019)
- BW : Vücut ağırlığı (Yetişkinler için 70 kg, çocuklar için 31,8 kg) (Iwegbue ve ark. 2016, Yang ve ark. 2019)
- AT : Ortalama gün (Yetişkinler için 25.550 gün, çocuklar için 3.285) (Iwegbue ve ark. 2016, Yang ve ark. 2019)
- 10^{-6} : mg'dan ng'a dönüşüm faktörü

Ağırlıkça %41 ile %54 oranlarında klor içeren ticari PCB karışımlarına maruz kalan kapasitör işçilerinde safra yolu ve kesesi, karaciğer, mide kanserleri ve/veya kötü huylu melanomada gibi hastalıklar görüldüğü ve bu hastalıklara bağlı olarak da ölüm oranlarında artış olduğu belirtilmiştir. Yetişkinler ve çocuklar için PCB'lerin soluma yoluyla kaynaklanan kanser riski; ömür boyu kanser riskleri (ILRC) standart model ile “2.4” ve “2.5” no'lu denklemler yardımıyla hesaplanmaktadır (Goel ve ark. 2016).

$$LADD = \frac{1}{3} \frac{C_i \times IR \times EF \times ED \times ET}{BW \times AT} \times 10^{-9} \quad (2.4)$$

$$ILRC = LADD \times CSF \quad (2.5)$$

- LADD : Ömür boyu ortalama günlük doz (mg/gün.kg)
- Ci : Örnekleme bölgelerindeki pasif hava örnekleyici (PHÖ) yardımıyla ölçülen her bir PCB konjener konsantrasyonu (pg/m³)
- IR : Soluma oranı (Yetişkinler için 20 m³/gün, çocuklar için 12 m³/gün) (Iwegbue ve ark. 2016)

- EF : Maruz kalma sıklığı (365 gün/yıl) (Yang ve ark. 2019)
- ED : Maruz kalma süresi (Yetişkinler için 70 yıl, çocuklar için 9 yıl) (Yang ve ark. 2019)
- ET : Günlük maruz kalma süresi (8 saat/gün) (Goel ve ark. 2016)
- BW : Vücut ağırlığı (Yetişkinler için 70 kg, çocuklar için 31,8 kg) (Iwegbue ve ark. 2016, Yang ve ark. 2019)
- AT : Ortalama gün (Yetişkinler için 25.550 gün, çocuklar için 3.285) (Iwegbue ve ark. 2016, Yang ve ark. 2019)
- 10^{-9} : mg'dan ng'a dönüşüm faktörü
- 1/3 : Sekiz saatten bir güne dönüşüm faktörü
- ILRC : Soluma maruziyetinin artan ömür boyu kanser riski (birimsiz)
- CSF : Kanser eğim faktörü (2 gün.kg/mg) (Fu ve ark. 2018)

2.4. PCB'lerin Atmosferik Reaksiyonları ve Kalış Süreleri

PCB'ler lipofilik özelliklerinden dolayı çok yavaş bozulduklarından doğal ortamlarda her yerde bulunabilirler (Xin ve ark. 2017). Bu bileşikler, topraklardan göllere, göllerden okyanuslara ve buradan da buharlaşma yoluyla da atmosfere taşınlar. Bu taşınma sırasında PCB'ler fotoliz, ıslak ve kuru çökeltme ve hidroksil ($\cdot\text{OH}$), nitrat ($\cdot\text{NO}_3$), klor ($\cdot\text{Cl}$) ve ozon ($\cdot\text{O}_3$) radikalleri ile kimyasal reaksiyonlara girebilir ve dönüştürülebilir (Sun ve ark. 2015, Xin ve ark. 2017). PCB'lerin buhar basınçları çok düşük olmasına rağmen (10^{-8} - 10^{-2} Torr (25 °C)) atmosferde öncelikle gaz fazında bulunurlar ve dolayısıyla $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile reaksiyona girebilmektedirler (Anderson ve Hites 1996, Sun ve ark. 2015, Xin ve ark. 2017). Anderson ve Hites (1996) tarafından yapılan çalışmada, gaz fazında bulunan 14 PCB konjeneri için $\cdot\text{OH}$ radikali ile 50-90 °C sıcaklık aralığında hız sabitlerini ölçmüş ve yüksek klorlu PCB'lerin $\cdot\text{OH}$ radikallerine karşı daha az reaktif oldukları ve buna bağlı olarak atmosferde daha uzun ömürlü oldukları belirtilmiştir.

PCB'lerin atmosferdeki taşınımalarını etkilen en önemli faktörlerin başında birleşimin parçalanmadan ve/veya giderilmeden atmosferde kaldığı süreyi tanımlayan atmosferik kalış süreleridir (Cindoruk 2007). PCB'lerin atmosferdeki kalış süresi “2.6” no'lu denklem yardımıyla hesaplanmaktadır (Panshin ve Hites 1994b, 1994a).

$$\tau = 0,14(\sigma_m)^{-1} \quad (2.6)$$

τ : Atmosferik kalış süresi (yıl)

σ : Karışım oranları ölçümlerinin standart sapması

Bu denklem, iz gazların değerlendirildiği ve hava yoğunluğunun sabit olduğu durumlarda geçerlidir. Ayrıca bu denklemin PCB'lere uygulanması için en az bir yıl süreyle ölçüm yapılması ve PCB'lerin tamamıyla troposferde dağıldığının kabul edilmesi gerekmektedir (Cindoruk 2007).

Bidleman ve ark. (1981) tarafından yapılan çalışmada PCB'lerin atmosferde ki kalış sürelerinin 45-67 gün arasında; Panshin ve Hites (1994a) tarafından yapılan çalışma da ise atmosferdeki kalış sürelerinin 40-75 gün arasında değiştiğini raporlanmışlardır. Berrojalbiz ve ark. (2014) tarafından Karadeniz ve Akdeniz'de yapılan bir başka çalışmada ise, PCB konsantrasyonlarındaki düşüşler atmosferik kalış süreleri üzerinde fazla etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Atmosferik kalış sürelerindeki uzun vadeli eğilimler, birincil ve ikincil (toprak, bitki örtüsü, okyanuslar ve atmosfer) olarak işlev gören farklı ortamlardaki PCB konsantrasyonlarına bağlıdır (Berrojalbiz ve ark. 2014).

2.5. Atmosferik PCB Konsantrasyonlarının İzleme Çalışmaları

PCB'ler gibi diğer KOK'ların atmosferik dağılımları, kaynaklarının belirlenmesi, seviyeleri, davranışları ve atmosferik taşınımalarını belirlemek amacıyla atmosferik izleme çalışmaları yapılmaktadır (Mari ve ark. 2008). Son zamanlarda, PCB konsantrasyonlarının hava (Francisco ve ark. 2017, Hu ve ark. 2019, Melymuk ve ark. 2017), toprak (Bogdal ve ark. 2017, Mamontova ve ark. 2013, Song ve ark. 2018), yüzey suları (Habibullah-Al-Mamun ve ark. 2019, Yao ve ark. 2013, Zhang ve ark. 2011) gibi ortamlar dışında, balıklar (D.-L. Li ve ark. 2019, Oziolor ve ark. 2018, Stancheva ve ark. 2017, Visha ve ark. 2018), çam ağaçları (Lavin ve Hageman 2012, Rauert ve Harner 2016, Silva ve ark. 2015) gibi farklı örnekleme materyalleri ile belirlendiği çalışmalar bulunmaktadır.

2.5.1. Atmosferik PCB konsantrasyonlarının aktif ve pasif hava örnekleyicileri ile belirlenmesi

Havadaki PCB konsantrasyonlarının aktif ve pasif örnekleme teknikleri ile izlenmesi oldukça yaygın bir yöntemdir. Bu iki yöntemin her birinin avantaj ve dezavantajları olmakla birlikte yüksek hacimli aktif hava örnekleyiciler (YHHÖ'ler) ile havadaki PCB'lerin asıl konsantrasyonları doğrudan doğruya elde edilebilmektedir. Bu sistemlerinin yüksek ekipman maliyetleri, bir güç kaynağına ihtiyaç duyulması ve bakımlarının uzman kişiler tarafından yapılması gibi dezavantajları vardır (Mari ve ark. 2008, Tuduri ve ark. 2012). Bunu yanı sıra YHHÖ'lerin güvenilir kantitatif konsantrasyon verileri, gaz/partikül faz ayrımlarının belirlenmesi, sıcaklık ve havadaki partikül madde dağılımları gibi kısa vadeli konsantrasyon değişkenliğini kontrol eden faktörlerin etkilerinin değerlendirilmesi gibi kullanım avantajlarına da sahiptirler (Hayward ve ark. 2010, Mari ve ark. 2008).

Herhangi mekanik bir alet teknik kullanılmadan örnek almaya yarayan pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler), örneklenecek ortama (su, hava veya toprak) belirli bir süre için yerleştirilir ve örnekleme ortamındaki kirleticiler ile pasif örnekleyicinin denge konumuna ulaşması için beklenmektedir. Dolayısıyla, pasif örnekleme sayesinde anlık yerine belirli bir zaman aralığındaki kirletici verileri elde edilmektedir. Pasif örnekleyici medya (PÖM) ile kirleticilerin toplanmasında, kirleticilerin kolayca nüfuz edecekleri ya da çözünebilecekleri gözenekli ve üniform bir yapıya sahip örnekleyici medya kullanılmasına dikkat edilmelidir (Shoeib ve Harner 2002). PHÖ'ler, KOK'ların atmosferik konsantrasyonlarının ölçülmesinde YHHÖ'lere göre popüler ve etkili bir alternatif olarak kullanılmaktadır (Okeme ve ark. 2016). PHÖ'lerin avantajları arasında düşük maliyet, kullanım kolaylığı ve elektrik gereksinime ihtiyaç duymamaları sayılabilmektedir (Huang ve ark. 2018). Ancak ekstraksiyon hacmindeki ve uzun örnekleme sürelerindeki belirsizlikler PHÖ'lerin dezavantajları arasında yer almaktadır (Lai ve ark. 2018).

2.5.2. Atmosferik PCB konsantrasyonlarının arı-arı ürünleri ile belirlenmesi

Gıda güvenilirliğinin temel dayanakları arasında, tarım ve hayvancılık sektöründe kullanılan pestisitler ile çevre kirliliğine yol açan kazalar nedeniyle gıdalarda bulunabilecek kirleticilerin ve/veya kalıntıların kontrolü yer almaktadır (Schröder ve ark. 2016). Günümüzde hızla artan sanayileşme, çevre ve eko-sistem üzerinde bozulmalara neden olmakta ve bu da gıda kirliliğine yol açmaktadır (Altunay ve ark. 2019). İnsanların bu kirleticilere uzun süre maruz kalması kansere, üreme sisteminin bozulmasına nörolojik ve diğer olumsuz etkilere neden olmaktadır (Fu ve ark. 2018).

Atmosferik kirliliğin arılar (*Apis mellifera*) ile belirlenmesi literatürde yapılan çeşitli çalışmalarda “ideal biyoindikatörler” olarak kabul edilmişlerdir (Kargar ve ark. 2017, Lambert ve ark. 2012). Arı ve arı ürünlerinin biyoindikatörler olarak kullanılmalarının en önemli sebeplerinden biriside; arılar yiyecek aramak amacıyla kovandan çıktıkları süre boyunca, kovani çevreleyen alanlarda bulunan kirleticilerle hem doğrudan hem de dolaylı bir şekilde temas halinde olmaları ve bu kirleticileri bal, polen ve propolis gibi arı kovani matrislerine taşımalarıdır. Arılar her gün 7 km²'lik bir alanda çiçeklerden nektar ve polen toplamak için günde yaklaşık olarak 10 kez kovanlardan dışarı çıkmakta (Rissato ve ark. 2007) ve bu işlem sırasında çeşitli mikroorganizmalar, partikül maddeler, pestisitler ve kimyasal maddeler arıların vücutlarında tutulmakta ve arılar tarafından polen ve bal medyalarına taşınmaktadır (Calatayud-Vernich ve ark. 2018, Rissato ve ark. 2007).

Endüstriyel gelişmeler nedeniyle artan çevre kirliliği toprak, hava, su ve bitki gibi canlı yaşamı etkilemektedir. Sayısız yiyecek ve içeceklerde aroma maddesi ve tatlandırıcı olarak kullanılan bal, antik çağlardan beri besleyici ve terapötik değerleri ile bilinmektedir (Meo ve ark. 2017). Bal genel olarak aminoasitler, şekerlerden ve enzimler organik asitler, vitaminler, karotenoidler, mineraller ve aromatik maddelerden oluşan doğal bir besindir (P. M. Da Silva ve ark. 2016). Polenler çeşitli bilim alanlarında ve çalışmalarda “Dünya’nın En İyi Gıdaları” olarak tanımlanmaktadır (Bobiş ve ark. 2010, Kieliszek ve ark. 2018). Polenler özellikle içeriğinde yüksek miktarlarda aminoasit, antioksidan, vitamin ve lipit gibi bileşikler içerdiği için insan tarafından fonksiyonel gıda olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Ares ve ark. 2018).

Arılar bitkilerden topladıkları polenlerin bir kısmını direkt olarak tüketirken, bir kısmını da işçi arıları beslemek için depolanmaktadır (Beyer ve ark. 2018). Bal, arılar tarafından nektardan ve/veya bitki salgılarından üretilen genellikle herhangi bir katkı maddesi veya koruyucu içermeyen doğal bir üründür (Chiesa ve ark. 2016). Bu nedenle baldaki gibi arı ve polen örneklerindeki kirletici konsantrasyonları da, çevre koşullarını ve arıcılık uygulamalarını yansıtmaktadır.

2.6. Literatürde PCB’ler Hakkında Yapılan Çeşitli Çalışmalar

2.6.1. Ülkemizde ve yurt dışında YHHÖ ile PHÖ kullanılarak yapılan çalışmalar

YHHÖ ve PHÖ kullanılarak PCB’lerin atmosferik dağılımları, kaynaklarının belirlenmesi, seviyeleri, davranışları ve atmosferik taşınımalarını belirlemek amacıyla hem ülkemizde hem de yurtdışında bir çok çalışma bulunmaktadır. Literatürde yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir;

Esen (2013) tarafından Bursa’da Hamitler Kent Atık Depolama Alanı’nda PHÖ kullanarak yapılmış olan çalışmada, ortalama $\sum_{61}$ PCB konsantrasyonunu 311 ± 178 pg/m³ olarak raporlanmıştır. Ayrıca poliüretan köpük (PÜK) disk ile yapılan ölçüm sonucunda mevsimler olarak PCB konsantrasyonları arasında anlamlı bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca PCB konsantrasyonlarındaki dağılımlara, atmosferik koşulların, ortam havasındaki sıcaklığın ve buna bağlı olarak da buharlaşmanın, atmosferik taşınımın ve en önemlisinin de yerel kaynakların etkili olduğu belirtilmiştir.

Birgül ve ark. (2017) tarafından Bursa’da 8 farklı yerde PHÖ kullanılarak yapılan bir başka çalışmada, $\sum_{43}$ PCB konsantrasyon değerlerinin 10-1240 pg/m³ aralığında olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen en düşük konsantrasyon değerlerini geri planda (background) en yüksek konsantrasyon değerlerini ise endüstriyel bölgede yapılan örneklerde elde etmişlerdir. Tüm örnekleme bölgelerinde 4-klorlu PCB homolog gruplarının baskın olduğu görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada, soluma yoluyla oluşabilecek kanser riskleri hesaplanmış ve önemli derecede bir sağlık sorununa neden olabilecek bir seviye gözlenmediği belirtilmiştir.

Esen ve ark. (2017) tarafından Bursa’da trafiğin yoğun olduğu bir bölgede PHÖ kullanılarak yapılan çalışmada, ortalama $\sum_{61}$ PCB konsantrasyonunu 89 ± 71 pg/m³ olarak raporlamışlardır. Yapılan bu çalışmada, 3- ve 4- klorlu PCB homolog grupların baskın olduğu ve bu durumun trafikten ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Jaward ve ark. (2005) tarafından Çin, Japonya, Kore ve Singapur’da PHÖ kullanılarak yapılan çalışmada ortalama, $\sum_{29}$ PCB konsantrasyonunu en yüksek Çin’de en düşük ise Singapur’da tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan bu çalışmada yerel kaynakların PCB konsantrasyonlarının dağılımlarında önemli rol oynadıkları belirtilmiştir.

Yan Wang ve ark. (2017) tarafından Çin’de YHHÖ kullanılarak yapılan çalışmada, ortalama $\sum_{31}$ PCB konsantrasyonunu kış ve yaz mevsimlerinde sırasıyla partikül faz için $28-212$ pg/m³ ve $368-1704$ pg/m³; gaz faz için ise $270-697$ pg/m³ ve $3000-15.500$ pg/m³ olarak raporlamışlardır. Ayrıca PCB konsantrasyonlarının dağılımlarında sıcaklık en önemli meteorolojik parametreler arasında geldiği gözlenmiştir. Yine aynı çalışmada, mevsimsel olarak PCB konsantrasyonları arasında farklılıkların olmasına rağmen ölçüm periyodunda günlük değişimlerde önemli farklılıkların olmadığı belirtilmiştir.

Hogarh ve ark. (2012) tarafından Çin, Japonya ve Kore’de PHÖ kullanılarak yapılan bir çalışmada, PHÖ’leri eğer bir binanın çatısına ya da çok yakınına konumlandırmanın PCB konsantrasyonlarında bir artışın meydana geldiği belirtilmiştir. Ayrıca yine aynı çalışmada PHÖ’ler geçmişte endüstriyel bir faaliyet barındıran bir yere konumlandırmanın da yüksek PCB konsantrasyonlarının ölçülmesine neden olabileceği raporlanmıştır.

Gevao ve ark. (2017) tarafından Kuveyt’te kent merkezi ve uzak bir alanda YHHÖ kullanılarak yapılan bir çalışmada, ortalama $\sum_{38}$ PCB konsantrasyonunu sırasıyla 11 pg/m³ ve 39 pg/m³ olarak hesaplamışlardır. Ayrıca YHHÖ ile PHÖ kullanılarak ölçülen PCB konsantrasyonlarının dağılımlarında bir farklılığın olmadığı belirtilmiştir.

2.6.2. Ülkemizde ve yurt dışında arı-arı ürünleri kullanılarak yapılan çalışmalar

Erdoğan (2007) tarafından Kahramanmaraş'ta yapılan bir çalışmada, ortalama $\sum_6\text{PCB}$ konsantrasyonunu bal örneklerinde $1,48 \pm 1,12$ sırasıyla ng/g olarak raporlanmıştır. Elde edilen konsantrasyon seviyelerinin o bölgedeki bal üretimi ve tüketimi açısından herhangi bir kirlenme kaynağının olmadığı belirtilmiştir.

Özkök ve ark. (2018) tarafından Çankırı'da yapılan çalışmada, KOK'ların polen örnekleri üzerindeki dağılımlarını belirlemeye yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışma, ülkemizde polen örneklerindeki dioksin benzeri PCB'ler üzerine yapılan ilk çalışma olduğu ve elde edilen konsantrasyon sonuçlarının literatürde yapılan çeşitli çalışmalardan daha düşük bulunduğu raporlanmıştır.

Chiesa ve ark. (2016) tarafından İtalya'da 3 farklı kentte 59 bal örneği kullanılarak yapılan bir çalışmada, bölgeler arasındaki PCB konsantrasyonları arasında anlamlı bir farklılığın bulunmadığı ancak baldaki kalıntıların coğrafi alanlardan etkilenebileceği belirtilmiştir.

Drummond ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, PCB konsantrasyonlarının (Aroclor 1254) arılar üzerindeki davranışsal etkilerini belirlemeye yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada Aroclor 1254'e (100 ng/mL) maruz kalan arıların, trafik emisyonlarına maruz kalan arılara göre 7 kat daha fazla uçuş eğilimi gösterdiği raporlanmıştır.

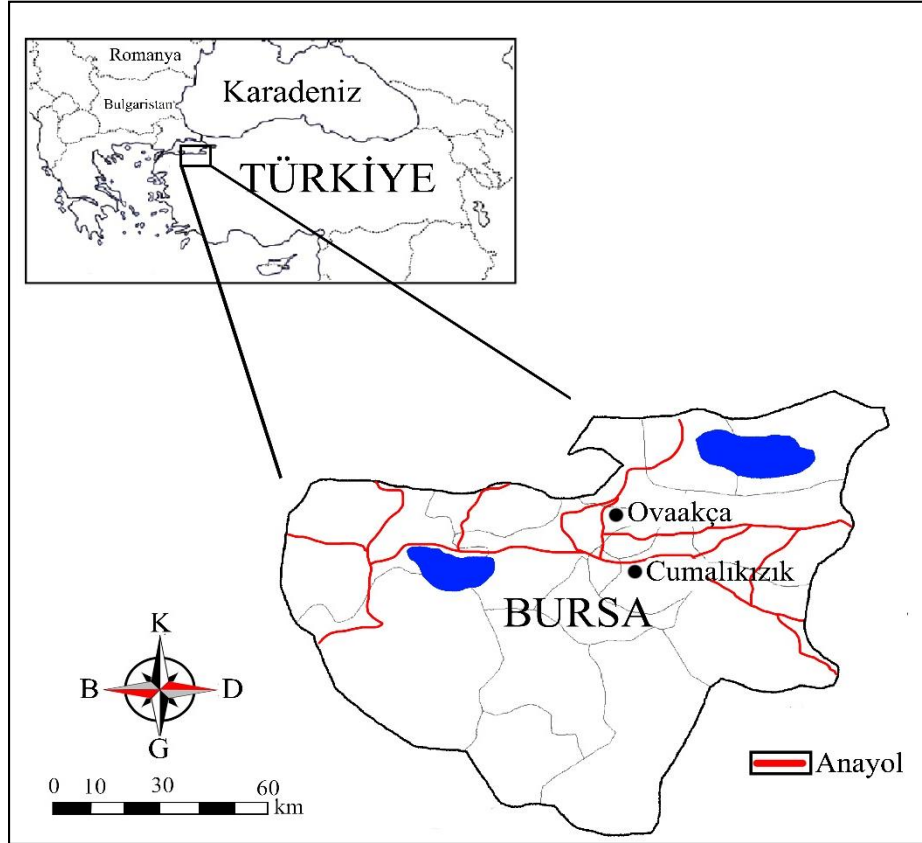
Herrera ve ark. (2005) (İspanya) tarafından analitik yöntem belirlenmesine yönelik yapılan çalışmada, GC- μ ECD kullanılarak bal örnekleri için en verimli yöntemin SPE kartuşlarının olduğu belirtilmiştir. Yöntemin uygulanmasından sonra elde edilen sonuçlara göre, 111 bal örneğinde PCB kalıntıları bulunmuş ancak elde edilen konsantrasyon seviyelerinin insan sağlığını tehdit edecek düzeyde olmadığı raporlanmıştır.

Morse ve ark. (1987) tarafından arı, bal, polen ve propolis materyalleri kullanarak PCB'lerin dağılımları belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmada, arıların en çok kovan çevresindeki yüzey sularından bünyelerine PCB'leri bünyelerine aldığı ve arıların yaşları ile PCB konsantrasyonları arasında bir ilişki olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca, arı türleri arasında en yüksek PCB seviyeleri böceklerden beslenen eşek arılarında tespit edildiği raporlanmıştır. Son olarak bal örneklerinde çok düşük seviyelerde PCB konsantrasyonlarına rastlandığı ve özellikle bal örneklerinin işlenme ve paketlenme sırasında kirletildiği raporlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Örnekleme Bölgeleri

Bu çalışma, Bursa ili sınırları içerisinde yer alan Ovaakça (kentsel) ve Cumalıkızık (yarı-kentsel) bölgelerinde 2017 Mayıs–2018 Nisan tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Ovaakça örnekleme bölgesi Bursa'nın kuzeyinde, $40^{\circ}17'11.16''\text{K}$ enlem ve $29^{\circ}5'13.20''\text{D}$ boylamları arasında, Cumalıkızık örnekleme bölgesi ise Bursa'nın güneyinde, $40^{\circ}10'8.30''\text{K}$ enlem ve $29^{\circ}10'26.82''\text{D}$ boylamları arasında yer almaktadır. Ovaakça örnekleme bölgesi, Bursa-Ankara çevre yoluna yaklaşık olarak 1,5 km, Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi'ne yaklaşık olarak 3 km ve yerleşim yerine ise 500 m uzaklıkta olması sebebiyle kentsel bir alanı, Cumalıkızık örnekleme bölgesi ise en yakın karayoluna 2 km, yerleşim bölgesine de 3 km uzaklıkta olması nedeniyle yarı-kentsel bir alanı temsil etmektedir. Örnekleme bölgeleri Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Örnekleme bölgeleri.

3.2. Örnekleme Programı

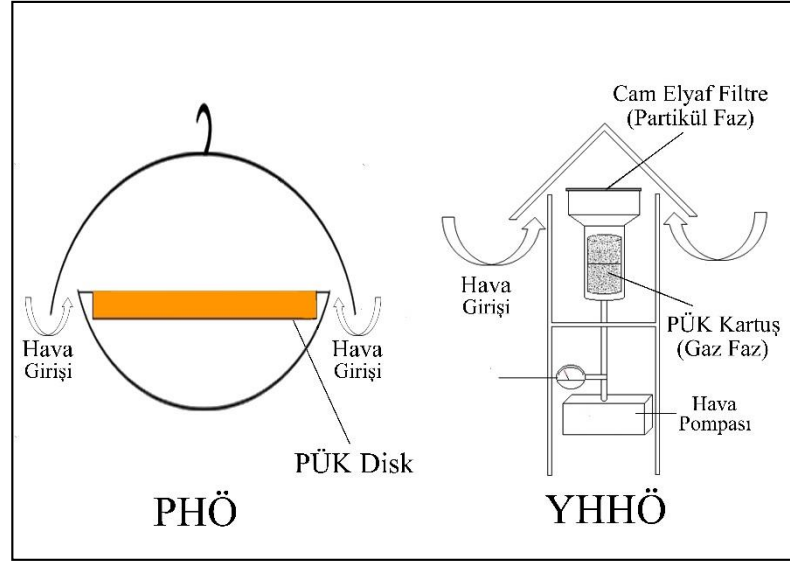
PHÖ'lerin örneklenmesi 2017 Mayıs – 2018 Nisan tarihleri arasında, YHHÖ'ler ile arı-arı ürünlerinin örneklenmesi ise arıcılık dönemi olan Mayıs-Eylül 2017 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekleme noktalarına arı kovanları ile PHÖ ve YHHÖ yerleştirilerek hem hava hem de arı-arı ürünleri örnekleri alınmıştır. PHÖ'ler ile arı-arı ürünleri iki haftada bir (aylık 2 örnek), YHHÖ'ler ise haftada bir (aylık 4 örnek) olacak şekilde beş aylık örnekleme periyodu boyunca toplanmıştır. Örnekleme periyodu süresince YHHÖ'lerin örnekleme süreleri haftada 1 gün (yaklaşık 24 saat), PHÖ'ler ile arı-arı ürünlerinin örnekleme süreleri ise 14 gün (2 hafta) olacak şekilde planlanmıştır.

3.3. Örnekleme Metodu

Örnekleme periyodu boyunca kullanılan cihazlar ve örnekleme materyalleri aşağıda özetlenmiştir:

3.3.1. Pasif ve aktif hava örnekleyicileri

PHÖ'de kullanılan poliüretan köpük (PÜK) diskler 1,35 cm kalınlık, 14 cm çap, 4,40 g ağırlık, 365 cm² yüzey alanı, 207 cm³ hacim ve 0,0213 g/cm³ yoğunluğa sahiptirler. PHÖ'ler her bölgeye 2 tane olacak şekilde yaklaşık olarak yer seviyesinden 1,5 m yukarıya konumlandırılmışlardır. YHHÖ'ler (Thermo-Andersen PS-1 Model) ise elektrik ihtiyacının karşılanabileceği bir noktada yerden yaklaşık 1 m yukarıda bir platformun üzerine yerleştirilmişlerdir. YHHÖ'ler, partikül fazındaki kirleticilerin tutulduğu filtre kısmı ile gaz fazındaki kirleticiler tutulduğu PÜK kartuşundan oluşmaktadır (Şekil 3.2). Partikül fazındaki kirleticiler 10,2 cm çapından cam elyaf fitre (CEF) ile gaz fazındaki birleşikler ise her bir YHHÖ'de 2 tane olacak şekilde 5,5 cm boy ve 6 cm çapa sahip PÜK medyasında toplanmıştır.



Şekil 3.2. Pasif hava örnekleyici ile yüksek hacimli hava örnekleyicinin şematik gösterimi.

3.3.2. Arı ve arı ürünleri

Örnekleme noktalarındaki kovanlardaki tarlacı arıların örnekleri; kovanın uçuş tahtası üzerinden paslanmaz çelik pens yardımıyla amber renkli cam şişelere yaklaşık 2-3 gram (20-25 tane arı) olacak şekilde alınmıştır. Bal örnekleri, her kovandaki peteklerden kesici bir alet yardımıyla doğrudan çıkarılmış ve cam kavanozlara alınmıştır. Polen örnekleri ise örnekleme gününden bir gün önce açılan polen tuzağından paslanmaz çelik spatula yardımıyla alınarak amber renkli cam şişelere konulmuştur. Toplanan hem hava hem de arı-arı ürünleri örnekleri örnekleme işleminden hemen sonra taşınabilir soğutuculara konularak laboratuvar ortamına getirilmiş ve analizleri gerçekleştirilene kadar -20 °C’de derin dondurucularda saklanmıştır (Esen ve ark. 2006, Esen ve Kayıkçı 2018, Karaca ve Tasdemir 2016, Tasdemir ve Esen 2007).

3.4. Meteorolojik Veriler ve Kullanılan Bilgisayar Programları

Örneklerin meteorolojik parametreler ile olan ilişkilerinin belirlenmesi amacıyla hava sıcaklığı, bağıl nem, rüzgar hızı, rüzgar yönü ve karışım yüksekliği gibi meteorolojik veriler temin edilmiştir. Bu bağlamda örnekleme periyodu boyunca örnekleme noktalarına ait meteorolojik parametreler NOAA-ARL’s (National Oceanic and

Atmospheric Administration Air Re-Sources Laboratory) HySplit (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) internet sitesinden elde edilmiştir (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>, 2017). Örnekleme bölgelerine ait ortalama aylık meteorolojik parametreler Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Örnekleme bölgelerine ait meteorolojik parametreler

Ovaakça örnekleme bölgesi					
Parametreler	Sıcaklık (°C)	Bağıl nem (%)	Rüzgar hızı (m/s)	Rüzgâr yönü (°)	Karışım yüksekliği (m)
Mayıs	14,7±4,2	70,0±17,2	3,1±1,7	314,6±117,8	492,0±457,3
Haziran	19,6±5,0	66,1±18,6	2,4±1,3	161,9±130,9	471,1±443,6
Temmuz	22,3±4,8	61,1±19,2	3,2±1,5	102,2±105,6	530,1±452,0
Ağustos	21,7±4,0	68,9±15,5	2,9±1,2	80,5±108,3	523,5±390,6
Eylül	20,9±5,2	54,7±18,9	2,3±1,1	140,7±107,0	482,8±448,0
Ekim	13,3±3,8	62,6±17,1	2,2±1,0	152,2±106,6	368,6±339,4
Kasım	9,6±3,5	67,2±14,1	2,1±1,1	159,2±86,8	336,3±301,4
Aralık	7,1±4,2	74,3±12,3	3,1±1,4	184,9±85,8	401,1±313,7
Ocak	4,5±3,6	75,5±12,6	2,7±1,5	146,5±93,7	352,4±322,3
Şubat	6,7±3,0	77,6±12,5	2,7±1,4	132,7±93,0	400,9±321,9
Mart	10,1±4,0	68,2±15,8	3,1±2,0	191,9±77,5	535,5±500,1
Nisan	13,6±4,3	64,0±17,7	2,1±1,4	113,4±114,4	381,1±373,6
Cumalıkızık örnekleme bölgesi					
Aylar	Sıcaklık (°C)	Bağıl nem (%)	Rüzgar hızı (m/s)	Rüzgâr yönü (°)	Karışım yüksekliği (m)
Mayıs	14,3±4,5	69,5±18,0	2,9±1,7	149,3±121,5	509,5±507,0
Haziran	19,1±5,2	66,1±19,4	2,3±1,2	171,5±133,4	492,1±486,3
Temmuz	21,9±5,1	60,6±20,6	3,0±1,4	99,5±104,8	536,7±507,2
Ağustos	21,1±4,3	69,3±16,7	3,1±1,3	83,1±110,8	511,5±429,2
Eylül	20,5±5,6	53,6±20,7	2,4±1,1	150,7±108,8	482,5±500,3
Ekim	12,7±4,0	62,6±18,5	2,2±0,9	153,0±108,4	351,2±347,9
Kasım	8,8±3,6	68,6±15,2	2,3±1,2	164,7±93,3	311,0±297,6
Aralık	6,6±4,3	75,6±13,1	3,3±1,4	174,1±85,1	395,8±345,7
Ocak	4,0±3,7	76,0±13,6	2,8±1,6	142,8±92,9	332,1±321,5
Şubat	6,2±3,1	77,2±13,5	3,0±1,4	139,6±90,6	366,0±354,7
Mart	9,7±4,1	68,5±16,7	3,2±2,1	194,4±73,9	563,5±549,3
Nisan	14,5±4,9	59,9±18,2	2,1±1,2	134,1±118,9	396,2±417,2

Tezin bütününde kullanılan grafikler SigmaPlot® (versiyon 13.0), örnekleme materyallerinin hem meteorolojik parametreler ile hem de kendi aralarındaki ilişkilerinin belirlenmesi için uygulanan istatistiksel yaklaşım metotları Statistical Package for the Social Sciences® (SPSS) (versiyon 23.0) programları ile oluşturulmuştur.

3.5. Örneklerin Hazırlanması

Örnekleme periyodu boyunca kullanılan laboratuvar ekipmanları ve örnekleme materyallerinin hazırlanması aşağıda özetlenmiştir:

3.5.1. Cam malzemeler

Deney süresince kullanılan tüm cam malzemeler, deneylere başlanmadan önce özel deterjanlı su ile yıkanmış ve çeşme suyu altında durulanmıştır. Durulanan malzemeler sırasıyla saf su, aseton (ACE) ve petrolüm eter (PE) ile yıkanıp 105 °C’de etüvde yaklaşık 24 saat bekletilmiştir. Cam malzemeler kurutulduktan sonra alüminyum folyo ile sarılarak kullanıma kadar saklanmıştır (Esen ve Evci ve ark. 2017, Tasdemir ve Esen 2007).

3.5.2. PHÖ ve YHHÖ’de kullanılan cam elyaf fitre, PÜK disk ve kartuş medyalarının örnekleme için hazırlanması

Cam elyaf filtreler (CEF’ler) üzerlerinde herhangi bir organik kalıntı bulundurmaması için alüminyum folyo içerisine gevşek bir şekilde sarıldıktan sonra kül fırınında 450 °C’de bir gün bekletilmiştir. Kül fırınından çıkarılan CEF’ler ortam sıcaklığına gelene kadar desikatörde soğutulmuş ve daha sonra alüminyum folyoya sarıldıktan sonra kilitli poşet içerisinde tekrar kullanıma kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

PÜK disk ve kartuşlar 24 saat saf suda bekletildikten sonra sokslet ekstraksiyon yöntemi ile sırasıyla 1. gün ACE, 2. gün tekrar ACE ile 3. Gün ACE/Hekzan (HEX) (1/1) çözücüler ile ekstraksiyona tabii tutularak temizlenmiştir. Temizleme işleminin ardından PÜK disk ve kartuşlar alüminyum folyo ile gevşek bir biçimde sarıldıktan sonra 25-30 °C’de yaklaşık 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra her bir PÜK disk

ve kartuşlar alüminyum folyo ile tekrar sarıldıktan sonra kilitli buzdolabı poşetlerine alınmış ve örnekleme noktalarına götürülene kadar -20 °C’de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Silisik asit’in (Silika) (Sigma Aldrich, Silicic Acid Hydrate) ve alüminyum oksit’in (Alümina) (Al_2O_3) hazırlanıp örneklerin fraksiyonlarına ayırma işlemlerinde kullanılması için aktivasyonları ile deaktivasyonlarının gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Silisik asit temiz bir behere alınmış ve ağzı alüminyum folyo ile sıkıca sarıldıktan sonra 105 °C’de birkaç saat etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkarıldıktan sonra desikatörde oda sıcaklığına getirilerek silikanın aktivasyon işlemi tamamlanmıştır. 3 gram silikaya 100 µL saf su ilave edilerek (%3 su-silisik asit) deaktivasyon işlemi için hızla çalkalanmıştır. Deaktivasyon işlemi gerçekleştirilen silika kullanılmadan önce 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Benzer şekilde alümina da temiz bir behere alınmış ve ağzı alüminyum folyo ile sıkıca sarıldıktan sonra 450 °C’de yaklaşık 24 saat kül fırınında bekletilmiştir. Kül fırınından çıkarıldıktan sonra desikatörde oda sıcaklığına getirilerek alüminanın aktivasyon işlemi tamamlanmıştır. 6 gram alüminaya 120 µL saf su ilave edilerek (%6 su-alümina) deaktivasyon işlemi için hızla çalkalanmıştır. Benzer şekilde deaktivasyon işlemi gerçekleştirilen alümina da kullanılmadan önce 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

3.5.3. Jel geçirgenlik kromatografisi kolonunun hazırlanması

Örneklerin içerisindeki safsızlıkların mevcut analiz yöntemleri ile yeterince giderilememesi ve gaz kromatograf cihazlarına önemli ölçüde zarar vermesi nedeniyle bazı alternatif yöntemler uygulanmıştır. Bu yöntemler arasında Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) uygulaması en makul sonuçlar verdiği ve literatürde sıkça tercih edilen bir metot olması nedeniyle tercih edilmiştir (Ishiyama ve ark. 2019, Qiu ve ark. 2019). Bu metot arı ve ürünlerine ekstraksiyondan sonra uygulanmıştır.

GPC kolonu hazırlanırken 6 g biobead (S-X3) 50-100 mL hacmindeki ağzı kapatılabilen bir balon jojeye konulmuştur. Balon jojeye biobead’in üstünü kaplayacak ve üzerinde en az 20 mL solvent kalacak şekilde HEX:DCM (1:1) karışımı eklenmiştir. Balon jojenin

kapağı kapatılıp hafifçe çalkalandıktan sonra iki gün bekletilmiştir. Kolonlar hazırlanırken uzunluğu 60 cm ve iç çapı 20 mm olan cam kolonların ucuna, solvent akışını engellemeyecek miktarda (5 mm) cam yünü konulmuştur. Kolon yarısına kadar HEX:DCM (1:1) karışımı ile doldurulduktan sonra musluk açılıp cam yününden havanın çıkmasına izin verilmiştir. Hava çıkışından sonra musluk kapatılıp bekletilen çamurumsu biobead kolona dökülmüştür. Fazla solvent musluktan akıtılarak biobead'in cam yününden geçip geçmediği kontrol edilmiş ve böylece kolon kullanıma hazır hale gelmiştir.

3.6. Örneklerin Ekstraksiyonu, Temizlenmesi ve Analizi

Örneklerin ekstraksiyon işlemlerinde PÜK disk ve kartuşlar ile CEF'ler sokslet ekstraksiyonu, arı ve polen örnekleri ultrasonik ekstraksiyon ve bal örnekleri ise sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilmiştir.

3.6.1. PÜK disk ve kartuşlar ile cam elyaf filtre medyalarının ekstraksiyon işlemleri

Örnekleme işlemlerinden sonra laboratuvara getirilen PÜK disk ve kartuşlar ile CEF'ler sokslet ekstraktörüne yerleştirilmiş ve üzerine 300 mL ACE/HEX (1/1) karışımı ile analitik verimin belirlenmesi amacıyla 1 mL surrogate standardı eklendikten sonra 24 saat ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Surrogate standardı her biri 4 ng/mL konsantrasyonlarında olacak şekilde PCB#14, PCB#65 ve PCB#166 bileşiklerinden meydana gelmektedir.

3.6.2. Arı ve polen örneklerinin ekstraksiyon işlemleri

2'şer gram tartılan arı ve polen örnekleri ayrı ayrı şişelere alınarak iyice ezilmiştir. Ezilen örneklerin üzerlerine 50 mL DCM/PE (1/1) karışımı ilave edilmiştir. Daha sonra bu solventin üzerine 1 mL surrogate standardı ilave edilerek yaklaşık 2 saat çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Ardından örnek şişeleri ultrasonik banyoya alınmış ve 15 dakika ekstrakte edilmiştir. 15 dakikanın sonunda örnek şişesinin içerisindeki solvent ayrı bir şişeye alınmıştır. İçerisinde örnek bulunan ilk şişenin içerisinde 40 mL ACE/HEX (1/1) karışımı ilave edilmiş ve 30 dakika boyunca tekrar ultrasonik banyoya tabi tutulmuştur. Bu sürenin

sonunda örnek şişesinin içerisindeki solvent, daha önceki ekstraksiyondan alınan solvent karışımının bulunduğu diğer şişe ile birleştirilmiştir.

3.6.3. Bal örneklerinin ekstraksiyon işlemleri

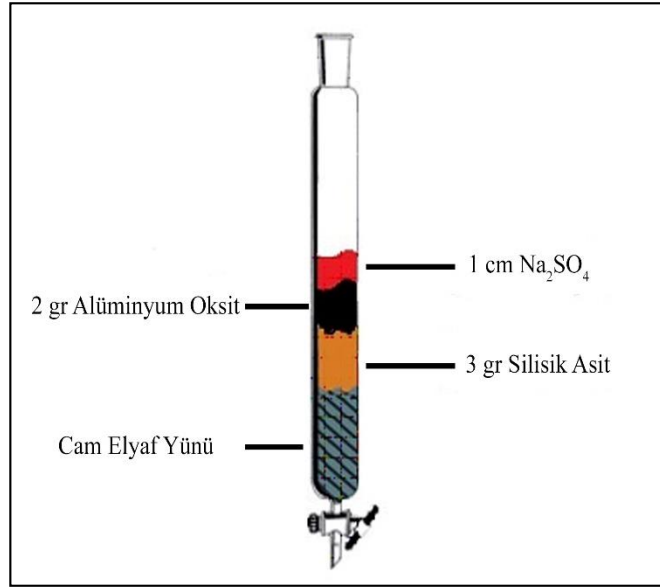
Yaklaşık olarak 1 gram tartılan bal örneği, 10 mL saf suda çözdürülmüştür (Lambert ve ark. 2012). Çözünen bal örnekleri ayırma hunisine aktarılarak üzerine sırasıyla 50 mL metanol (MeOH), 50 mL doymuş tuz çözeltisi, 50 mL saf su ve 40 mL DCM ilave edilmiştir. Analitik verimin belirlenmesi amacıyla 1 mL surrogate standart ilave edilen örnekler yaklaşık yarım saat çalkalanmıştır. Yarım saat çalkalanan örnekler faz ayrımı işleminin gerçekleşmesi amacıyla 15 dk bekletilmiştir. Faz ayrımı gerçekleştikten sonra alttaki faz temiz bir şişeye alınmıştır. Daha sonra ayırma hunisi içerisine tekrar 40 mL DCM eklenmiş ve aynı çalkalama işlemi tekrarlanmıştır. Çalkalanan örnekler 15 dk bekletildikten sonra alttaki faz, faz ayrımlarının biriktirildiği şişeye alınmıştır. Son olarak tekrar 40 mL DCM eklenerek çalkalanan örnekler 1 saat bekletildikten sonra alttaki faz, faz ayrımlarının biriktirildiği şişeye alınmıştır. Faz ayrım şişesinde toplanan solventli karışım olası sudan uzaklaştırılmak için 25 g sodyum sülfat (Na_2SO_4) içeren kolondan süzdürülmüştür.

3.6.4. Örneklerin konsantre hale getirilmesi

Ekstraksiyonları gerçekleştirilen bütün örnekler döner buharlaştırıcı (Laborota 4001 Model, Heidolph, Germany) yardımıyla konsantre hale getirilmiştir. Örnekler 30 devir/dk ve 22-23 °C’de çalışan döner buharlaştırıcıda hacimleri yaklaşık olarak 5 mL’ye kadar azaltılmıştır. 5 mL’ye inen örneklerin üzerine 10 mL HEX ilave edilerek hacimleri yaklaşık 2 mL olana kadar tekrar döner buharlaştırıcıda azaltılmış ve böylece ortamdaki çözücünün hekzana dönüşmesi sağlanmıştır. Bir sonraki aşamaya kadar örnek şişeleri - 20 °C’de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir (Odabasi ve ark. 1999, Tasdemir ve Esen 2007).

3.6.5. Örneklerin temizlenmesi ve fraksiyonlarına ayrılması

Hekzana dönüştürülen örnekler cam elyaf yünü, 3 gram silisik asit, 2 gram alümina ve 2 gram (yaklaşık 1 cm yüksekliğinde) sodyum sülfat (Na_2SO_4) oluşan fraksiyon kolonu yardımıyla fraksiyonlara ayrılmıştır (Şekil 3.3). Fraksiyon işlemi sırasında kullanılan Na_2SO_4 , ağzı alüminyum folyo ile kapatılmış beherde $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kül fırınında bir gün bekletilmiştir. Kül fırınında çıkarılan Na_2SO_4 , ortam sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilmiş ve daha sonra amber renkli şişeye alınarak kullanılabilece kadar muhafaza edilmiştir. Fraksiyon kolunu ilk olarak 20 mL DCM ve ardından 20 mL PE ile yıkanarak ortamdaki olası kirliliğe karşı temizlenmiştir. Ardından döner buharlaştırıcıda 2 mL'ye indirilen örnekler fraksiyon kolonuna boşaltılmıştır. Kolonun altına ilk olarak PCB fraksiyonunu toplayacak 50 mL hacmindeki şişe konulmuştur. 2 mL'lik örnek süzildükten sonra üzerine 25 mL PE kolona eklenerek aynı şişede toplanmıştır. Yaklaşık 25 mL olan PCB fraksiyonunun döner buharlaştırıcı yardımıyla ilk olarak hacmi 5 mL'ye indirilmiş ve üzerine 15 mL HEX ilave edildikten sonra tekrar 2 mL'ye indirilmiştir (Tasdemir ve Esen 2007, Tasdemir ve ark. 2005).



Şekil 3.3. Ayırma kolunu.

2 mL'lik örnek olası kirlenmeye karşı yüksek saflıkta sülfürik asitle yıkamaya tabi tutulmuştur. 2 mL'lik örnek içerisine 1 mL sülfürik asit ilave edilmiş ve iyice çalkalandıktan sonra 3000 devir/dk hızla 2 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi

sonunda üstte kalan kısım dikkatli bir şekilde pastör pipet yardımıyla temiz vialle alınmıştır. Daha sonra asit içerisinde kalabilecek muhtemel PCB kalıntılarını da alabilmek için santrifüj tüpüne 0,5 mL HEX ilave edilmiş ve çalkalandıktan sonra tekrar pastör pipet yardımıyla ilk alının vialle ilave edilmiştir. Daha sonra vial içerisindeki örnek saf azot gazı ile 1 mL'ye indirildikten sonra gaz kromatografı (GC) kütle değerlerini analiz edebilmek üzere etiketlenerek -20 °C'de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

3.6.6. Arı ve polen örneklerinin nem tayinleri

Nem tayininde kullanılacak petri kapları ilk olarak sabit tartıma getirilmiştir. Sabit tartıma getirilen petri kapları içerisine arı ve polen örneklerinden yaklaşık olarak 2'şer gram konulmuştur. Petri kabındaki örnekler 105 °C'de 1,5 saat bekletilmiştir. 1,5 saatin sonunda etüvden çıkarılan arı ve polen örnekleri ortam sıcaklığına getirilmesi amacıyla desikatörde soğutulmuştur. Arı ve polen örneklerin nem miktarları "3.1" no'lu denklem yardımıyla hesaplanmıştır (Lambert ve ark. 2012).

$$\%Nem = \frac{A-B}{C} \times 100 \quad (3.1)$$

A : Arı veya polen örnekleri + sabit tartıma getirilen petri kabının ağırlığı (g)

B : Etüvden çıkarıldıktan sonra arı veya polen örnekleri + sabit tartıma getirilen petri kabının ağırlığı (g)

C : Arı veya polen örneklerinin ağırlığı (g)

Hesaplamalar sonucunda arı ve polen örneklerindeki nem miktarları sırasıyla Ovaakça bölgesinde %70,62 ve %29,40, Cumalıkızık bölgesinde ise %66,02 ve %25,3 olarak hesaplanmıştır.

3.6.7. Bal örneklerinin nem tayinleri

Bal örneklerinin nem tayinleri TS 13365 standartlarına göre yapılmıştır. Bunun için, homojen hale getirilmiş ve analiz edilecek bal numunesinden yeteri kadar bal örnekleri Abbe (Atago Nar-1P) refraktometrenin prizmaları arasına konulmuştur. Cihaz uygun

şekilde kapatılıp ve numunenin konulduğu bölgenin sıcaklığı 20 °C'ye ayarlanmıştır. Nem analizinin dayandığı temel prensip; 20 °C'de elde edilen kırıma indisidir. Nem miktarlarının okumaları tamamlandıktan sonra hesaplama çizelgesinden bal örneklerinin nem miktarları % cinsinden tespit edilmiştir (Kambur ve ark. 2015). Hesaplamalar sonucunda bal örneklerindeki nem miktarları %17,28 (Ovaakça) ve %19,10 (Cumalıkızık) olarak hesaplanmıştır.

3.6.8. Gaz kromatograf elektron yakalama dedektörü analizi

PCB'lerin kütle değerleri Agilent 7890A model mikro-elektron yakalama dedektörü bulunan gaz kromatograf (GC-µECD) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. GC-µECD'de uygulanan PCB ayırma metodu sırayla şu şekildedir: Başlangıç fırın sıcaklığı 70 °C ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekleme, daha sonra 150 °C'ye 25 °C/dk olmak üzere yükseliş, ardından 200 °C'ye 3 °C/dk olmak üzere yükseliş, daha sonra 8 °C/dk ile 280 °C'ye yükseliş ve bu sıcaklıkta 8 dakika bekleme ve son olarak 10 °C/dk yükseliş ile 300 °C'ye yükselme ve bu sıcaklıkla 2 dakika bekleme ve bitişir. Enjektör giriş sıcaklığı 250 °C ve dedektör sıcaklığı ise 320 °C'dir. Taşıyıcı gaz olarak da 1.9 mL/dk akış hızı ile helyum gazı, make-up gazı olarak da yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. GC-µECD'de kapiler kolon (HP 5, 30 m × 320 µm × 0,25 µm) kullanılmıştır.

3.7. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği

Bu çalışmada, aktif ve pasif hava örnekleyicileri ve arı-arı ürünleri ile atmosferik PCB konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçların doğru ve güvenilir olabilmesi amacıyla uluslararası literatürde kabul görmüş uygulamalar baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamalar US-EPA tarafından yayımlanan “Green Bay Kütle Dengesi Çalışması Kalite Güvenilirlik Planı'na” dayanmaktadır. Bu bağlamda örneklerin toplanması, standartlar ve standartların hazırlanması, örneklerin ekstraksiyonu, şahitlerin alınması ve bulunma sınır değerleri ile ilgili yapılan tüm uygulamalar aşağıda detaylı şekilde izah edilmiştir.

3.7.1. Örneklerin toplanmasındaki uygulamalar

Örneklerin toplama şekilleri PHÖ, YHHÖ ve arı-arı ürünlerine göre farklılıklar göstermektedir. PHÖ ve YHHÖ için yapılan ön hazırlık işlemleri ile örneklerin toplanmasındaki yapılan işlemler bölüm 3.3'te açıklanmıştır. YHHÖ filtrelerinde olası herhangi bir organik kirlenmenin önlenmesi amacıyla 450 °C'lik kül fırınında 24 saat bekletilmiştir. Örnekleme gerçeştirilmesi, laboratuvar ortamına getirilmesi ve saklanması esnasında tamamen teflon malzemeler ve alüminyum folyo kullanılmıştır. PCB'lerin atmosferdeki konsantrasyonları çok düşük olduklarından tespit edilmesi amacıyla genellikle yüksek hacimde hava örneğine ihtiyaç duyulmaktadır (Odabaşı ve ark. 1999, Cindoruk 2007). Bu çalışmada YHHÖ ile örnekleme hava hacimleri her iki örnekleme bölgesi içinde günlük 271,82 ile 375,92 m³ arasında değişmektedir.

PCB'lerin PÜK disklerde ve kartuşlardaki adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla daha önceki bölümlerde bahsedilen tasarım parametreleri dikkate alınmıştır. Hava örneklerinin PÜK kartuşlarından kaçıp kaçmadığını kontrol altına alabilmek adına 2 adet PÜK arka arkaya konulmuştur.

3.7.2. Ekstraksiyon

Örneklerin ekstraksiyonları yapılmadan önce herhangi bir kirliliğin bulaşmaması için tüm sokslet ekstraktörler, balonlar, cam boncuklar ve pensler DCM ile çalkalanmıştır. Hem hava örneklerine hem de arı-arı ürünleri örneklerine analitik verimin belirlenmesi amacıyla surrogate standardı eklenmiştir. Hava örneklerine yeterli hacimde ACE/HEX (1/1) çözen ilave edildikten sonra sokslet ekstraksiyon yöntemiyle ekstraksiyon işlemleri başlatılmıştır. Benzer şekilde arı-arı ürünlerinin ekstraksiyon işlemlerinde de herhangi bir kaybın yaşanmaması için yeterli hacimlerde çözen ilave edilmiştir. Ekstraksiyon işlemleri biten örnekler dikkatli bir biçimde özellikle teflon kapaklı amber renkli şişelere alınarak -20 °C'de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

3.7.3. Analitik standartlar

Bu çalışmada incelenen PCB tür sayısı 50'dir. GC- μ ECD analizinde kalibrasyon işlemi sırasında 6 farklı konsantrasyon seviyelerinde kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Tüm kalibrasyon standartları HEX içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan kalibrasyon standartlarının konsantrasyon değerleri 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0 ve 40,0 ng/mL'dir. Tüm kalibrasyon seviyeleri için r^2 değerleri $>0,99$ olarak hesaplanmıştır. Örneklem materyallerinin örneklem bölgelerine götürülüp getirilmesi, ekstraksiyon, temizleme, yoğunlaştırma, fraksiyonlarına ayırma ve şişeleme işlemleri süresince meydana gelebilecek kayıpların hesaplanması amacıyla verim (Surrogate) standardı kullanılmıştır. Kullanılan verim standartlarından PCB#14 (3,5-diklorobifenil), PCB#65 (2,3,5,6-tetraklorobifenil) ve PCB#166 (2,3,4,4',5,6- heksaklorobifenil) türleri HEX içerisinde 4'er ng/mL olacak şekilde eklenmiştir. Kullanılan surrogate standartları diğer 50 PCB türünün analitik verimlerinin belirlenmesinde şu şekilde kullanılmışlardır: PCB#6, 8/5, 19, 15/17, 16/32, 26, 31/28, 21, 22, 45 ve 52 türleri için PCB#14; PCB#44, 37/42, 71/64, 74, 61/70, 95, 91, 84/101, 99, 119, 86, 85, 118 ve 123 için PCB#65 ve PCB#135/144, 131, 153, 138, 128, 167, 174, 156/171/202, 172, 180, 200, 169, 207 ve 206 için PCB#166. Örneklem bölgelerine ve materyallerine ait analitik verimlerin ortalama değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Belirleme sınır değeri; her bir örneklem materyallerine ait şahit numunelerinin ortalamasına standart sapmasının 3 katının eklenmesi ile bulunmuştur ($LOD = Ortalama + 3 \cdot Standart\ Sapma$) (Esen 2013, Esen ve ark. 2006, Tasdemir ve Esen 2007). LOD'den küçük olan değerler hesaplama dahil edilmemiştir. Tüm örneklem noktaları ve materyallerinde LOD değerlerinin 0 ila 5,29 ng arasında değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Örnekleme materyallerine ait surrogate standardı yüzdeleri

Ovaakça (Kentsel Bölge)						
PCB Türü	PHÖ	YHHÖ (Filtre)	YHHÖ (Kartuş)	Arı	Bal	Polen
PCB#14	73±33	67±24	66±20	65±26	72±14	60±17
PCB#65	77±29	70±18	68±12	65±11	75±21	74±12
PCB#166	93±32	80±16	85±21	75±9	78±8	75±9
Cumalıkızık (Yarı-Kentsel Bölge)						
PCB#14	68±28	61±23	52±19	69±34	69±35	72±26
PCB#65	66±7	66±16	68±15	70±11	72±12	78±11
PCB#166	78±16	70±13	85±31	72±8	70±11	77±14

3.8. Konsantrasyon Verilerinin Değerlendirme Yöntemleri

Bursa’da iki farklı noktada yapılan konsantrasyon sonuçlarında elde edilen veriler üç temel yaklaşım yöntemine göre değerlendirilmiştir.

3.8.1. Pasif hava örnekleyci değerlendirme yöntemi

Pasif hava örnekleycisi ile toplanan hava örneklerinin konsantrasyon sonuçları “3.2” no’lu denkleme göre hesaplanmıştır:

$$C = \frac{m}{R.t} \quad (3.2)$$

C : PHÖ yardımıyla hesaplanan PCB konsantrasyonu (pg/m³)

m : GC-µECD analizi sonucunda elde edilen PCB türlerine ait kütle miktarı (pg)

R : Örnekleme periyodu boyunca PHÖ’den geçen hava hacmi (m³/gün)

T : Örnekleme süresi (gün)

3.8.2. Yüksek hacimli örnekleyici değerlendirme yöntemi

Yüksek hacimli hava örnekleyicisi ile toplanan hava örneklerinin konsantrasyon sonuçları “3.3” no’lu denkleme göre hesaplanmıştır:

$$C = \frac{m}{V} \quad (3.3)$$

C : YHHÖ yardımıyla hesaplanan PCB konsantrasyonu (pg/m³)

M : GC-μECD analizi sonucunda elde edilen PCB türlerine ait kütle miktarı (pg)

V : YHHÖ’den örnekleme periyodu boyunca geçen hava hacmi (m³)

3.8.3. Arı-arı ürünlerinin değerlendirme yöntemi

Arı ve arı ürünleri ile belirlenen konsantrasyon sonuçları “3.4” no’lu denkleme göre hesaplanmıştır:

$$C = \frac{m}{Z} \quad (3.4)$$

C : Arı, bal veya polen medyalarındaki PCB konsantrasyonları (ng/g)

M : GC-μECD analizi sonucunda elde edilen PCB türlerine ait kütle miktarı (ng)

Z : Arı, bal veya polen medyalarının kuru ağırlıkları (g)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

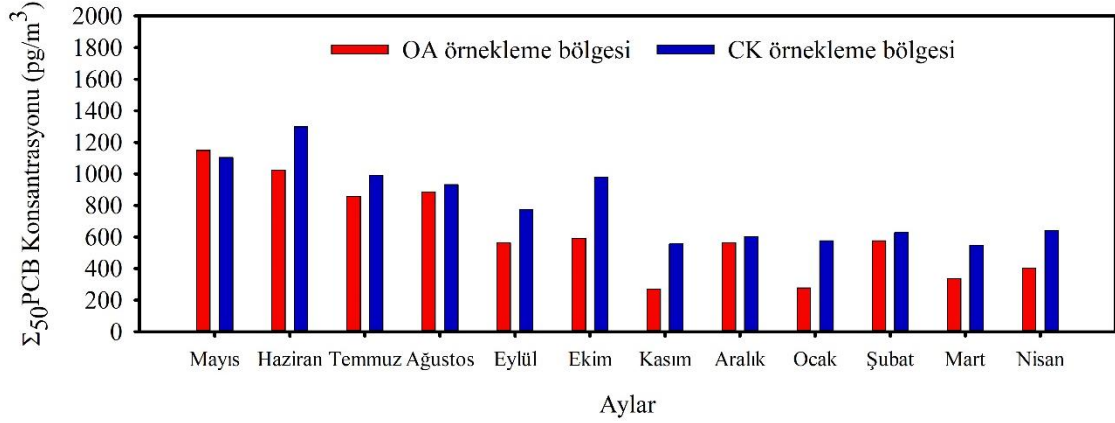
4.1. Atmosferik PCB Konsantrasyonlarının PHÖ ve YHHÖ ile Belirlenmesi

Atmosferik PCB konsantrasyonları PHÖ yardımıyla 2017 Mayıs–2018 Nisan tarihleri arasında, YHHÖ yardımıyla ise Mayıs-Eylül 2017 tarihleri arasında 2 farklı bölgeden ölçülmüştür. Örneklem bölgelerinde PHÖ kullanarak çoğunlukla gaz faz, YHHÖ kullanarak ise hem partikül hem de gaz faz konsantrasyonları elde edilmiştir. PHÖ için hava hacmi Bursa’da yapılmış bir çalışmadan elde edilen günlük $6,21 \text{ m}^3$ değeri kabul edilmiştir (Birgül ve ark. 2017). Örneklem bölgelerindeki hem kirletici kaynakları arasında hem de zamansal olarak konsantrasyon dağılımlarında bir farklılık/benzerlik olup olmadığı COD ve PCC gibi istatistiksel yaklaşım metotları yardımıyla belirlenmiştir. Örneklem bölgelerinden elde edilen PCB konsantrasyonlarının meteorolojik faktörlerle (sıcaklık, bağıl nem, rüzgar hızı, rüzgar yönü ve karışım yüksekliği) arasındaki ilişki ortaya koyulmuştur. Son olarak PHÖ ve YHHÖ yardımıyla elde edilen PCB’lerin soluma yoluyla yetişkinlerde (70 yaş) ve çocuklarda (9 yaş) oluşabilecek kanser riski değerlendirilmiştir.

4.1.1. PHÖ yardımıyla hesaplanan PCB konsantrasyonları

Ovaakça (OA) örneklem bölgesinde örneklem periyodu süresince her bir PCB konjeneri $0,80 \text{ pg/m}^3$ ile $109,02 \text{ pg/m}^3$ aralığında, Cumalıkızık (CK) örneklem bölgesinde ise her bir PCB konjeneri $3,18 \text{ pg/m}^3$ ile $141,63 \text{ pg/m}^3$ aralığında ölçülmüştür. Elde edilen bazı PCB konjenerleri LOD değerlerinin altında kaldığından hesaplamalara dahil edilmemiştir. Toplam 50 PCB türü ($\sum_{50}\text{PCB}$) sonuçlarına bakıldığında OA örneklem bölgesi için ölçüm periyodu boyunca en düşük $269,75 \text{ pg/m}^3$, en yüksek ise $1151,92 \text{ pg/m}^3$, CK örneklem bölgesi için ise en düşük $546,74 \text{ pg/m}^3$, en yüksek ise $1456,91 \text{ pg/m}^3$ değerlerini almıştır. Ortalama $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyonları ise OA örneklem bölgesi için $679,57 \pm 294,24 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanırken, CK örneklem bölgesi için ise ortalama $874,05 \pm 291,78 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyon değerleri literatürde yapılmış çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Hogarh ve ark. 2012, Martinez ve ark. 2019, Motelay-massei ve ark. 2005, Pozo ve ark.

2011). OA ve CK örnekleme bölgeleri için $\Sigma_{50}\text{PCB}$ konsantrasyonlarının aylık dağılımları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

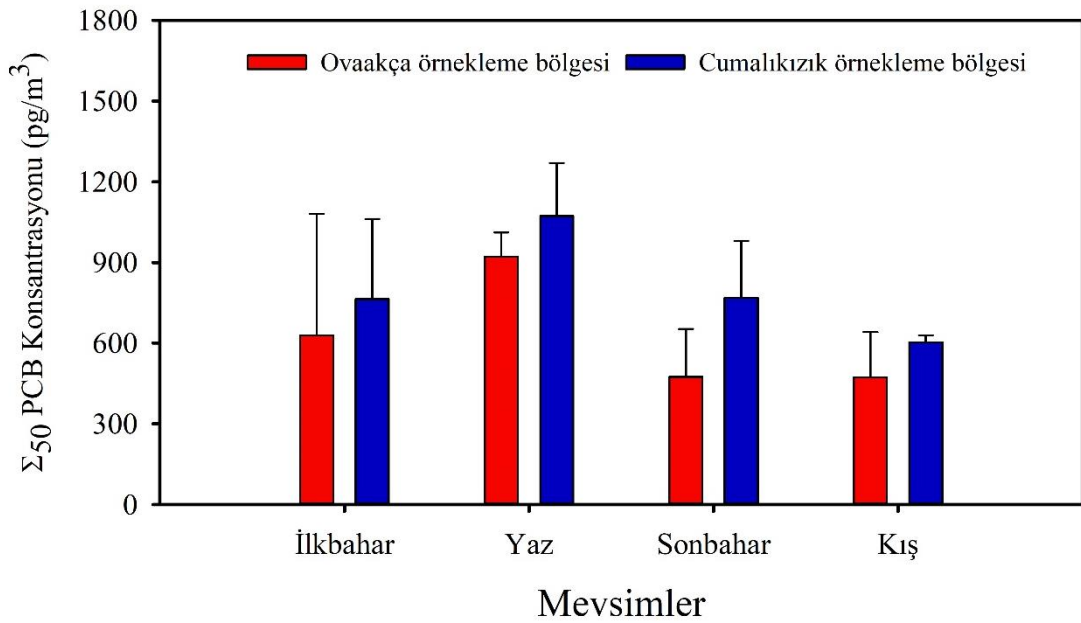


Şekil 4.1. PHÖ yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımları.

PCB’ler, kaynaklarına ve buhar basınçlarına bağlı olarak atmosferde değişik konsantrasyon seviyelerinde bulunurlar (Esen ve ark. 2017). Ayrıca, emisyon oranları, meteorolojik faktörler, ıslak/kuru çökme, fotoliz ve diğer kimyasal reaksiyonlar kirlenici konsantrasyonlarının dağılımlarından önemli rol oynamaktadır (Martínez-Guijarro ve ark. 2017). Atmosferde ölçülen PCB’lerin birincil kaynakları arasında enerji üretimi ve karayolu taşımacılığı, ikincil kaynakları arasında ise evlerden ve ofislerden atmosfere verilen kirli hava, kontamine olmuş topraklardan PCB’lerin buharlaşmaları ve deponi sahaları yer almaktadır (Gevao ve ark. 2017). OA örnekleme bölgesinde ölçülen PCB konsantrasyonları, CK örnekleme bölgesinde ölçülen PCB konsantrasyonlarına kıyasla daha düşük ölçülmüştür. CK örnekleme bölgesindeki toplam PCB konsantrasyonlarının trafiğin yoğun olduğu bölge olan OA örnekleme bölgesindeki toplam PCB konsantrasyonlarından fazla olmasının nedeni; taşınımın ortam havasındaki PCB konsantrasyonlarının artması ile açıklanmaktadır. Örnekleme periyodu boyunca CK örnekleme bölgesinde ölçülen rüzgar hızları, OA örnekleme bölgesinde ölçülen rüzgar hızlarından daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 3.1). Xianyu Wang ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, yarı-kentsel bölgede ölçülen yüksek PCB konsantrasyonlarının atmosferik taşıma potansiyeli ile doğru orantılı olduğu belirtilmiştir. Buradan da CK örnekleme bölgesindeki daha yüksek rüzgar hızları atmosferik taşınımın

artmasına ve dolayısıyla yüksek PCB konsantrasyonlarının görülmesine neden olmaktadır. Hogarh ve ark. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, PHÖ'lerin eski binalar ve endüstriyel alanlar ile plastik cam ve kapıların yakınlara konumlandırmanın PCB konsantrasyonların da bir artışa neden olduğu belirtilmiştir. CK örnekleme bölgesindeki yüksek PCB konsantrasyonlarının, bu bölgede PHÖ'lerin plastik konteynırın hemen yanında konumlandırılmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmüştür.

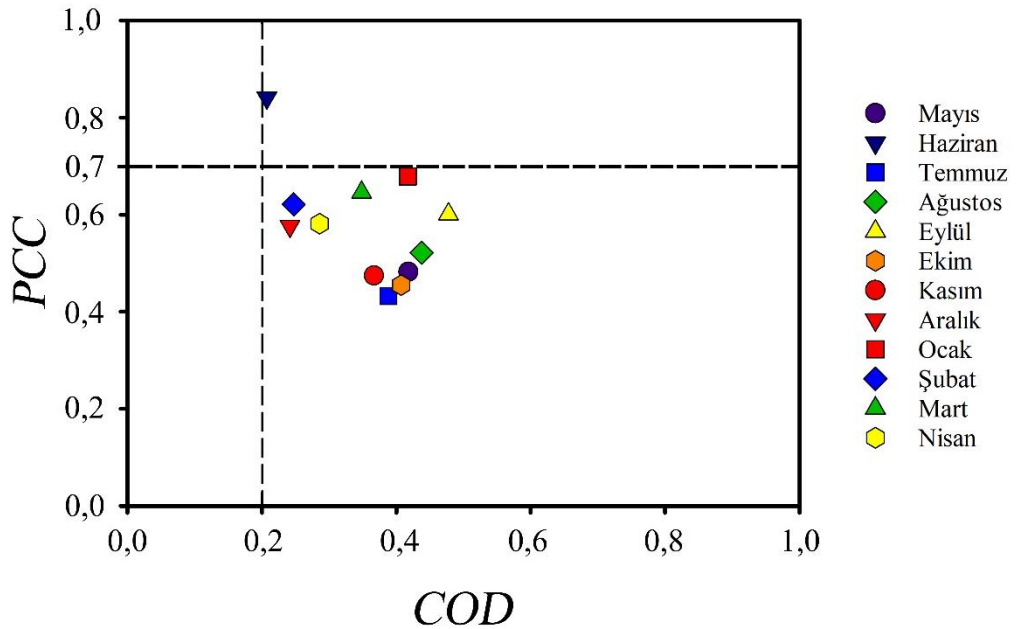
PHÖ yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Toplam 50 PCB türü ($\Sigma_{50}\text{PCB}$) sonuçlarına bakıldığında; OA örnekleme bölgesi için ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimleri için sırasıyla $628,87 \pm 451,73 \text{ pg/m}^3$, $921,85 \pm 90,12 \text{ pg/m}^3$, $474,54 \pm 178,03 \text{ pg/m}^3$ ve $472,21 \pm 168,98 \text{ pg/m}^3$ değerlerini alırken, CK örnekleme bölgesi için sırasıyla $764,14 \pm 297,97 \text{ pg/m}^3$, $1072,81 \pm 197,25 \text{ pg/m}^3$, $768,97 \pm 211,12 \text{ pg/m}^3$ ve $603,01 \pm 25,91 \text{ pg/m}^3$ değerlerini almıştır.



Şekil 4.2. PHÖ yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları.

Her iki örnekleme bölgesi için de en yüksek PCB konsantrasyon seviyeleri yaz mevsiminde görülürken, en düşük PCB konsantrasyon seviyeleri ise kış mevsiminde

görülmüştür. Yaz mevsiminde PCB konsantrasyonlarının yüksek olmasının; sıcaklığın artmasıyla PCB'lerin buharlaşması ve buna bağlı olarak da daha yüksek konsantrasyon seviyelerinin görülmesine neden olduğu çoğu çalışmada belirtilmiştir (Cindoruk ve ark. 2007, Esen ve ark. 2017). Ayrıştırma katsayısı (COD) ile Pearson korelasyon katsayısı (PCC), herhangi iki bölge için PCB konsantrasyonlarını kullanarak kirletici kaynakları arasındaki farklılıklar ile benzerliklerin ortaya konulmasında kullanılan temel yaklaşım metotlarıdır (Bano ve ark. 2018, Shen ve ark. 2019). COD iki örnekleme bölgesindeki spesifik bir günde eşzamanlı olarak ölçülen kirleticilerin değişkenlik derecesini belirlemede kullanılırken, PCC ise herhangi bir kirleticinin zamansal olarak değişimini belirlenmesinde kullanılmaktadır (Liu ve ark. 2017). Düşük COD değerleri ($<0,2$) iki bölge arasındaki PCB kaynaklarının benzer olduğu anlamına gelirken, yüksek PCC değerleri ($>0,7$), iki bölge arasındaki PCB konsantrasyonlarının zamansal olarak değişim gösterdiği anlamına gelmektedir. OA ve CK örnekleme bölgelerindeki PHÖ yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarına ait PCC ve COD değerleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. PHÖ yardımıyla hesaplanan COD ve PCC değerleri.

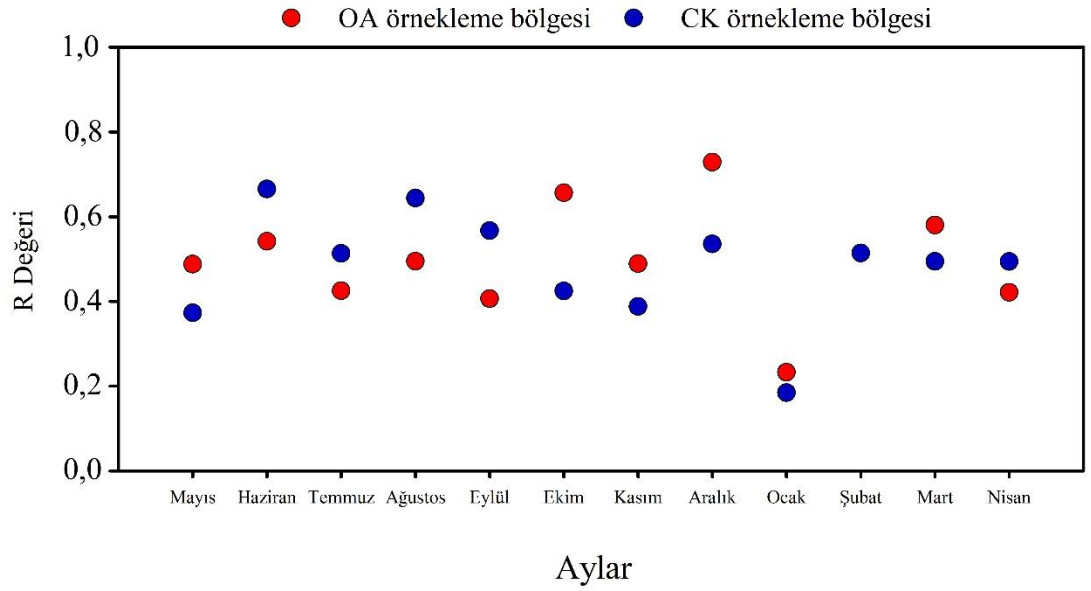
PHÖ yardımıyla hesaplanan COD değerlerine bakıldığında, tüm aylarda $>0,2$ olduğu görülmüştür. Bu değere göre; her iki bölgede ölçülen PCB konsantrasyonlarına farklı kaynakların neden olduğu görülmektedir. Bu durum; OA örnekleme bölgesinin sanayi ve

trafiğin yoğun olduğu, CK örnekleme bölgesinin ise yerel kaynakların daha uzak olduğu bir alanı temsil etmesi ile açıklanabilmektedir. Ayrıca PCC değerlerine bakıldığında, Haziran ayında >0,7 olduğu görülmektedir. Konsantrasyon seviyelerindeki dağılımlara trafik emisyonları etkili ise, ölçüm bölgeleri arasındaki COD değerlerinde küçük farklılıklar oluşmaktadır (V. Yadav ve Turner 2014). Haziran ayı dışındaki diğer aylarda gözlenen yüksek COD değerleri (>0,2) ile düşük PCC değerlerinin (<0,7) bu aylarda kirlenici konsantrasyonlarındaki dağılımlara yerel kaynakların etkili olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde Haziran ayında gözlemlenen düşük COD değerlerinin ise bu ayda trafik emisyonlarının etkili olduğu düşünülmektedir.

PCB'lerin atmosferik çökmesi; çözünmüş PCB konsantrasyonlarına, rüzgar hızına ve buhar fazı konsantrasyonlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. PCB#28 ve PCB#52; PCB#138, PCB#153 ve PCB#180'e göre daha fazla uçuculuk ve hidrofilik özelliklere sahiptir. Bu özelliklere bağlı olarak herhangi bir ortamdaki PCB konsantrasyonu dağılımının belirlenmesinde R değeri kullanılmaktadır (de Souza ve ark. 2018, Naffrechoux ve ark. 2015). R Değeri "4.1" no'lu denklem yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$R = \frac{PCB\#28 + PCB\#52}{PCB\#28 + PCB\#52 + PCB\#138 + PCB\#153 + PCB\#180} \quad (4.1)$$

Düşük R değeri yerel kaynakların, yüksek R değeri ise atmosferik çökmenin etkili olduğunu göstermektedir (de Souza ve ark. 2018, Naffrechoux ve ark. 2015). Hesaplanan R değerleri Şekil 4.4'de gösterilmektedir.

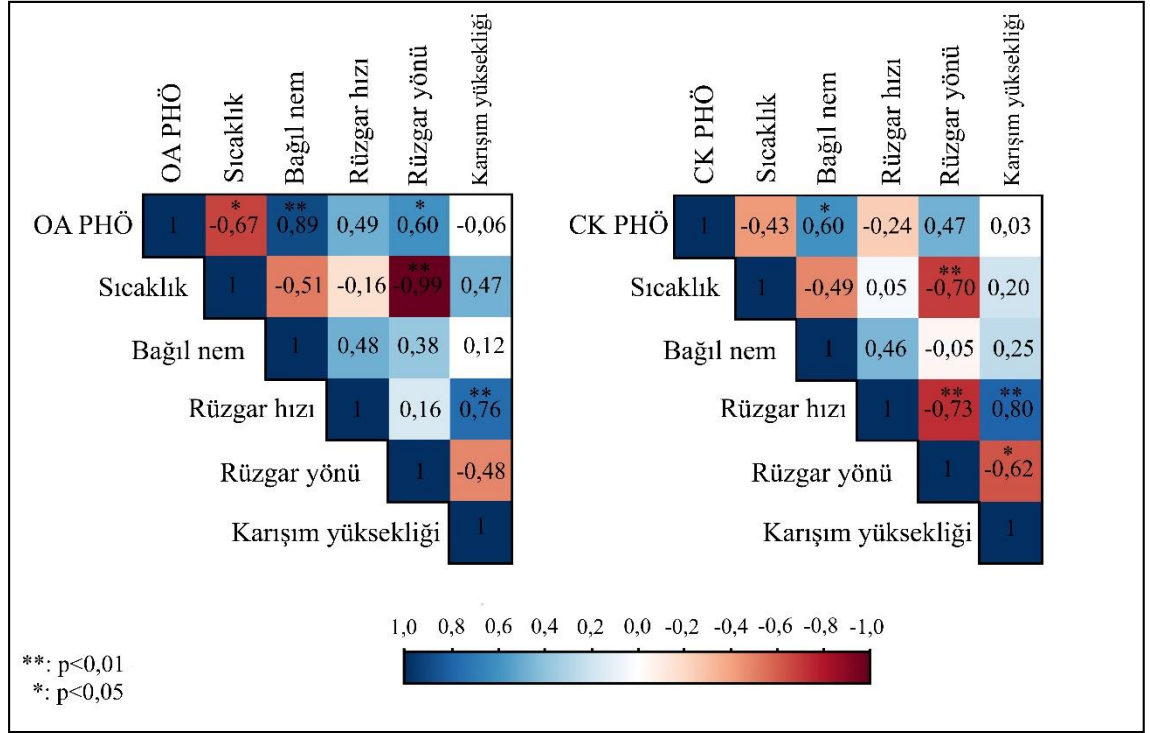


Şekil 4.4. PHÖ yardımıyla hesaplanan R değerleri.

Genel olarak yaz aylarında (Haziran-Eylül) OA örnekleme bölgesine kıyasla CK örnekleme bölgesinde daha yüksek R değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.4). Bu durumda OA örnekleme bölgesinde atmosferik çökme olayları ile yerel kaynakların birlikte etkili olduğu, CK örnekleme bölgesinde ise atmosferik çökme olayları ile yerel kaynakların ayrı ayrı etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Literatürde pasif örnekleme yöntemlerini karşılaştırmak için hesaplanmış R değerleri ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Bu sebepten dolayı, literatürde sedimentlerde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında bu çalışmada elde edilen R değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür (de Souza ve ark. 2018, Naffrechoux ve ark. 2015).

Sıcaklık, bağıl nem, rüzgar hızı, rüzgar yönü ve karışım yüksekliği gibi meteorolojik parametreler, atmosferdeki kimyasal reaksiyonları etkileyebilmekte ve bu da kirlетici konsantrasyonlarının değişikliğine neden olmaktadır (Bahrami Asl ve ark. 2018). Örnekleme periyodunda hesaplanan PCB konsantrasyonlarının meteorolojik parametreler ile arasındaki ilişki Pearson korelasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Elde edilen korelasyon sonuçları Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. PHÖ'den elde edilen PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki.

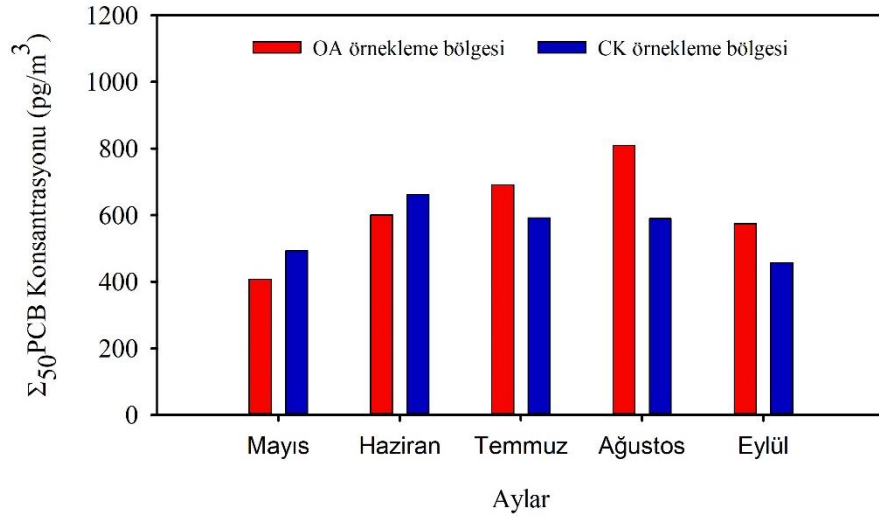
PCB'ler ile sıcaklık arasında pozitif korelasyon görüldüğü durumlarda güçlü konveksiyon ve kararsız atmosferik koşullar, negatif korelasyon görüldüğü durumlarda ise indirgenmiş dispersiyon ve kararlı atmosferik koşullar etkili olmaktadır (Iorga ve ark. 2015). Şekil 4.5'e bakıldığında hem OA hem de CK örnekleme bölgelerinde ölçülen PCB konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri arasında negatif korelasyon görülmektedir. Barbas ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, kirletici konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri arasında negatif korelasyonun görüldüğü durumlarda, bağıl nem, rüzgar hızı ve/veya rüzgar yönü gibi diğer meteorolojik parametrelerin etkili olduğu belirtilmiştir. Her iki örnekleme bölgesinde de bağıl nem ile hem pozitif hem de anlamlı ilişki olduğu görülmektedir. Bağıl nem ile pozitif ilişkinin olduğu durumların genellikle rüzgarsız, bulutlu ve güneşsiz günlerde görüldüğü belirtilmiştir (Yin ve ark. 2016).

Rüzgar hızı ile örnekleme noktaları arasındaki ilişkiye bakıldığında OA örnekleme bölgesinde pozitif, CK örnekleme bölgesinde ise negatif ilişki görülmektedir. Rüzgar hızı ile negatif korelasyonun görülmesi, rüzgar hızının yüksek olması kirleticilerin dağılması ve seyrelmesinde etkili olduğunu göstermektedir (Tasić ve ark. 2013). Pozitif

korelasyonun görülmesi durumunda ise, akı olaylarının kirletici konsantrasyonları üzerinde belirgin bir etkisinin olduğu anlamına gelmektedir (Y. Huang ve ark. 2014). Karışım yüksekliği ile her iki örnekleme bölgesine ait PCB konsantrasyonları arasında ilişki bulunamamıştır ($R \approx 0$). Bu durumda PCB konsantrasyonlarının dağılımlarında karışım yüksekliğinin etkisi bulunamamıştır.

4.1.2. YHHÖ yardımıyla örneklenen PCB konsantrasyonları

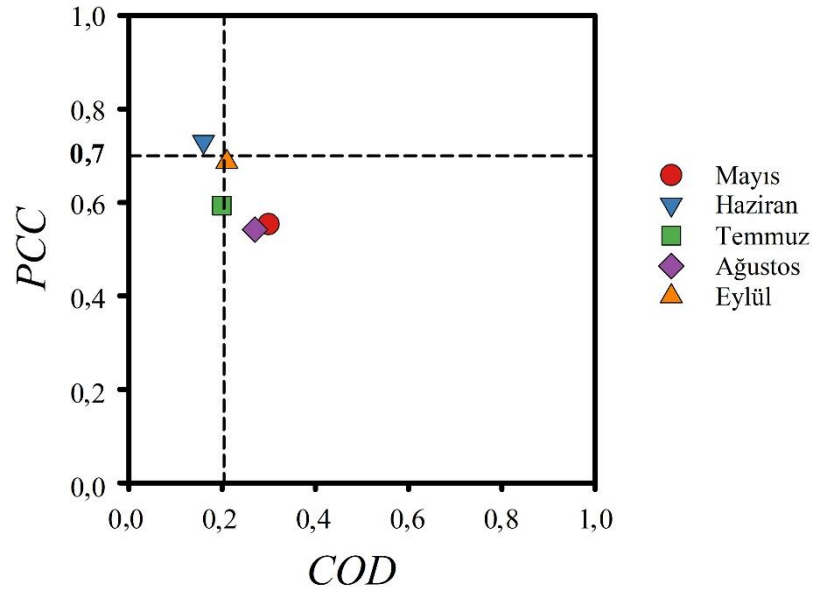
OA ve CK örnekleme bölgelerinde PHÖ'nin yanı sıra YHHÖ ile de örnekleme yapılmıştır. Örnekleme periyodu olarak Mayıs-Eylül 2017 tarihleri arasında haftada 1 gün olacak şekilde seçilmiştir. Örnekleme periyodu boyunca örneklenen hava hacmi OA ve CK örnekleme bölgeleri için sırasıyla $313,12 \pm 27,38 \text{ m}^3/\text{gün}$ ($286,75\text{-}375,92 \text{ m}^3/\text{gün}$) ve $305,72 \pm 23,87 \text{ m}^3/\text{gün}$ ($271,82\text{-}352,28 \text{ m}^3/\text{gün}$) olarak hesaplanmıştır. OA örnekleme bölgesinde YHHÖ'nin hem bozulup bazı günlerde örnekleme yapılamaması hem de bazı örnekleme günlerine ait partikül fazındaki PCB'lerin geri kazanım verimlerinin düşük olması sebebiyle sonuçlar partikül+gaz fazında olacak şekilde verilmiştir. OA örnekleme bölgesinde örnekleme periyodu süresince her bir PCB konjeneri (gaz+partikül) $0,86 \text{ pg}/\text{m}^3$ ile $7,45 \text{ pg}/\text{m}^3$ aralığında, CK örnekleme bölgesinde ise her bir PCB konjeneri (gaz+partikül) $0,80 \text{ pg}/\text{m}^3$ ile $20,80 \text{ pg}/\text{m}^3$ aralığında ölçülmüştür. Toplam 50 PCB türü ($\sum_{50}\text{PCB}$) sonuçlarına bakıldığında OA örnekleme bölgesi için ölçüm periyodu boyunca en düşük $407,77 \text{ pg}/\text{m}^3$, en yüksek ise $889,80 \text{ pg}/\text{m}^3$, CK örnekleme bölgesi için ise en düşük $251,23 \text{ pg}/\text{m}^3$, en yüksek $781,91 \text{ pg}/\text{m}^3$ değerini almıştır. Ortalama $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyonları ise OA örnekleme bölgesi için $659,51 \pm 159,74 \text{ pg}/\text{m}^3$ olarak hesaplanırken, CK örnekleme bölgesi için ise $586,31 \pm 151,36 \text{ pg}/\text{m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyon değerleri literatürde yapılmış çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Cindoruk ve ark. 2007, Kuzu ve ark. 2014, Kuzu ve Saral 2017, Q. Li ve ark. 2017). OA ve CK örnekleme bölgeleri için ortalama $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyonlarının aylık dağılımları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. YHHÖ yardımıyla ölçülen atmosferik PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımları (gaz+partikül).

OA örneklem bölgesine ait YHHÖ yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarına bakıldığında, yaz mevsiminde yüksek konsantrasyon seviyelerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla PCB'lerin buharlaşıp ortam havasındaki konsantrasyon seviyelerinin artması gerçeğiyle tutarlıdır (Cetin ve ark. 2017, Esen ve ark. 2017, Yan Wang ve ark. 2017). Aylık olarak PCB konsantrasyonları değerlendirildiğinde; OA örneklem bölgesinde ölçülen konsantrasyon seviyeleri CK örneklem bölgesinde ölçülen PCB konsantrasyon seviyelerinden Mayıs ve Haziran aylarında düşük, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında ise yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca Mayıs, Haziran ve Temmuz aylarında OA örneklem bölgesinde ölçülen rüzgar hızları, CK örneklem bölgesinde ölçülen rüzgar hızlarından daha yüksek, Ağustos ve Eylül aylarında ise daha düşük olduğu gözlenmiştir. OA ve CK örneklem bölgelerindeki PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımlarına bakıldığında; yüksek rüzgar hızlarının olduğu aylarda düşük konsantrasyon seviyeleri görülmektedir. Bu durum rüzgarın atmosferik seyrelmeyi arttırması ve buna bağlı olarak PCB konsantrasyonlarında düşüşe neden olması ile açıklanmaktadır (Yan Wang ve ark. 2017).

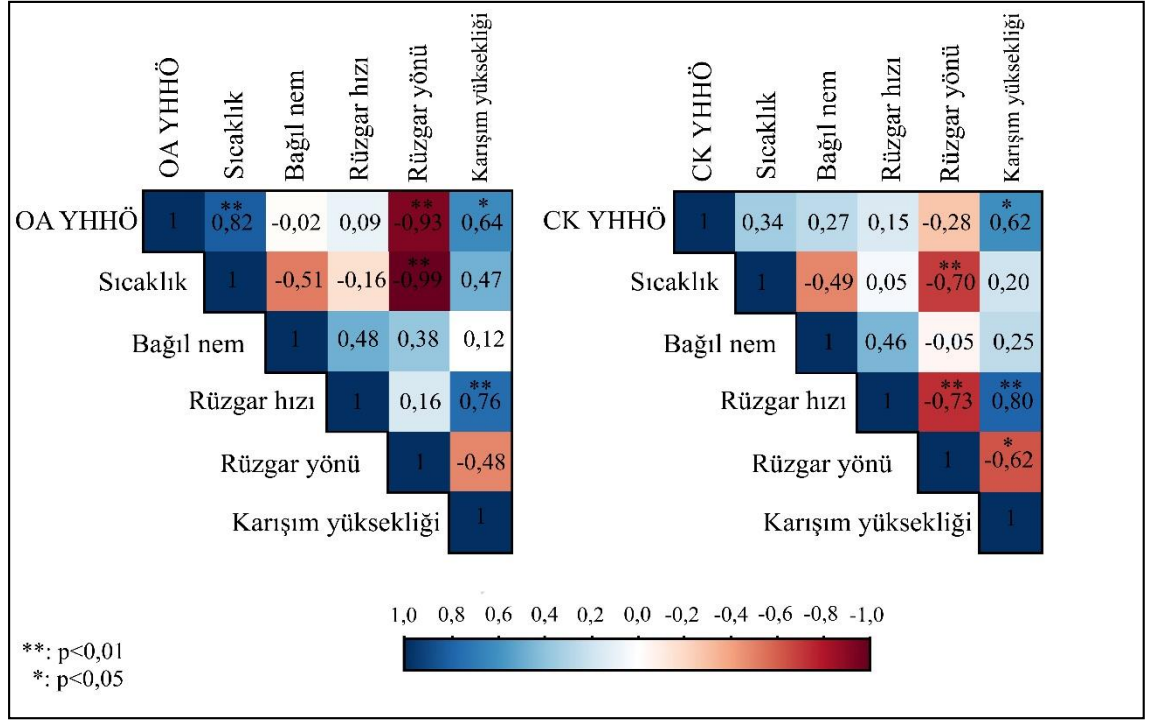
OA ve CK örneklem bölgelerindeki YHHÖ yardımıyla örneklenen PCB konsantrasyonlarına ait PCC ve COD değerleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. YHHÖ yardımıyla hesaplanan COD ve PCC değerleri.

YHHÖ yardımıyla hesaplanan COD değerlerine bakıldığında, Haziran ve Temmuz aylarında $<0,2$ olduğu görülmüştür. Bu değerlere göre; bu aylarda her iki bölgede ölçülen PCB konsantrasyonlarına benzer kaynakların neden olduğu görülmektedir. Öte yandan PCC değerlerine bakıldığında, PHÖ yardımıyla hesaplanan PCC değerleri ile benzer olacak şekilde sadece Haziran ayında $>0,7$ olduğu görülmektedir. Buradan da Haziran ayında zamansal olarak PCB konsantrasyonlarında farklılıkların olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, YHHÖ'lerin Haziran ve Temmuz aylarında benzer kirletici kaynaklardan etkilenmelerine (COD $<0,2$) rağmen kirletici konsantrasyonlarının zamansal olarak farklılıkların olduğu belirlenmiştir. Bu durum ayrıca, Şekil 4.5'de görüldüğü gibi OA örnekleme bölgesinde Haziran ayında YHHÖ ile ölçülen PCB konsantrasyonları CK örnekleme bölgesine göre düşük, Temmuz ayında ise yüksek olması ile açıklanmaktadır.

Örnekleme periyodunda YHHÖ yardımıyla hesaplanan PCB konsantrasyonlarının meteorolojik parametreler ile arasındaki ilişki Pearson korelasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Elde edilen korelasyon sonuçları Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. YHHÖ’den elde edilen PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki.

YHHÖ yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri arasında her iki örnekleme bölgesi içinde pozitif korelasyon görülmesine rağmen, OA örnekleme bölgesinde güçlü CK örnekleme bölgesinde ise zayıf ilişki olduğu görülmektedir (Şekil 4.8). PCB’ler ile sıcaklık arasında pozitif korelasyon görüldüğü durumlarda güçlü konveksiyon ve kararsız atmosferik koşullar etkili olmaktadır (Iorga ve ark. 2015). PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında pozitif ilişki, yüksek sıcaklıklarda PCB’lerin buharlaşıp atmosferik konsantrasyon seviyelerinin artması gerçeği ile tutarlıdır (Esen ve ark. 2017, Romanić ve ark. 2018, Xu ve ark. 2019).

PCB konsantrasyonları ile bağıl nem ve rüzgar hızları aralarındaki ilişkiye bakıldığında her iki örnekleme bölgesi içinde düşük seviyelerde korelasyona sahip olduğu görülmektedir. Jayamurugan ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, kirletici konsantrasyonlarının bağıl nem ile özellikle sıcak mevsimlerde düşük korelasyonun görülmesinde inversiyon tabakasının oluşmasının etkili olduğu belirtilmiştir. Öte yandan kirleticilerin rüzgar hızları ile düşük korelasyon göstermesi, rüzgar hızlarının kirletici konsantrasyon dağılımlarında etkili olmadığı anlamına gelmektedir.

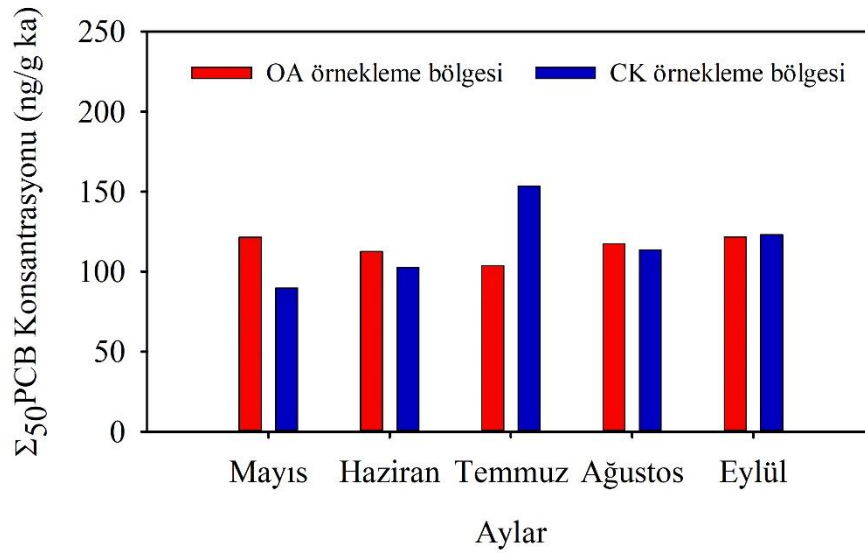
PCB konsantrasyonlarının rüzgar yönü ile aralarındaki ilişkiye bakıldığında, OA örnekleme bölgesinde hem pozitif hem de anlamlı, CK örnekleme bölgesinde ise negatif ve anlamsız bir ilişki olduğu görülmektedir. Kirli havanın yayılmasında rüzgar yönü en önemli meteorolojik parametreler arasında yer almaktadır (Bahrami Asl ve ark. 2018). OA örnekleme bölgesinin trafiğin ve sanayinin hemen yanında yer alması sebebiyle pozitif ve anlamlı bir ilişkinin, CK örnekleme bölgesinin ise hem trafikten hem de olası bir PCB kaynağından nispeten daha uzakta yer alması nedeniyle rüzgar yönü ile hem negatif hem de anlamsız bir ilişki görüldüğü düşünülmektedir. Karışım yüksekliği ile her iki örnekleme bölgesine ait PCB konsantrasyonları arasında benzer ilişki görülmektedir. Buradan da bu iki örnekleme bölgesi arasındaki kirletici konsantrasyonlarının dağılımlarında sıcaklık ve rüzgar yönü en belirleyici meteorolojik parametreler olduğu anlaşılmaktadır.

4.2. Atmosferik PCB Konsantrasyonlarının Arı-Arı Ürünleri ile Belirlenmesi

Arı ve arı ürünlerinin (bal ve polen) örnekleme, PHÖ ve YHHÖ'lere paralel olacak şekilde Mayıs-Eylül 2017 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Arı ve polen örnekleri PHÖ ile birlikte 2 haftada 1 kez, bal örnekleri ise bal akışının yoğun olduğu Temmuz-Eylül ayları arasında 2 haftada 1 kez olacak şekilde toplanmıştır. Elde edilen konsantrasyon seviyeleri kuru ağırlık bazında verilmiştir. Konsantrasyon seviyelerinin kuru ağırlık bazında verilmesinin en önemli nedeni; değerlendirilen tüm arı-arı ürünlerini standart hale getirmek ve dolayısıyla hatayı en aza indirmektir. Ayrıca elde edilen konsantrasyon değerleri kullanılarak her iki örnekleme bölgesindeki hem kirletici kaynakları arasında hem de zamansal olarak bir farklılık/benzerlik olup olmadığı COD ve PCC gibi istatistiksel yaklaşım metotları yardımıyla belirlenmiştir. Örnekleme bölgelerinden elde edilen PCB konsantrasyonlarının meteorolojik faktörlerle (sıcaklık, bağıl nem, rüzgar hızı, rüzgar yönü ve karışım yüksekliği) arasındaki ilişki ortaya koyulmuştur. Son olarak bal ve polen örnekleri yardımıyla elde edilen PCB'lerin sindirim (tüketilerek) yoluyla yetişkinlerde (70 yaş) ve çocuklarda (9 yaş) oluşabilecek kanser riski değerlendirilmiştir.

4.2.1. Arı örnekleri yardımıyla örneklenen PCB konsantrasyonları

OA örnekleme bölgesinde örnekleme periyodu süresince her bir PCB konjeneri 0,51 ng/g ile 15,89 ng/g aralığında, CK örnekleme bölgesinde ise her bir PCB konjeneri 0,22 ng/g ile 24,05 ng/g aralığında ölçülmüştür. Toplam 50 PCB türü ($\Sigma_{50}\text{PCB}$) sonuçlarına bakıldığında OA örnekleme bölgesi için ölçüm periyodu boyunca en düşük 68,65 ng/g kuru ağırlık (ka), en yüksek 138,86 ng/g ka, CK örnekleme bölgesi için ise en düşük 77,97 ng/g ka, en yüksek 228,85 ng/g ka değerini almıştır. Ortalama $\Sigma_{50}\text{PCB}$ konsantrasyonları ise OA örnekleme bölgesi için $114,44 \pm 20,36$ ng/g ka olarak hesaplanırken, CK örnekleme bölgesi için $119,41 \pm 45,13$ ng/g ka olarak hesaplanmıştır. OA ve CK örnekleme bölgeleri için ortalama $\Sigma_{50}\text{PCB}$ konsantrasyonlarının aylık dağılımları ise Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Arı örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımları.

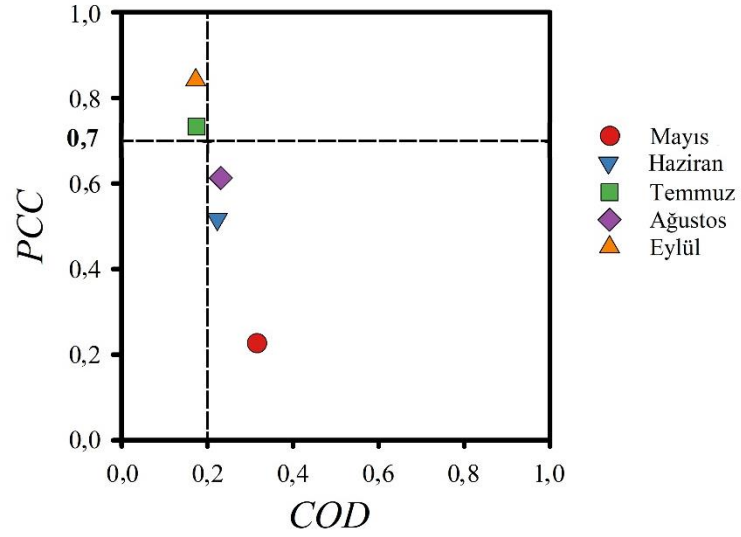
Elde edilen konsantrasyon seviyelerinin aylık karşılaştırılması dikkate alındığında, OA örnekleme bölgesinde en yüksek PCB seviyeleri Mayıs, en düşük PCB seviyeleri ise Temmuz ayında, CK örnekleme bölgesinde ise en yüksek PCB seviyeleri Temmuz, en düşük PCB değerleri ise Mayıs ayında ölçülmüştür. Ayrıca OA örnekleme bölgesine ait balarılarında ölçülen PCB konsantrasyonları ölçüm periyodu boyunca homojen bir dağılım gösterirken, CK örnekleme bölgesine ait balarılarında ölçülen PCB konsantrasyonları ise homojen dağılım göstermemiştir. Yoğun trafik ve sanayi

emisyonları kirletici konsantrasyonlarının zamansal olarak homojen dağılmalarında en etkili faktörlerin başında gelmektedir (Oziolor ve ark. 2018). OA örnekleme bölgesindeki PCB'lerin homojen dağılmalarında bölgenin hem yoğun trafiğin hem de yoğun sanayinin bulunduğu bir alanı temsil etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Drummond ve ark. (2017), PCB konsantrasyonlarının (Aroclor 1254) arılar üzerindeki davranışsal etkilerini belirlemeye yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada Aroclor 1254'e (100 ng/mL) maruz kalan arıların, trafik emisyonlarına maruz kalan arılara göre 7 kat daha uçuş eğilimi gösterdiği raporlanmıştır. OA örnekleme bölgesi trafiğin yoğun olduğu bir bölgeyi temsil ettiğinden, bu alandaki arıların CK örnekleme bölgesindeki arılara göre daha az uçmaya eğilimleri olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle kentsel bölgedeki arılar daha az kirleticilerle temas halinde olduklarından, örnekleme periyodu boyunca homojen bir dağılım gösterdiği düşünülmektedir. Ayrıca bölgenin hem trafik hem de sanayi emisyonlarından yoğun bir şekilde etkilenmesi PCB'lerin bu bölgede homojen olarak dağılmasına neden olmaktadır (Oziolor ve ark. 2018).

Arıların, bitkilerle ve ortam havasıyla direkt temas halinde olduklarından, ortam havasındaki PCB konsantrasyonlarından doğrudan etkilendiği düşünülmektedir (Jonathan N. Hogarh ve ark. 2013, Kim ve Masunaga 2005). Morse ve ark. (1987) tarafından bal arısı kullanarak PCB'lerin dağılımlarının belirlendiği çalışmada, arıların en çok kovan çevresindeki yüzey sularından PCB'leri bünyelerine aldığı ve arıların yaşları ile PCB konsantrasyonları arasında bir ilişki olmadığı belirtilmiştir.

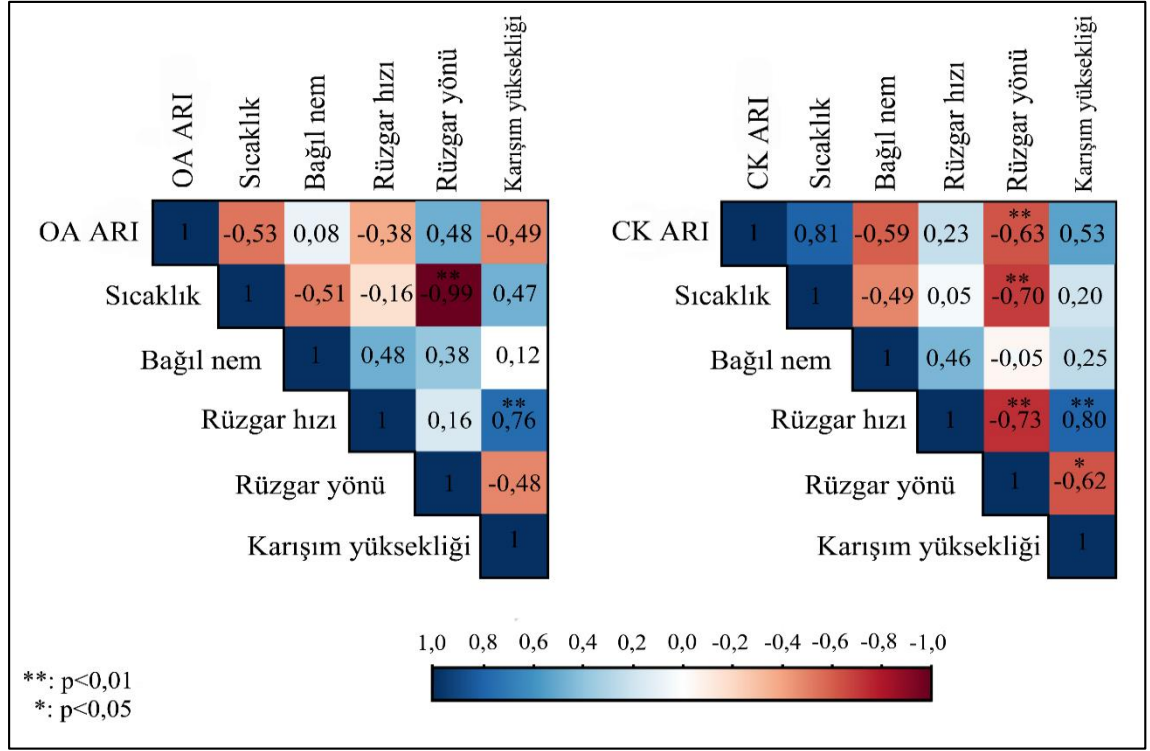
Lambert ve ark. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, arıların kılı bir vücut yapısına sahip olmaları nedeniyle kirleticileri bünyelerine daha kolay aldıklarını belirtmiştir. Ayrıca, örnekleme periyodu boyunca CK örnekleme bölgesinde ölçülen rüzgar hızları, OA örnekleme bölgesinde ölçülen rüzgar hızlarından daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, taşınımın ile birlikte konsantrasyon seviyelerinin artmasına neden olmaktadır (Xianyu Wang ve ark. 2015). OA ve CK örnekleme bölgelerindeki arı örnekleri yardımıyla belirlenen PCB konsantrasyonlarına ait PCC ve COD değerleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir



Şekil 4.10. Arı örnekleri yardımıyla hesaplanan COD ve PCC değerleri.

Arı örnekleri yardımıyla hesaplanan COD değerlerine bakıldığında, Temmuz ve Eylül aylarında $<0,2$ olduğu görülmektedir. Bu değerlere göre; bu aylarda her iki bölgede ölçülen PCB konsantrasyonlarına benzer kaynakların neden olduğu görülmektedir. Benzer şekilde PCC değerlerine bakıldığında yine Temmuz ve Eylül aylarında $>0,7$ olduğu görülmektedir. Temmuz ve Eylül aylarında hesaplanan yüksek PCC ile düşük COD değerleri iki bölgenin de zamansal değişimleri ile kirlenici konsantrasyonlarında homojenlik, Mayıs, Haziran ve Ağustos aylarında hesaplanan düşük PCC ile yüksek COD değerleri iki bölgenin de zamansal değişimleri ile kirlenici konsantrasyonları arasında farklılıklar olduğunu göstermektedir. Hava sıcaklığının arıların uçuş aktivitesi üzerinde önemli etkisinin olduğu bilinmektedir (Kasper ve ark. 2008, Switanek ve ark. 2017). Temmuz ve Eylül aylarında COD değerinin düşük, PCC değerinin ise yüksek olması, düşük hava sıcaklıklarında arılar uçuş aktivitelerini azalttıkları ve buna bağlı olarak da arıların kirlenicilerle daha az kontamine olduklarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kasper ve ark. 2008).

Örnekleme periyodu boyunca arı örnekleri yardımıyla hesaplanan PCB konsantrasyonlarının meteorolojik parametreler ile arasındaki ilişki Pearson korelasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Elde edilen korelasyon sonuçları Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



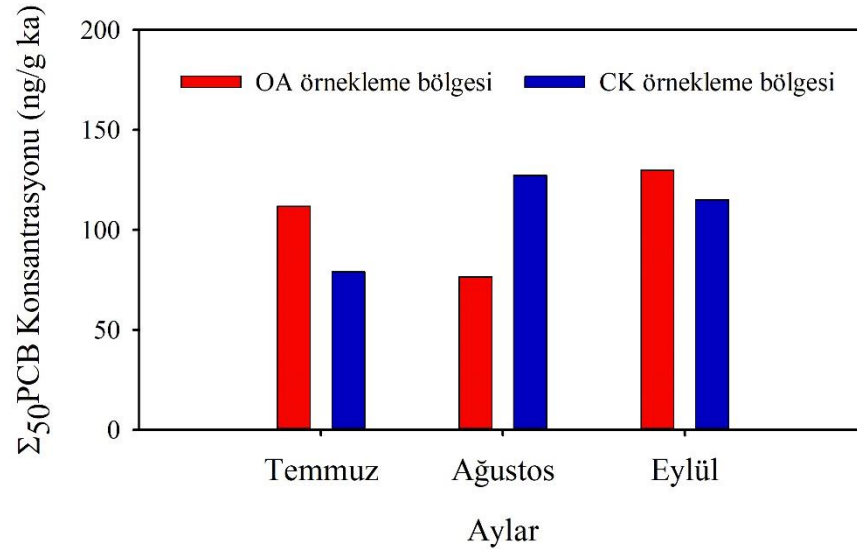
Şekil 4.11. Arı örneklerinden elde edilen PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki.

Arı örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri arasında ilişkiye bakıldığında OA örnekleme bölgesinde negatif, CK örnekleme bölgesinde ise hem pozitif hem de anlamlı bir ilişki görülmektedir. (Şekil 4.11). PCB'ler ile sıcaklık arasında pozitif korelasyon görüldüğü durumlarda güçlü konveksiyon ve kararsız atmosferik koşullar etkili olmakla birlikte, yüksek sıcaklıklarda PCB'lerin buharlaşıp atmosferik konsantrasyon seviyelerinin artması gerçeği ile tutarlıdır (Esen ve ark. 2017, Romanić ve ark. 2018, Xu ve ark. 2019). OA örnekleme bölgesinde arı medyasında ölçülen PCB konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri arasındaki PHÖ medyasında görüldüğü gibi negatif bir ilişki belirlenmiştir. Kirletici konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri arasında negatif korelasyonun görüldüğü durumlarda, bağıl nem ve rüzgar yönü gibi meteorolojik parametreler etkilidir (Barbas ve ark. 2018). Ayrıca OA örnekleme bölgesindeki diğer meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiye bakıldığında, arı medyasındaki kirletici konsantrasyonlarındaki dağılımlarında rüzgar yönünün en önemli meteorolojik parametre olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.11). CK örnekleme noktasındaki arı örnekleri yardımıyla hesaplanan PCB konsantrasyonları ile meteorolojik

parametrelerle olan ilişkiye bakıldığında, bağıl nem ve rüzgar yönü ile negatif; rüzgar hızı ve karışım yüksekliği ile pozitif ama anlamsız ilişki bulunmaktadır. Rüzgar hızı ile negatif korelasyon, atmosferdeki türbülansın kirletici konsantrasyonları üzerindeki beklenen seyreltme etkisini gösterdiği (Harrad ve Mao 2004), pozitif korelasyon ise akı olaylarının kirletici konsantrasyonları üzerinde belirgin bir etkisinin olduğu anlamına gelmektedir (Y. Huang ve ark. 2014). Buradan da CK örnekleme bölgesinde arı medyasında ölçülen PCB konsantrasyonlarının dağılımlarında en etkili meteorolojik parametrenin sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca CK örnekleme bölgesinin Uludağ'ın eteklerinde olmasından dolayı OA örnekleme bölgesine göre rakım bakımından daha yüksekte yer almaktadır. CK örnekleme bölgesinin bu özelliğinden dolayı, OA örnekleme bölgesine göre farklı meteorolojik parametrelerden etkilenmektedir.

4.2.2. Bal örnekleri yardımıyla örneklenen PCB konsantrasyonları

OA örnekleme bölgesinde örnekleme periyodu süresince her bir PCB konjeneri 0,83 ng/g ile 15,71 ng/g aralığında, CK örnekleme bölgesinde ise her bir PCB konjeneri 0,24 ng/g ile 11,31 ng/g aralığında ölçülmüştür. Toplam 50 PCB türü ($\sum_{50}\text{PCB}$) sonuçlarına bakıldığında OA örnekleme bölgesi için ölçüm periyodu boyunca en düşük 56,38 ng/g ka, en yüksek ise 141,02 ng/g ka, CK örnekleme bölgesi için ise en düşük 78,96 ng/g ka, en yüksek ise 131,03 ng/g değerini almıştır. Ortalama $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyonu ise OA örnekleme bölgesi için $104,89 \pm 31,48$ ng/g ka olarak hesaplanırken, CK örnekleme bölgesi için $112,75 \pm 21,57$ ng/g ka olarak hesaplanmıştır. OA ve CK örnekleme bölgeleri için ortalama $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyonlarının aylık dağılımları Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

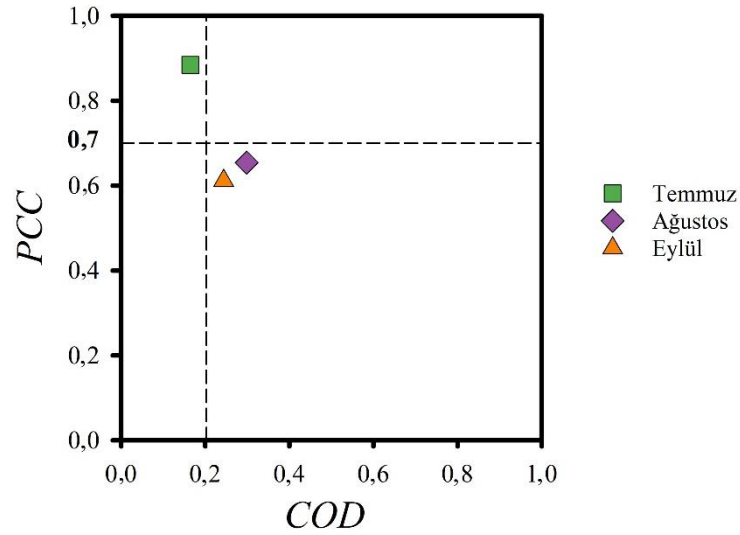


Şekil 4.12. Bal örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımları.

Elde edilen konsantrasyon seviyelerinin aylık karşılaştırılması dikkate alındığında, OA örnekleme bölgesinde en yüksek PCB konsantrasyonu Eylül, en düşük PCB konsantrasyonu ise Ağustos ayında, CK örnekleme bölgesinde ise en yüksek PCB konsantrasyonu Ağustos, en düşük PCB konsantrasyonu ise Temmuz ayında ölçülmüştür. İki bölge arasında bal örneklerindeki aylık dağılımlar farklılık gösterse de ölçüm periyodu boyunca bal örneklerindeki ortalama Σ_{50} PCB konsantrasyonları arasında bir farklılık tespit edilememiştir ($t=0,739$ $p<0,05$).

Chiesa ve ark. (2016) tarafından 3 farklı bölgede yapılan çalışmada bal örneklerinde ölçülen PCB konsantrasyonlarında bölgeler arasında farklılığın olmadığı ve bal örneklerinde ölçülen PCB konsantrasyonlarının dağılımlarında bölgelerin önemsiz olduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu durum, balların kovanlar içerisinde bulunması ve buna bağlı olarak çevresel faktörlerden nispeten daha az etkilenmesi ile açıklanmaktadır. Ayrıca elde edilen konsantrasyon seviyeleri Chiesa ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışma ile benzerlik göstermektedir. Erdoğan (2007) tarafından Kahramanmaraş'ta yapılan bir çalışmada, bal örneklerinde ortalama Σ_6 PCB konsantrasyonu $1,48 \pm 1,12$ ng/g olarak raporlanmıştır. Kahramanmaraş yapılan çalışmada elde edilen konsantrasyon seviyeleri, bu çalışmada aynı türler için elde edilen konsantrasyon seviyelerinden daha düşük bulunmuştur. Erdoğan (2007) tarafından yapılan çalışmada elde edilen düşük

konsantrasyon değerlerinin asıl nedeninin ekstraksiyon sırasında bal örneklerinin filtreden geçirilmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. OA ve CK örnekleme bölgelerindeki bal örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarına ait PCC ve COD değerleri Şekil 4.13'te gösterilmiştir.

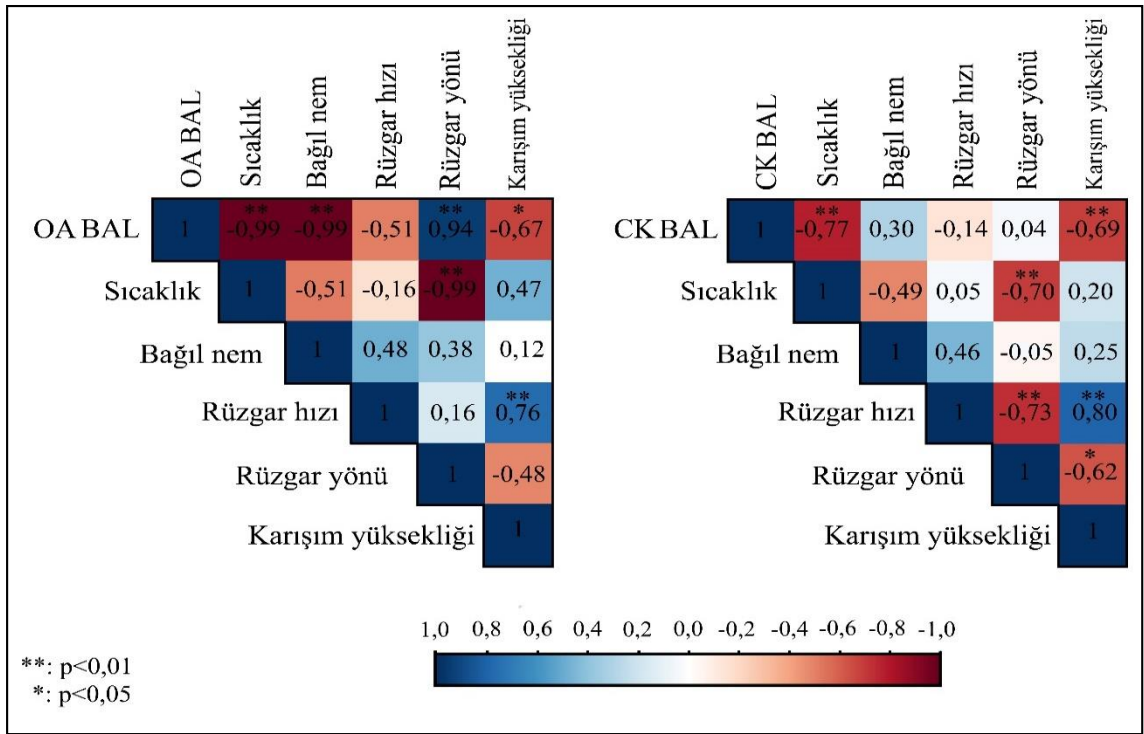


Şekil 4.13. Bal örnekleri yardımıyla hesaplanan COD ve PCC değerleri.

Bal örnekleri yardımıyla hesaplanan COD değerlerine bakıldığında, Ağustos ve Eylül aylarında $>0,2$ olduğu görülmektedir. Bu değerlere göre; bu aylarda her iki bölgede ölçülen PCB konsantrasyonlarına farklı kaynakların neden olduğu görülmektedir. Benzer şekilde PCC değerlerine bakıldığında Ağustos ve Eylül aylarında $<0,7$ olduğu görülmektedir. Buradan da her iki bölgede bal örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının Ağustos ve Eylül aylarında zamansal olarak farklılıkların olduğu belirlenmiştir. Öte yandan Temmuz ayında hesaplanan yüksek PCC ile düşük COD değerleri iki bölgenin de hem kirletici kaynakları bakımından hem de zamansal değişimleri bakımından benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. COD değerlerinin $>0,2$ olması yerel kaynakların PCB konsantrasyon seviyeleri üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. OA ve CK örnekleme bölgelerinin farklı karakterdeki iki örnekleme bölgesini temsil etmesi, benzer konsantrasyon seviyelerinin görülmesine rağmen hem zamansal hem de kirletici kaynaklarının farklı olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.12'ye bakıldığında, Eylül aylarında benzer PCB seviyeleri görülmesine rağmen istatistiksel

yöntemlerle bu ayda ölçülen PCB konsantrasyonlarının hem kirlетici kaynağı hem de zamansal olarak farklılıkların olduğu hesaplanmıştır.

Örnekleme periyodunda bal örnekleri yardımıyla hesaplanan PCB konsantrasyonlarının meteorolojik parametreler ile arasındaki ilişki Pearson korelasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Elde edilen korelasyon sonuçları Şekil 4.14’te gösterilmiştir.



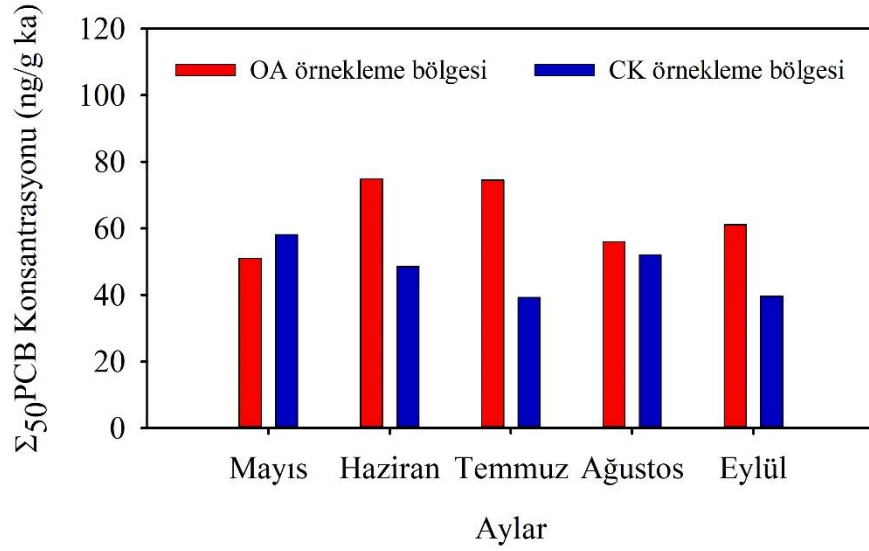
Şekil 4.14. Bal örneklerinden elde edilen PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki.

Hem OA hem de CK örnekleme bölgelerinde ölçülen PCB konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri arasında negatif korelasyon görülmektedir. Kirlетici konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri arasında negatif korelasyonun görüldüğü durumlarda, bağıl nem, rüzgar hızı ve/veya rüzgar yönü gibi diğer meteorolojik parametrelerin etkili olduğu belirtilmiştir. OA örnekleme bölgesinde bağıl nem ile hem negatif hem de anlamlı ilişki, CK örnekleme bölgesinde ise pozitif ama anlamsız bir ilişki olduğu görülmektedir. Bağıl nem ile pozitif ilişkinin olduğu durumlar da genellikle rüzgarsız, bulutlu ve güneşsiz günlerde, negatif ilişkinin olduğu durumlar da ise rüzgarlı, bulutsuz ve güneşli günlerde olduğu belirtilmiştir (Yin ve ark. 2016). Rüzgar hızı ile örnekleme noktaları arasındaki

ilişkiye bakıldığında her iki örnekleme bölgesinde de negatif ilişki görülmektedir. Rüzgar hızı ile negatif korelasyonun görülmesi, yüksek rüzgar hızlarında kirleticilerin dağılması ve seyrelmesinde etkili olduğunu göstermektedir (Tasić ve ark. 2013). Karışım yüksekliği ile her iki örnekleme bölgesine ait PCB konsantrasyonları arasında negatif bir ilişki görülmektedir. Karışım yüksekliğinin artması kirletici konsantrasyonlarının azalmasına neden olmaktadır (R. J. Huang ve ark. 2014, Sari ve ark. 2019). Ayrıca karışım yüksekliği kirletici konsantrasyon seviyelerinin dağılmasında ve belirlenmesinde en önemli meteorolojik parametrelerin başında gelmektedir (R. J. Huang ve ark. 2014).

4.2.3. Polen örnekleri yardımıyla örneklenen PCB konsantrasyonları

OA örnekleme bölgesinde örnekleme periyodu süresince her bir PCB konjeneri 0,29 ng/g ka ile 9,06 ng/g ka aralığında, CK örnekleme bölgesinde ise her bir PCB konjeneri 0,15 ng/g ka ile 5,49 ng/g ka aralığında ölçülmüştür. Toplam 50 PCB türü ($\sum_{50}\text{PCB}$) sonuçlarına bakıldığında OA örnekleme bölgesi için ölçüm periyodu boyunca en düşük 49,99 ng/g ka, en yüksek ise 87,75 ng/g ka, CK örnekleme bölgesi için ise en düşük 30,81 ng/g ka, en yüksek ise 60,54 ng/g ka değerini almıştır. Ortalama $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyonu ise OA örnekleme bölgesi için $65,89 \pm 13,54$ ng/g ka olarak hesaplanırken, CK örnekleme bölgesi için $46,52 \pm 8,85$ ng/g ka olarak hesaplanmıştır. OA ve CK örnekleme bölgeleri için ortalama $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyonlarının aylık dağılımları Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Polen örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının aylık dağılımları.

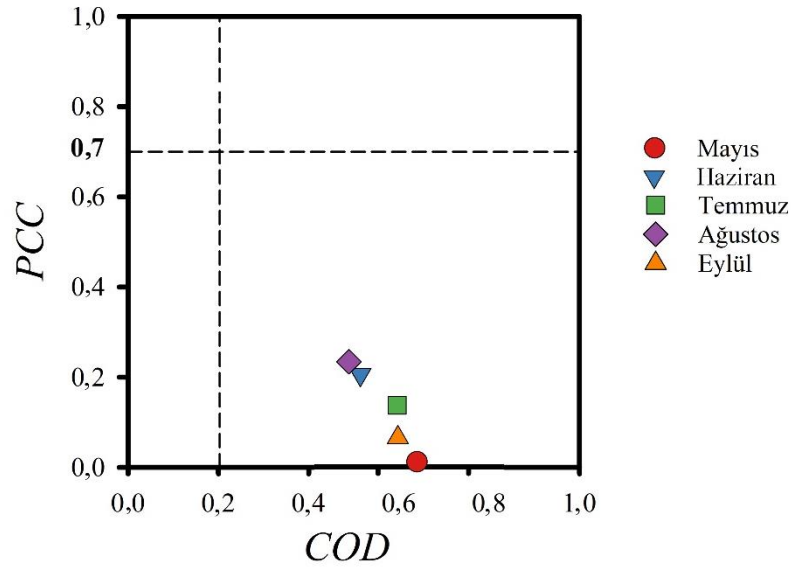
Elde edilen konsantrasyon seviyelerinin aylık karşılaştırılması dikkate alındığında, OA örnekleme bölgesinde en yüksek PCB konsantrasyonu Haziran, en düşük PCB konsantrasyonu ise Mayıs ayında, CK örnekleme bölgesinde ise en yüksek PCB konsantrasyonu Mayıs, en düşük PCB konsantrasyonu ise Temmuz ayında ölçülmüştür. Her iki örnekleme bölgesindeki konsantrasyon seviyelerinin dağılımlarına bakıldığında; arı örneklerine benzer olarak bir bölgedeki en yüksek konsantrasyon seviyesinin görüldüğü ayda, diğer örnekleme bölgesinde ise en düşük konsantrasyon seviyeleri görülmektedir.

OA örnekleme bölgesinde arı örnekleri yardımıyla ölçülen PCB seviyeleri Mayıs ayında en yüksek değerini alırken polen medyasında ise en düşük konsantrasyon seviyelerini almaktadır. Benzer şekilde CK örnekleme bölgesinde ise arı örnekleri yardımıyla ölçülen PCB seviyeleri Temmuz ayında en yüksek değerini alırken polen medyasında ise en düşük konsantrasyon seviyelerini almaktadır.

OA örnekleme bölgesinde polen örnekleri yardımıyla belirlenen PCB konsantrasyon seviyeleri, CK örnekleme noktasından daha fazla bulunmuştur. Polen örneklerinde görülen düşük PCB seviyelerinin, PCB'ler gibi KOK'ların suda çözünürlükleri az olduğu için, PCB ile kirlenmiş topraklarda yetişen bitkiler toprakta bulunan PCB'leri bünyelerine

alamadıklarından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir (Sanchez-Bayo ve Goka 2016). Ayrıca CK örnekleme bölgesinde yaz aylarında polen örneklerindeki PCB konsantrasyonlarının azaldığı, arı örneklerinde ise arttığı görülmektedir (Şekil 4.8). Bu durum, PCB'lerin sıcak aylarda topraktan buharlaşıp ortam havasındaki konsantrasyon seviyelerinin artmasına ve buna bağlı olarak arıların direkt olarak ortam havası ile temas halinde olmalarının etkili olduğu düşünülmektedir.

OA ve CK örnekleme bölgelerindeki polen örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarına ait PCC ve COD değerleri Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

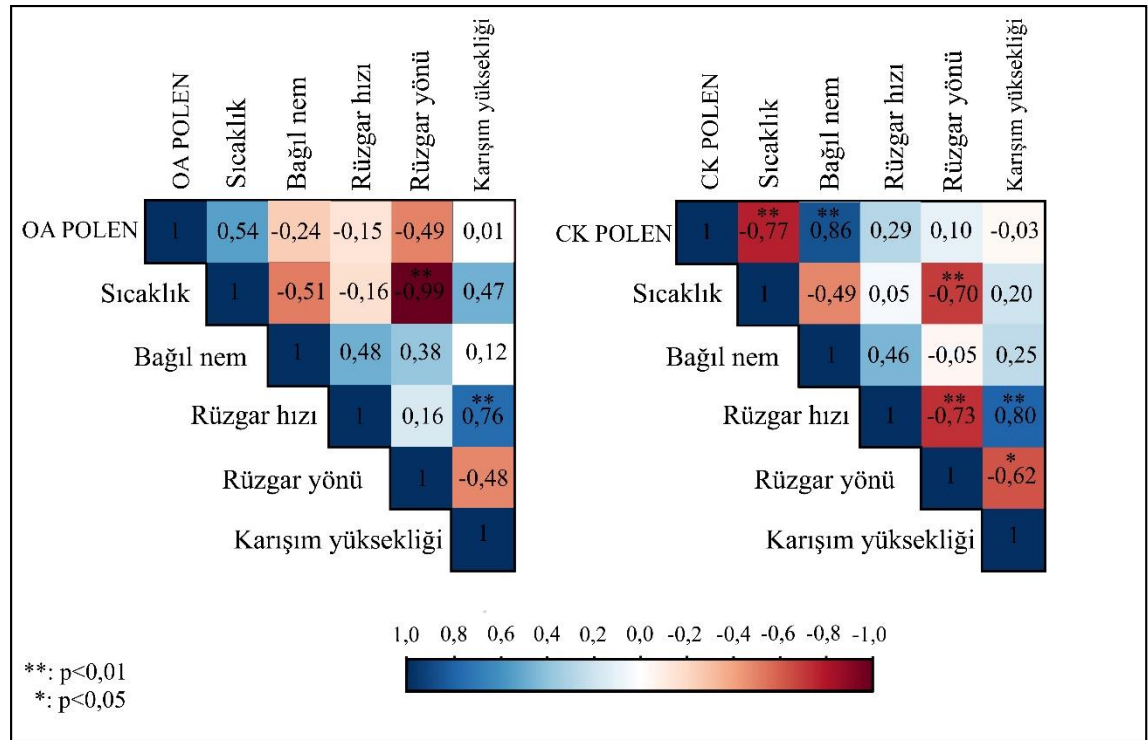


Şekil 4.16. Polen örnekleri yardımıyla hesaplanan COD ve PCC değerleri.

Polen yardımıyla hesaplanan COD değerlerine bakıldığında, tüm aylarında $>0,2$ olduğu görülmektedir. Bu değerlere göre; örnekleme periyodu boyunca her iki bölgede ölçülen PCB konsantrasyonlarına farklı kaynakların neden olduğu görülmektedir. Benzer şekilde PCC değerlerine bakıldığında da tüm aylarda $<0,7$ olduğu görülmektedir. Buradan da her iki bölgede ölçülen PCB konsantrasyonlarının zamansal olarak farklılıkların olduğu belirlenmiştir. Hem kirletici kaynağında hem de konsantrasyonlarının zamansal olarak farklılıklar göstermesinin asıl nedeninin OA ve CK örnekleme bölgelerinin farklı karakteristiğe sahip örnekleme noktalarını temsil etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Her ne kadar konsantrasyon seviyeleri arasında farklılıklar yok

denilecek kadar az olsa da; PCB konsantrasyon seviyelerinin dağılımlarında örnekleme bölgelerinin özellikleri ön plana çıkmaktadır.

Örnekleme periyodunda polen örnekleri yardımıyla ölçülen PCB konsantrasyonlarının meteorolojik parametreler ile arasındaki ilişki Pearson korelasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Elde edilen korelasyon sonuçları Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



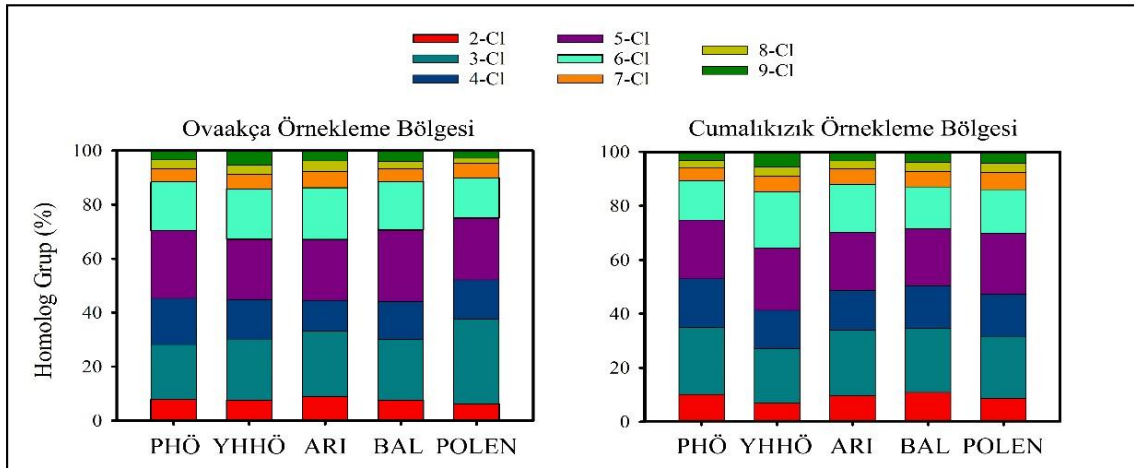
Şekil 4.17. Polen örneklerinden elde edilen PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki.

Kirletici konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiye bakıldığında, sıcaklık değerleri ile OA örnekleme bölgesindeki polen örnekleri arasında pozitif, CK örnekleme bölgesindeki polen örnekleri ile ise negatif ilişki görülmektedir. Kirletici konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri arasında negatif korelasyonun görüldüğü durumlarda, bağıl nem, rüzgar hızı ve/veya rüzgar yönü gibi diğer meteorolojik parametrelerin etkili olduğu belirtilmiştir. Bu bilgiler ışığında OA örnekleme bölgesindeki polen örneklerinin dağılımlarında sıcaklık parametresi daha etkili iken CK örnekleme bölgesinde bağıl nem parametresi daha etkilidir. İki örnekleme bölgesindeki konsantrasyon seviyeleri ile farklı meteorolojik parametrelerin etkisi CK örnekleme

bölgesinin Uludağ'ın eteklerinde olmasından dolayı OA örnekleme bölgesine göre rakım bakımından daha yüksekte yer almasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Rüzgar hızı ile örnekleme noktaları arasındaki ilişkiye bakıldığında her iki örnekleme bölgesinde de düşük ($-0,30 < R < 0,30$) ilişki gözlemlenmiştir. Rüzgar hızı ile negatif korelasyonun görülmesi, rüzgar hızının yüksek olduğu zamanlarda kirleticilerin dağılması ve seyrelmesinde etkili olduğunu göstermektedir (Tasić ve ark. 2013). Son olarak karışım yüksekliği ile her iki örnekleme bölgesine ait PCB konsantrasyonları arasında ilişki gözlemlenememiştir.

4.3. Aktif ve Pasif Hava Örnekleyicileri ile Arı-Arı Ürünlerinin Karşılaştırılması

Homolog gruplar; PCB'lerin olası kaynaklarının, çevresel taşınımlarının ve ortamdaki davranışlarının belirlenmesinde yaygın bir metot olarak kullanılmaktadır (Habibullah-Al-Mamun ve ark. 2019, Lakshmanan ve ark. 2010). Homolog gruplar arasındaki farklılıklar, homolog gruplar arasındaki fizikokimyasal farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Hu ve ark. 2019). Farklı konsantrasyon birimlerine sahip olan PHÖ ve YHHÖ ile arı, polen ve bal gibi biyoizleyiciler arasındaki farklılıkların/benzerliklerin belirlenmesinde homolog gruplardan yararlanılmıştır. Bu çalışmada PHÖ ve YHHÖ ile arı, polen ve bal örnekleri yardımıyla hesaplanan homolog gruplar Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Örneklem materyallerine ait homolog grup yüzdeleri.

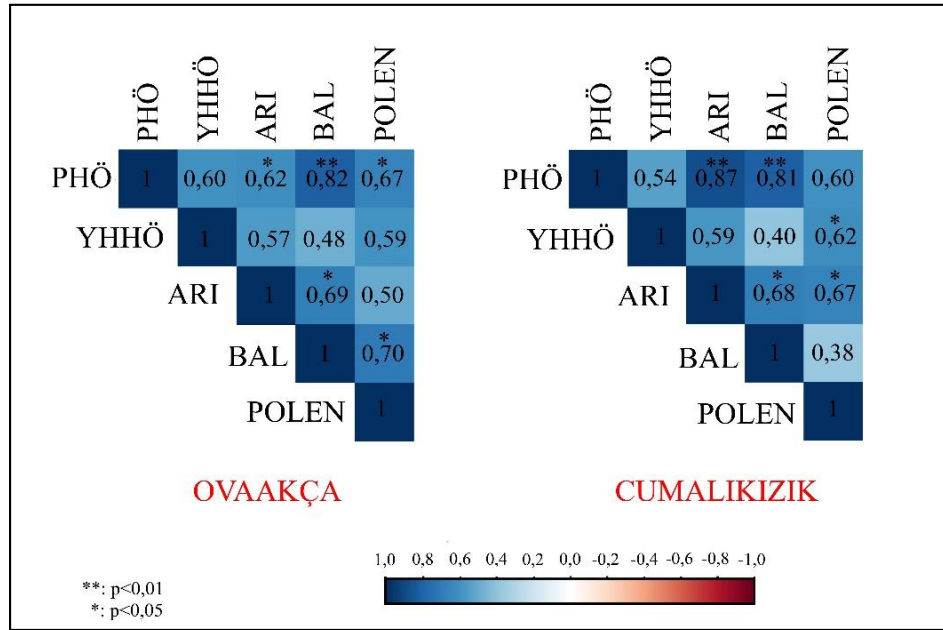
Tüm örnekleme materyallerine ait ortalama homolog grup yüzdelere bakıldığında, Ovaakça örnekleme bölgesi için sırasıyla 3-Cl (24,15 %) > 5-Cl (23,95%) > 6-Cl (17,70 %), Cumalıkızık örnekleme bölgesi için sırasıyla 3-Cl (23,33 %) > 5-Cl (22,14%) > 6-Cl (16,98%) homolog grupların baskın olduğu görülmektedir. Diğer homolog grupların toplamı (2-Cl, 4-Cl, 7-Cl, 8-Cl ve 9-Cl) ise sırasıyla Ovaakça örnekleme bölgesi için 34,20%, Cumalıkızık örnekleme bölgesi için ise 37,55 % olarak hesaplanmıştır. Yüksek klorlu (5-Cl, 6-Cl, 7-Cl, 8-Cl ve 9-Cl) PCB'ler düşük klorlu (2-Cl, 3-Cl ve 4-Cl) PCB'lere göre daha az uçuculuk özelliği göstermektedir. Yüksek klorlu bileşikler bu özelliklerinden dolayı çoğunlukla atmosferik çökmenin tersine, yerel kaynaklardan salınmaktadır (de Souza ve ark. 2018). Örnekleme materyallerindeki PCB dağılımlarında atmosferik çökme ile yerel kaynakların etkisini belirlemek amacıyla "4.1" no'lu denklem yardımıyla R değerlerinden yararlanılmıştır. Elde edilen R değerleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Örnekleme materyallerine ait R değerleri

Örnekleme Materyalleri	Ovaakça Örnekleme Bölgesi	Cumalıkızık Örnekleme Bölgesi
PHÖ	0,53	0,62
YHHÖ	0,47	0,47
Arı	0,46	0,53
Bal	0,47	0,55
Polen	0,59	0,40
Ortalama±S.S	0,50±0,056	0,52±0,085

Hesaplanan R değerlerine bakıldığında hem Ovaakça örnekleme bölgesi hem de Cumalıkızık örnekleme bölgesine ait örnekleme materyallerinin yerel kaynaklardan etkilendiği ($R \ll 1$) görülmektedir. Elde edilen bu bulgu, COD değerleri ile de desteklenmektedir.

Ayrıca örnekleme materyallerinin birbirleriyle olan ilişkilerinin belirlenmesi amacıyla korelasyon işlemi uygulanmıştır. Pearson korelasyon yöntemiyle hesaplanan korelasyon katsayıları Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Örneklem materyallerine ait korelasyon sonuçları.

Örneklem materyallerinin birbirleriyle olan korelasyon sonuçlarına bakıldığında, Ovaakça ve Cumalıkızık örneklem bölgelerine ait PHÖ bal örnekleri ile hem pozitif ve hem de anlamlı bir ilişkiye sahip olduğu görülmektedir. PHÖ'ler aynı zamanda YHHÖ'ler ile pozitif ama anlamsız bir ilişkiye sahiptir. Bu durum, YHHÖ'de hem gaz hem de partikül fazındaki PCB'leri, PHÖ'de ise teorik olarak sadece gaz fazındaki PCB'leri toplanmasından ve örneklem periyotları arasındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

PHÖ'lerin arı örnekleri ile pozitif ve anlamlı ilişkiye sahip olduğu görülmektedir. Lambert ve ark. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, arıların kılı bir vücut yapısına sahip olmaları nedeniyle kirleticileri bünyelerine daha kolay aldıklarını belirtmiştir. Ayrıca PHÖ'ler ile yüksek korelasyonun görülmesinin bir diğer nedenini ise, kovandan dışarı çıkan tek bir arının günde 80-100 çiçeği dolaşması (Nisbet ve ark. 2013) ve bu işlem sırasında çeşitli mikroorganizmalar, kimyasal maddeler ve partiküllerin arıların vücudunda tutulmasının etkili olduğu düşünülmektedir (Rissato ve ark. 2007). Bu bağlamda, bal örnekleri ile PHÖ yardımıyla hesaplanan PCB'ler arasındaki pozitif korelasyon ise, kılı vücut yapılarına sahip olan arıların bal ile temas halinde oldukları

zaman vücutlarında biriktirdikleri kirleticileri bal örneklerine aktardığı ve bu sebepten dolayı PHÖ'ler ile bal örnekleri arasında yüksek korelasyon görülmesine neden olduğu düşünülmektedir.

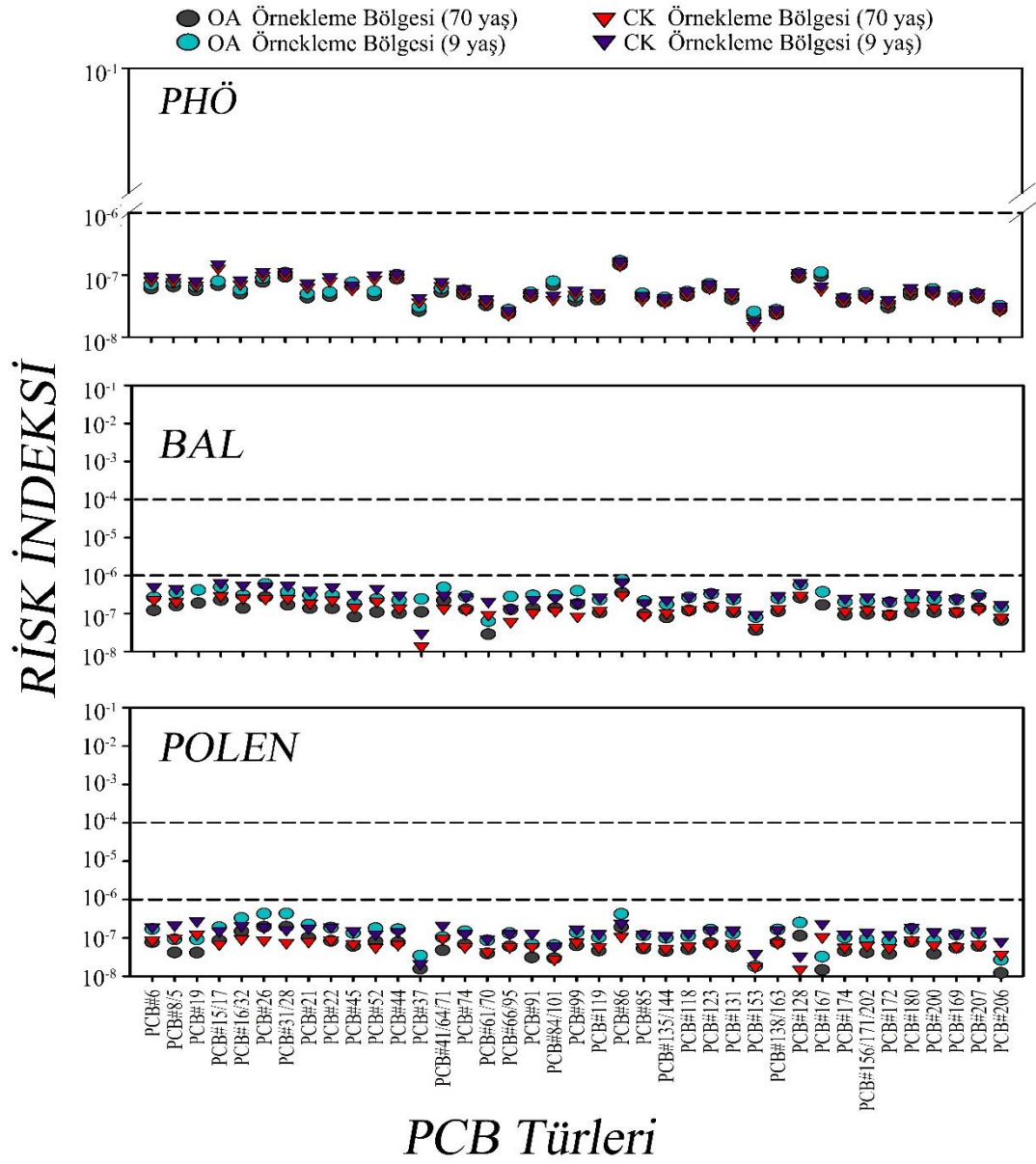
Bal ve polen örnekleri arasındaki korelasyon sonuçlarına bakıldığında, her iki örnekleme bölgesi için de pozitif bir ilişkinin olduğu görülmektedir. Bal ve polen örneklerinin balarısı örneklerinin aksine hareketsiz oluşları ve buna bağlı olarak çevresel faktörlerden nispeten daha az etkilenmesi bu iki matris arasında pozitif bir ilişkiye neden olduğu düşünülmektedir.

4.4. PCB'lerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

PCB'ler fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı besin zincirine birikerek insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (Mamontova ve ark. 2017). PCB'lere çeşitli yollardan maruz kalmak; kanserojen etkilere, nörolojik ve immünolojik sorunlara ve diğer olumsuz sağlık etkilerine neden olmaktadır (Fu ve ark. 2018).

İnsanlarda toplam PCB alımının yaklaşık %90'ı tüketilen gıdalardan kaynaklanmaktadır. Gıda güvenilirliğinin temel dayanakları arasında, tarım ve hayvancılık sektöründe kullanılan pestisitler ile çevre kirliliğine yol açan kazalar nedeniyle gıdalarda bulunabilecek kirleticilerin ve/veya kalıntıların kontrolü yer almaktadır (Schröder ve ark. 2016). Günümüzde hızla artan sanayileşme, çevre ve eko-sistem üzerinde bozulmalara neden olmakta ve bu da gıda kirliliğine yol açmaktadır (Altunay ve ark. 2019). İnsanların bu kirleticilere uzun süre maruz kalması kansere, üreme sisteminin bozulmasına, nörolojik ve diğer olumsuz etkilere neden olmaktadır (Fu ve ark. 2018).

Bu çalışmada, PHÖ yardımıyla elde edilen PCB'lerin soluma yoluyla; bal ve polen örneklerini kullanarak da PCB'lerin sindirim yoluyla (tüketilerek) yetişkinlerde (70 yaş) ve çocuklarda (9 yaş) oluşabilecek kanser riski değerlendirilmiştir. Kanser riski hesabı "2.3, 2.4 ve 2.5" no'lu denklemler aracılığıyla her bir PCB konjeneri için hesaplanmıştır. Hesaplanan kanser riski indeksi değerleri Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Solunum ve sindirim yoluyla hesaplanan kanser risk indeksi.

US-EPA'ya göre, kanser riski indeksi 10^{-4} 'den büyükse yüksek kanser riski, 10^{-6} - 10^{-4} aralığında ise kabul edilebilir kanser riski ve 10^{-6} 'dan küçük ise kanser riski yok anlamına gelmektedir (X. Wang ve ark. 2019, Yang ve ark. 2019). PHÖ yardımıyla hesaplanan PCB'lerin soluma yoluyla kanser risk indekslerine bakıldığında hem yetişkin insanlarda hem de çocuklar kanser riski taşımadığı belirlenmiştir. Birgül ve ark. (2017) tarafından Bursa'da yapılan çalışmada, solunum yoluyla PCB maruziyeti sonucu oluşan kanser riski

sonuçları genellikle 10^{-6} 'dan küçük bulunup kanser riski taşımadığı belirtilmiştir. Düşük klorlu PCB'ler yüksek klorlu PCB'lere göre daha fazla uçuculuk özelliği gösterdiklerinden atmosferik konsantrasyon değerleri daha yüksektir (de Souza ve ark. 2018). Bal ve polen örnekleri yardımıyla hesaplanan PCB'lerin sindirim yoluyla kanser riski indekslerine bakıldığında hem yetişkin insanlarda hem de çocuklar kanser riski taşımadığı belirlenmiştir.

Herrera ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada, 111 bal örneğinde PCB kalıntıları bulunmuş ancak elde edilen konsantrasyon seviyelerinin insan sağlığını tehdit edecek düzeyde olmadığı raporlanmıştır. Literatürde daha önce bal ve polen örneklerindeki PCB konsantrasyonları için kanser riski hesabı yapıldığı başka bir çalışma bulunmadığından elde edilen sonuçlar başka bir çalışma ile karşılaştırılamamıştır. Ancak KOK'ların bir diğeri üyesi olan organoklorlu pestisitler (OCP'ler) ile yapılan çalışmalar incelendiğinde; Blasco ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmada, bal örneklerinde bulunan OCP kalıntılarının herhangi bir risk teşkil etmediği ancak Sanchez-Bayo ve Goka (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, özellikle lindanın (γ -HCH) bal örneklerinde yüksek risk taşıdığı belirtilmiştir. Aynı örnekleme materyalleri kullanılarak elde edilen farklı sonuçlar özellikle OCP'lerin konsantrasyonları ile kirlenici profillerinin bölgelere göre değişiklik göstermesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Thompson ve ark. 2017).

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Bursa'da kentsel (Ovaakça (OA)) ve yarı-kentsel (Cumalıkızık (CK)) bölgelerdeki poliklorlu bifenil (PCB) konsantrasyonlarının aktif, pasif hava örnekleyicileri ve arı-arı ürünleri (bal ve polen) ile belirlenmesi amaçlanmıştır. Örnekleme periyodu olarak PHÖ'ler için Mayıs 2017-Nisan 2018; YHHÖ'ler ile arı, bal ve polen örnekleri için arıcılık dönemi olan Mayıs-Eylül 2017 tarihleri seçilmiştir. Örneklerin toplanması, laboratuvar ortamına getirilmesi, analizleri ve kütle değerlerinin belirlenmesi uluslararası düzeyde kabul görmüş metotlara ve yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada belirleme limit değerinin (LOD) üzerinde tespit edilen kütle değerleri dikkate alınmıştır. Ayrıca geri kazanım verimleri %40'ın altında ve %120'nin üzerinde olan değerler dikkate alınmamıştır. Elde edilen en önemli sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Yüksek hacimli hava örnekleyici (YHHÖ) yardımıyla ölçülen ortalama $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyon seviyeleri OA ve CK örnekleme bölgeleri için sırasıyla $659,51 \pm 159,74 \text{ pg/m}^3$ ve $586,31 \pm 151,36 \text{ pg/m}^3$, pasif hava örnekleyici (PHÖ) yardımıyla ölçülen $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyon seviyeleri ise aynı bölgeler için sırasıyla $679,57 \pm 294,24 \text{ pg/m}^3$ ve $874,05 \pm 291,78 \text{ pg/m}^3$ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen konsantrasyon seviyeleri ülkemizde ve dünyada benzer bölgelerde yapılan çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermektedir.

2. Arı, bal ve polen örneklerinde tespit edilen ortalama $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyon seviyeleri kuru ağırlık bazında verilmiştir. Konsantrasyon seviyelerinin kuru ağırlık bazında verilmesinin en önemli nedeni; değerlendirilen tüm arı-arı ürünlerini standart hale getirmek ve dolayısıyla hatayı en aza indirmektir. OA örnekleme bölgesindeki $\sum_{50}\text{PCB}$ konsantrasyon seviyeleri arı, bal ve polen örnekleri için sırasıyla $114,44 \pm 20,36$, $104,89 \pm 31,48$ ve $65,89 \pm 13,54 \text{ ng/g}$ ka bulunurken, CK örnekleme bölgesi için sırasıyla $119,41 \pm 45,13$, $112,75 \pm 21,57$ ve $46,52 \pm 8,85 \text{ ng/g}$ ka olarak bulunmuştur. Elde edilen konsantrasyon seviyeleri literatürle karşılaştırılamamıştır. Literatürle karşılaştırılma yapılamamasını nedeni; daha önce PCB konsantrasyonlarının bu üç materyal için bir

arada değeriendirildiği bir çalışma bulunamaması ve var olan çalışmaların da bu çalışmada değeriendirilen sayıda ve/veya yakın sayıda PCB konjenerleri içermemesidir.

3. Ayrılma katsayısı (COD) ve Pearson korelasyon katsayısı (PCC) gibi istatistiksel yöntemler yardımıyla örnekleme bölgeleri arasındaki hem kirletici kaynakları bakımından hem de konsantrasyonların zamansal dağılımları bakımından farklılıklar ile benzerliklerin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu yöntemlere göre; örnekleme periyodu boyunca PHÖ ve polen örnekleri yardımıyla hesaplanan PCB konsantrasyonlarındaki dağılımlara farklı kaynaklar neden olurken, Temmuz ayında YHHÖ, arı ve bal örneklerindeki PCB konsantrasyonlarındaki dağılımlara aynı kaynakların neden olduğu tespit edilmiştir. Örnekleme materyallerinin farklı karakterlere sahip olmaları bunların aynı PCB kaynaklarından farklı şekillerde etkilendiğini göstermiştir. Örneđin arıların yiyecek ve su aramaları için sürekli kovan dışarısına çıkmalarına karşı bal örneklerinin sürekli kovan içerisinde kalmaları bunların aynı PCB kaynaklarından farklı derecelerde etkileneşine sebep olmaktadır.

4. Örnekleme materyalleri ile meteorolojik parametreler (sıcaklık, bağıl nem, rüzgar hızı, rüzgar yönü ve karışım yüksekliği) arasındaki ilişki Pearson korelasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Genellikle her iki örnekleme bölgesi içinde tüm örnekleme materyallerinin sıcaklık ve bağıl nem arasında anlamlı ($p < 0,05$ - $p < 0,01$) ilişki gösterdiği tespit edilmiştir.

5. Örnekleme materyallerinin karşılaştırılmasında farklı konsantrasyon birimlerine (pg/m^3 ve ng/g ka) sahip olmaları nedeniyle homolog grupların karşılaştırılması ön görülmüştür. Her iki örnekleme bölgesinde hesaplanan homolog grupları tüm örnekleme materyalleri için sırasıyla 3-Cl, 5-Cl ve 6-Cl PCB konjenerleri baskın olduğu tespit edilmiştir. Buradan da örnekleme materyalleri arasındaki farklılıkların PCB homolog grup dağılımları üzerinde bir farklılık yaratmadığı belirlenmiştir.

6. PHÖ kullanarak elde edilen PCB'lerin soluma yoluyla, bal ve polen örneklerini kullanarak da PCB'lerin sindirim yoluyla yetişkinlerde (70 yaş) ve çocuklarda (9 yaş) oluşabilecek kanser riski değeriendirilmiştir. Yapılan hesaplamalara göre, yetişkinlerde ve çocuklarda hem soluma yoluyla hem de sindirim yoluyla alınan PCB seviyelerinin

herhangi bir kanser riski taşımadığı belirlenmiştir. Elde edilen kanser riski hesapları literatürde yapılan çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Adeogun, A. O., Adedara, I. A., Farombi, E. O. 2016.** Evidence of elevated levels of polychlorinated biphenyl congeners in commonly consumed fish from Eleyele Reservoir, Southwestern Nigeria. *Toxicology and Industrial Health*, 32(1): 22–29. <https://doi.org/10.1177/0748233713495585>
- 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. *Microchemical Journal*, 147(March): 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.003>
- Anderson, P. N., Hites, R. A. 1996.** OH radical reactions: The major removal pathway for polychlorinated biphenyls from the atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 30(5): 1756–1763. <https://doi.org/10.1021/es950765k>
- Aota, A., Date, Y., Terakado, S., Ohmura, N. 2015.** Screening of polychlorinated biphenyls in insulating oil using a microfluidic based pretreatment and immunoassay. *Analytical Chemistry Research*, 3:, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.ancr.2014.11.002>
- Ares, A. M., Valverde, S., Bernal, J. L., Nozal, M. J., Bernal, J. 2018.** Extraction and determination of bioactive compounds from bee pollen. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 147:, 110–124. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.08.009>
- Bahrami Asl, F., Leili, M., Vaziri, Y., Salahshour Arian, S., Cristaldi, A., Oliveri Conti, G., Ferrante, M. 2018.** Health impacts quantification of ambient air pollutants using AirQ model approach in Hamadan, Iran. *Environmental Research*, 161(October 2017): 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.050>
- Bano, S., Pervez, S., Chow, J. C., Matawle, J. L., Watson, J. G., Sahu, R. K., Srivastava, A., Tiwari, S., Pervez, Y. F., Deb, M. K. 2018.** Coarse particle (PM_{10-2.5}) source profiles for emissions from domestic cooking and industrial process in Central India. *Science of the Total Environment*, 627:, 1137–1145. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.289>
- Barbas, B., de la Torre, A., Sanz, P., Navarro, I., Artíñano, B., Martínez, M. A. 2018.** Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air. *Science of the Total Environment*, 624(40): 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.114>
- Berrojalbiz, N., Castro-Jiménez, J., Mariani, G., Wollgast, J., Hanke, G., Dachs, J. 2014.** Atmospheric occurrence, transport and deposition of polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene in the Mediterranean and Black seas. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(17): 8947–8959. <https://doi.org/10.5194/acp-14-8947-2014>
- 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. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32): 32163–32177. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3187-4>
- Birgül, A., Kurt-Karakus, P. B., Alegria, H., Gungormus, E., Celik, H., Cicek, T., Güven, E. C. 2017.** Polyurethane foam (PUF) disk passive samplers derived polychlorinated biphenyls (PCBs) concentrations in the ambient air of Bursa-Turkey: Spatial and temporal variations and health risk assessment. *Chemosphere*, 168:, 1345–1355.
- Blasco, C., Fernández, M., Pena, A., Lino, C., Silveira, M. I., Font, G., Picó, Y. 2003.** Assessment of Pesticide Residues in Honey Samples from Portugal and Spain. *Journal*

- of *Agricultural and Food Chemistry*, 51(27): 8132–8138. <https://doi.org/10.1021/jf034870m>
- Bobiş, O., Mărghiş, L. Al, Dezmirean, D. 2010.** Quality parameters and nutritional value of different commercial bee products. *Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies*, 67:, 91–96.
- Bogdal, C., Niggeler, N., Glüge, J., Diefenbacher, P. S., Wächter, D., Hungerbühler, K. 2017.** Temporal trends of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in Swiss soils. *Environmental Pollution*, 220:, 891–899. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.073>
- Çakıroğulları, G. Ç., Seçer, S. 2011.** Poliklorlu Bifeniller ve Sucul Yaşam. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 3(1): 73–87.
- Calatayud-Vernich, P., Calatayud, F., Simó, E., Picó, Y. 2018.** Pesticide residues in honey bees, pollen and beeswax: Assessing beehive exposure. *Environmental Pollution*, 241:, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.062>
- 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(x): 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.103>
- 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>
- Chuang, H.-C., Sun, J., Ni, H., Tian, J., Lui, K. H., Han, Y., Cao, J., Huang, R.-J., Shen, Z., Ho, K.-F. 2019.** Characterization of the chemical components and bioreactivity of fine particulate matter produced during crop-residue burning in China. *Environmental Pollution*, 245:, 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.119>
- Cindoruk, S. S., Esen, F., Tasdemir, Y. 2007.** Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*, 85(3–4): 338–350. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.02.004>
- Cindoruk, S.S. 2007.** Poliklorlu bifenillerin (PCB’ler) konsantrasyonlarının, kuru çökeltme ve hava-su arakesit akılarının belirlenmesi. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Da Silva, P. M., Gauche, C., Gonzaga, L. V., Costa, A. C. O., Fett, R. 2016.** Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*, 196:, 309–323. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.051>
- de Souza, A. C., Taniguchi, S., Lopes Figueira, R. C., Montone, R. C., Caruso Bicego, M., Martins, C. C. 2018.** Historical records and spatial distribution of high hazard PCBs levels in sediments around a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Brazil). *Journal of Hazardous Materials*, 360(August): 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.041>
- 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>
- Erdoğrul, Ö. 2007.** Levels of selected pesticides in honey samples from Kahramanmaraş, Turkey. *Food Control*, 18(7): 866–871. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2006.05.001>
- Esen, F. 2013.** Development of a Passive Sampling Device Using Polyurethane Foam (PUF) to Measure Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides

- (OCPs) near Landfills. *Environmental Forensics*.
<https://doi.org/10.1080/15275922.2012.729008>
- Esen, F., Cindoruk, S. S., Taşdemir, Y. 2006.** Ambient concentrations and gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban site in Turkey. *Environmental Forensics*, 7(4): 303–312. <https://doi.org/10.1080/15275920600996099>
- Esen, F., Evci, Y. M., Tasdemir, Y. 2017.** Evaluation and application of a passive air sampler for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 52(10): 1022–1029. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1328949>
- Esen, F., Kayıkçı, G. 2018.** Bursa’da iç ve dış mekan hava örneklerinde poliaromatik hidrokrbonların (PAHs) belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2018(2018): 1531–1541. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.416449>
- Esen, F., Sakın, A. E., Sari, M. F. 2017.** Bursa’da trafiğin yoğun olduğu bir bölgede pasif hava örnekleyici kullanarak poliklorlu bifenillerin (PCB’lerin) konsantrasyonlarının mevsimsel olarak belirlenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 22(3): 225–234. <https://doi.org/10.17482/uumfd.327873>
- 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.
- Fu, L., Lu, X., Tan, J., Zhang, H., Zhang, Y., Wang, S., Chen, J. 2018.** Bioaccumulation and human health risks of OCPs and PCBs in freshwater products of Northeast China. *Environmental Pollution*, 242:, 1527–1534. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.046>
- Gevao, B., Porcelli, M., Rajagopalan, S., Krishnan, D., Martinez-guijarro, K., Alshemmari, H., Bahloul, M., Zafar, J. 2017.** Chemosphere Seasonal variations in the atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls in Kuwait. *Chemosphere*, 189:, 652–660. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.063>
- Goel, A., Upadhyay, K., Chakraborty, M. 2016.** Investigation of levels in ambient air near sources of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Kanpur, India, and risk assessment due to inhalation. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(5):. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5280-9>
- Güvenç, D., Aksoy, A. 2007.** Poliklorlu Bifenillerin Toksikolojisi. *Veteriner Hekimler Derneği Dergisi*, (9): 17–25.
- 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(October 2018): 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.052>
- Harrad, S., Mao, H. 2004.** Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: Concentrations, sources, temporal and seasonal trends. *Atmospheric Environment*, 38(10): 1437–1445. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.12.002>
- Hayward, S. J., Guoin, T., Wania, F. 2010.** Comparison of four active and passive sampling techniques for pesticides in air. *Environmental Science and Technology*, 44(9): 3410–3416. <https://doi.org/10.1021/es902512h>
- Herrera, A., Pérez-Arquillué, C., Conchello, P., Bayarri, S., Lázaro, R., Yagüe, C., Ariño, A. 2005.** Determination of pesticides and PCBs in honey by solid-phase extraction cleanup followed by gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus

- detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(3): 695–701. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2924-3>
- Hogarh, Jonathan N., Seike, N., Kobara, Y., Masunaga, S. 2013.** Seasonal variation of atmospheric polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in Japan. *Atmospheric Environment*, 80:, 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.076>
- Hogarh, Jonathan Nartey, Seike, N., Kobara, Y., Habib, A., Nam, J. J., Lee, J. S., Li, Q., Liu, X., Li, J., Zhang, G., Masunaga, S. 2012.** Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: A comprehensive congener evaluation for source characterization. *Chemosphere*, 86(7): 718–726. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.046>
- Hu, J., Wu, J., Xu, C., Zha, X., Hua, Y., Yang, L., Jin, J. 2019.** Preliminary investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran, polychlorinated naphthalene, and dioxin-like polychlorinated biphenyl concentrations in ambient air in an industrial park at the northeastern edge of the Tibet–Qinghai Plateau. *Science of the Total Environment*, 648:, 935–942. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.241>
- Huang, C., Shan, W., Xiao, H. 2018.** Recent advances in passive air sampling of volatile organic compounds. *Aerosol and Air Quality Research*, 18(3): 602–622. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.12.0556>
- Huang, R. J., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K. F., Cao, J. J., Han, Y., Daellenbach, K. R., Slowik, J. G., Platt, S. M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S. M., Bruns, E. A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., Schnelle-Kreis, J., Zimmermann, R., An, Z., Szidat, S., Baltensperger, U., El Haddad, I., Prévôt, A. S. H. 2014.** High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. *Nature*, 514(7521): 218–222. <https://doi.org/10.1038/nature13774>
- Huang, Y., Li, J., Xu, Y., Xu, W., Cheng, Z., Liu, J., Wang, Y., Tian, C., Luo, C., Zhang, G. 2014.** Polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB) in the equatorial Indian Ocean: Temporal trend, continental outflow and air-water exchange. *Marine Pollution Bulletin*, 80(1–2): 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.007>
- Ishiyama, M., Matsuo, Y., Nakai, K., Tatsuta, N., Nakata, H., Mizukawa, H., Miyawaki, T., Nagasaka, H., Someya, T., Ueno, D. 2019.** Temporal trends in PCB concentrations in mussels collected from areas affected by the Great East Japan Earthquake and Tsunami. *Marine Pollution Bulletin*, 145(December 2018): 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.05.031>
- Iwegbue, C. M. A., Tesi, G. O., Obi, G., Obi-Iyeke, G. E., Igbuku, U. A., Martincigh, B. S. 2016.** Concentrations, health risks and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Nigerian honey. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 8(1): 28–42. <https://doi.org/10.1007/s13530-016-0259-z>
- Jankovic, S., Djinovic-Stojanovic, J., Stefanovic, S., Radicevic, T., Curcic, M., Nikolic, D., Spiric, D. 2015.** Non-dioxin like polychlorinated biphenyls in mackerel (*Scomber scombrus*) available on the Serbian market. *Procedia Food Science*, 5:, 113–116. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2015.09.031>
- Jaward, F. M., Zhang, G., Nam, J. J., Sweetman, A. J., Obbard, J. P., Kobara, Y., Jones, K. C. 2005.** Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environmental Science and Technology*, 39(22): 8638–8645. <https://doi.org/10.1021/es051382h>

- Jayamurugan, R., Kumaravel, B., Palanivelraja, S., Chockalingam, M. P. 2013.** Influence of Temperature, Relative Humidity and Seasonal Variability on Ambient Air Quality in a Coastal Urban Area. *International Journal of Atmospheric Sciences*, 2013;, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/264046>
- Karaca, G., Tasdemir, Y. 2016.** Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Industrial Treatment Sludge to Air with the Effect of Temperature and UV Light. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 21(1): 1. <https://doi.org/10.17482/uujfe.48380>
- Kargar, N., Matin, G., Matin, A. A., Buyukisik, H. B. 2017.** Biomonitoring, status and source risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using honeybees, pine tree leaves, and propolis. *Chemosphere*, 186:, 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.127>
- Kasper, M. L., Reeson, A. F., MacKay, D. A., Austin, A. D. 2008.** Environmental factors influencing daily foraging activity of *Vespula germanica* (Hymenoptera, Vespidae) in Mediterranean Australia. *Insectes Sociaux*, 55(3): 288–295. <https://doi.org/10.1007/s00040-008-1004-7>
- Kieliszek, M., Piwowarek, K., Kot, A. M., Błażej, S., Chlebowska-Śmigiel, A., Wolska, I. 2018.** Pollen and bee bread as new health-oriented products: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 71(July 2017): 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.10.021>
- Kim, K. S., Masunaga, S. 2005.** Behavior and source characteristic of PCBS in urban ambient air of Yokohama, Japan. *Environmental Pollution*, 138(2): 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.03.011>
- Kuzu, S. Levent, Saral, A., Summak, G., Çoltu, H., Demir, S. 2014.** Ambient polychlorinated biphenyl levels and their evaluation in a metropolitan city. *Science of the Total Environment*, 472:, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.031>
- Kuzu, Sadullah Levent, Saral, A. 2017.** Air and Soil Concentrations and Source Identification of Ambient Polychlorinated Biphenyls in the Northeastern Mediterranean Region. *Clean - Soil, Air, Water*, 45(5):. <https://doi.org/10.1002/clen.201600050>
- Lai, F. Y., Rauert, C., Gobelius, L., Ahrens, L. 2018.** A critical review on passive sampling in air and water for per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, <https://doi.org/S0165993618304163>
- Lakshmanan, D., Howell, N. L., Rifai, H. S., Koenig, L. 2010.** Spatial and temporal variation of polychlorinated biphenyls in the Houston Ship Channel. *Chemosphere*, 80(2): 100–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.014>
- Lambert, O., Veyrand, B., Durand, S., Marchand, P., Bizec, B. Le, 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(1): 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.025>
- Lavin, K. S., Hageman, K. J. 2012.** Selective pressurised liquid extraction of halogenated pesticides and polychlorinated biphenyls from pine needles. *Journal of Chromatography A*, 1258:, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.042>
- Li, D.-L., Huang, Y.-J., Gao, S., Chen, L.-Q., Zhang, M.-L., Du, Z.-Y. 2019.** Sex-specific alterations of lipid metabolism in zebrafish exposed to polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, 221:, 768–777. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.094>
- Li, H., Wang, D., Cui, L., Gao, Y., Huo, J., Wang, X., Zhang, Z., Tan, Y., Huang, Y., Cao, J., Chow, J. C., Lee, S. cheng, Fu, Q. 2019.** Characteristics of atmospheric PM_{2.5} composition during the implementation of stringent pollution control measures in

- shanghai for the 2016 G20 summit. *Science of the Total Environment*, 648:, 1121–1129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.219>
- Li, Q., Wang, Y., Luo, C., Li, J., Zhang, G. 2017.** Characteristics and potential sources of polychlorinated biphenyl pollution in a suburban area of Guangzhou, southern China. *Atmospheric Environment*, 156:, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.026>
- Liu, Y., Yan, C., Ding, X., Wang, X., Fu, Q., Zhao, Q., Zhang, Y., Duan, Y., Qiu, X., Zheng, M. 2017.** Sources and spatial distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, 584–585(January): 307–317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.134>
- Iorga, G., Balaceanu Raicu, C., Stefan, S. 2015.** Annual air pollution level of major primary pollutants in Greater Area of Bucharest. *Atmospheric Pollution Research*, 6(5): 824–834. <https://doi.org/10.5094/APR.2015.091>
- Mamontova, E. A., Mamontov, A. A., Tarasova, E. N., Kuzmin, M. I., Ganchimeg, D., Khomutova, M. Y., Gombosuren, O., Ganjuurjav, E. 2013.** Polychlorinated biphenyls in surface soil in urban and background areas of Mongolia. *Environmental Pollution*, 182(2013): 424–429. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.001>
- Mamontova, E. A., Tarasova, E. N., Mamontov, A. A. 2017.** PCBs and OCPs in human milk in Eastern Siberia, Russia: Levels, temporal trends and infant exposure assessment. *Chemosphere*, 178:, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.058>
- Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J., Domingo, J. L. 2008.** Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere*, 70(9): 1637–1643. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.076>
- Martínez-Guijarro, K., Ramadan, A., Gevao, B. 2017.** Atmospheric concentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) at Umm-Al-Aish oil field-Kuwait. *Chemosphere*, 168:, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.036>
- Martinez, A., Awad, A. M., Herkert, N. J., Hornbuckle, K. C. 2019.** Determination of PCB fluxes from Indiana Harbor and Ship Canal using dual-deployed air and water passive samplers. *Environmental Pollution*, 244:, 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.048>
- Medehouenou, T. C. M., Ayotte, P., Carmichael, P. H., Kröger, E., Verreault, R., Lindsay, J., Dewailly, É., Tyas, S. L., Bureau, A., Laurin, D. 2011.** Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in plasma of older Canadians. *Environmental Research*, 111(8): 1313–1320. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.09.017>
- Melymuk, L., Bohlin-Nizzetto, P., Prokeš, R., Kukučka, P., Příbylová, P., Vojta, Š., Kohoutek, J., Lammel, G., Klánová, J. 2017.** Uncertainties in monitoring of SVOCs in air caused by within-sampler degradation during active and passive air sampling. *Atmospheric Environment*, 167:, 553–565. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.08.038>
- Meo, S. A., Al-Asiri, S. A., Mahesar, A. L., Ansari, M. J. 2017.** Role of honey in modern medicine. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24(5): 975–978. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2016.12.010>
- Morse, R. A., Culliney, T. W., Gutenmann, W. H., Littman, C. B., Lisk, D. J. 1987.** Polychlorinated biphenyls in honey bees. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 38(2): 271–276. <https://doi.org/10.1007/BF01606673>
- Motelay-massei, A., Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B. 2005.** Using Passive Air Samplers To Assess Urban – Rural Trends for Persistent Organic Pollutants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons . Using Passive Air Samplers To

- Assess Urban - Rural Trends for Persistent Organic Pollutants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. *Environmental Science and Technology*, 39:, 5763–5773. <https://doi.org/10.1021/es0504183>
- Naffrechoux, E., Cottin, N., Pignol, C., Arnaud, F., Jenny, J.-P., Perga, M.-E. 2015.** Historical Profiles of PCB in Dated Sediment Cores Suggest Recent Lake Contamination through the “Halo Effect.” *Environmental Science and Technology*, 49:, 1303–1310. <https://doi.org/10.1021/es5043996>
- Nisbet, C., Guler, A., Yarim, G. F., Cenesiz, S., Ardali, Y. 2013.** Relationship between environmental and flora change with mineral content of honey bee products. *Turkish Journal of Biochemistry*, 38(4): 494–498. <https://doi.org/10.5505/tjb.2013.07269>
- Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y., Holsen, T. M. 1999.** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *Science of the Total Environment*, 227(1): 57–67. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00004-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00004-2)
- Okeme, J. O., Saini, A., Yang, C., Zhu, J., Smedes, F., Klánová, J., Diamond, M. L. 2016.** Calibration of polydimethylsiloxane and XAD-Pocket passive air samplers (PAS) for measuring gas- and particle-phase SVOCs. *Atmospheric Environment*, 143:, 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.023>
- 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. *Environmental Pollution*, 236:, 609–618. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.086>
- Özkök, A., Çakıroğulları, G. Ç., Sorkun, K., Yağlı, H. G., Alsan, İ., Bektaş, B., Kılıç, D. 2018.** Dioxin Analysis of Bee Pollen Pellets Collected by *Apis mellifera* L. in Rural Area of Turkey. *Journal of Apicultural Science*, 62(1): 79–88. <https://doi.org/10.2478/jas-2018-0011>
- Panshin, S. Y., Hites, R. A. 1994a.** Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Biphenyls in Bermuda. *Environmental Science & Technology*, 28(12): 2001–2007. <https://doi.org/10.1021/es00061a007>
- Panshin, S. Y., Hites, R. A. 1994b.** Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Biphenyls in Bloomington, Indiana. *Environmental Science and Technology*, 28(12): 2008–2013. <https://doi.org/10.1021/es00061a008>
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Sinha, R. K., Sengupta, B., Loewen, M., Geethalakshmi, V., Kannan, K., Volpi, V. 2011.** Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants (POPs) in Indian agricultural regions using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution*, 159(2): 646–653. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.025>
- Qiu, Y. W., Qiu, H. L., Zhang, G., Li, J. 2019.** Bioaccumulation and cycling of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in three mangrove reserves of south China. *Chemosphere*, 217:, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.188>
- Rauert, C., Harner, T. 2016.** A preliminary investigation into the use of Red Pine (*Pinus Resinosa*) tree cores as historic passive samplers of POPs in outdoor air. *Atmospheric Environment*, 140:, 514–518. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.024>
- 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 Chemistry*, 101(4): 1719–1726. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.034>
- Romanić, S. H., Vuković, G., Klinčić, D., Antanasijević, D. 2018.** Self-organizing

maps for indications of airborne polychlorinated biphenyl (PCBs) and organochlorine pesticide (OCPs) dependence on spatial and meteorological parameters. *Science of the Total Environment*, 628–629:, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.012>

Sanchez-Bayo, F., Goka, K. 2014. Pesticide residues and bees - A risk assessment. *PLoS ONE*, 9(4):. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0094482>

Sanchez-Bayo, F., Goka, K. 2016. Impacts of Pesticides on Honey Bees. Beekeeping and Bee Conservation - *Advances in Research*, (May): <https://doi.org/10.5772/62487>

Sari, M. F., Tasdemir, Y., Esen, F. 2019. Major air pollutants in Bursa, Turkey: their levels, temporal changes, interactions, and sources. *Environmental Forensics*, 20(2): 182–195. <https://doi.org/10.1080/15275922.2019.1597782>

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. *Science of the Total Environment*, 573:, 1370–1379. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.076>

Shaban, Y. A., El Sayed, M. A., El Maradny, A. A., Al Farawati, R. K., Al Zobidi, M. I., Khan, S. U. M. 2016. Laboratory and Pilot-Plant Scale Photocatalytic Degradation of Polychlorinated Biphenyls in Seawater Using CM-n-TiO₂ Nanoparticles. *International Journal of Photoenergy*, 2016:. <https://doi.org/10.1155/2016/8471960>

Shen, R., Liu, Z., Chen, X., Wang, Y., Wang, L., Liu, Y., Li, X. 2019. Atmospheric levels, variations, sources and health risk of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons during winter over the North China Plain. *Science of the Total Environment*, 655:, 581–590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.220>

Shoeib, M., Harner, T. 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 36(19): 4142–4151. <https://doi.org/10.1021/es020635t>

Silva, J. A., Ratola, N., Ramos, S., Homem, V., Santos, L., Alves, A. 2015. An analytical multi-residue approach for the determination of semi-volatile organic pollutants in pine needles. *Analytica Chimica Acta*, 858(1): 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.12.042>

Song, S., Xue, J., Lu, Y., Zhang, H., Wang, C., Cao, X., Li, Q. 2018. Are unintentionally produced polychlorinated biphenyls the main source of polychlorinated biphenyl occurrence in soils. *Environmental Pollution*, 243:, 492–500. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.027>

Stancheva, M., Georgieva, S., Makedonski, L. 2017. Polychlorinated biphenyls in fish from Black Sea, Bulgaria. *Food Control*, 72:, 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.05.012>

Sun, Y., Zhang, Q., Wang, H., Wang, W. 2015. Quantum chemical investigation on the mechanism and kinetics of OH radical-initiated atmospheric oxidation of PCB-47. *Chemosphere*, 133:, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.040>

Switanek, M., Crailsheim, K., Truhetz, H., Brodschneider, R. 2017. Modelling seasonal effects of temperature and precipitation on honey bee winter mortality in a temperate climate. *Science of the Total Environment*, 579:, 1581–1587. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.178>

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., Esen, F. 2007. Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Research*, 84(1): 1–12.

<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2006.04.003>

Tasdemir, Y., Odabasi, M., Holsen, T. M. 2005. Measurement of the vapor phase deposition of polychlorinated bipheyls (PCBs) using a water surface sampler. *Atmospheric Environment*, 39(5): 885–897.

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.032>

Tasić, V., Kovačević, R., Milošević, N. 2013. Investigating the impacts of winds on SO₂ concentrations in Bor, Serbia. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, 1(2): 141–151. <https://doi.org/10.13044/j.sdewes.2013.01.0010>

Thompson, L. A., Darwish, W. S., Ikenaka, Y., Nakayama, S. M. M., Mizukawa, H., Ishizuka, M. 2017. Organochlorine pesticide contamination of foods in Africa: incidence and public health significance. *Journal of Veterinary Medical Science*, 79(4): 751–764. <https://doi.org/10.1292/jvms.16-0214>

Tuduri, L., Millet, M., Briand, O., Montury, M. 2012. Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 31(2): 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.08.007>

Tunalı Ayun, Y. 2012. Poliklorlu Bifenniler ve Vitamin E'nin TM3 Lydig Hücreleri Üzerine Etkileri.

U.S. EPA 2005. Sources of PCB emissions. EMEP/CORNAIR Emission Inventory Guidebook.

Visha, A., Gandhi, N., Bhavsar, S. P., Arhonditsis, G. B. 2018. A Bayesian assessment of polychlorinated biphenyl contamination of fish communities in the Laurentian Great Lakes. *Chemosphere*, 210:, 1193–1206. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.070>

Wang, Xianyu., Kennedy, K., Powell, J., Keywood, M., Gillett, R., Thai, P., Bridgen, P., Broomhall, S., Paxman, C., Wania, F., Mueller, J. F. 2015. Spatial distribution of selected persistent organic pollutants (POPs) in Australia's atmosphere. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 17(3): 525–532. <https://doi.org/10.1039/c4em00594e>

Wang, Xiaoyan, Celander, M. C., Yin, X., Zhang, Z., Chen, Y., Xu, H., Yu, X., Xu, K., Zhang, X., Kanchanopas-Barnette, P. 2019. PAHs and PCBs residues and consumption risk assessment in farmed yellow croaker (*Larimichthys crocea*) from the East China Sea, China. *Marine Pollution Bulletin*, 140(January): 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.062>

Wang, Y., Wu, X., Hou, M., Zhao, H., Chen, R., Luo, C., Zhang, G. 2017. Factors influencing the atmospheric concentrations of PCBs at an abandoned e-waste recycling site in South China. *Science of The Total Environment*, 578:, 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.131>

Xin, M. L., Yang, J. W., Li, Y. 2017. The mechanism for enhanced oxidation degradation of dioxin-like PCBs (PCB-77) in the atmosphere by the solvation effect. *Chemistry Central Journal*, 11(1): 1–14. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0291-3>

Xu, C., Niu, L., Zou, D., Zhu, S., Liu, W. 2019. Congener-specific composition of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil-air partitioning and the associated health risks. *Science of The Total Environment*, 684:, 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.334>

Yadav, M., Soni, K., Soni, B. K., Singh, N. K., Bamniya, B. R. 2019. Source apportionment of particulate matter, gaseous pollutants, and volatile organic compounds in a future smart city of India. *Urban Climate*, 28(March): 100470. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2019.100470>

Yadav, V., Turner, J. 2014. Gauging intraurban variability of ambient particulate matter

arsenic and other air toxic metals from a network of monitoring sites. *Atmospheric Environment*, 48(1), 318–328. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.030>

Yang, L., Hu, Z., Yan, F. 2019. Threats of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in six molluscs from market to food safety: A case study in Haikou City, China. *Marine Pollution Bulletin*, 138(November 2018): 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.046>

Yao, T., He, C., Zhang, P., Gao, H., Zhou, C. 2013. Distribution and Sources of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Surface Waters of Jinzhou Bay in China. *Procedia Environmental Sciences*, 18(1), 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.041>

Yin, Q., Wang, J., Hu, M., Wong, H. 2016. Estimation of daily PM_{2.5} concentration and its relationship with meteorological conditions in Beijing. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 48(1), 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.03.024>

Zhang, L., Shi, S., Dong, L., Zhang, T., Zhou, L., Huang, Y. 2011. Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the surface water of the Yangtze River Delta, China. *Chemosphere*, 85(3): 399–405. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.064>

Ziegler, S., Schettgen, T., Beier, F., Wilop, S., Quinete, N., Esser, A., Masouleh, B. K., Ferreira, M. S. V., Vankann, L., Uciechowski, P., Rink, L., Kraus, T., Brümmendorf, T. H., Ziegler, P. 2017. Accelerated telomere shortening in peripheral blood lymphocytes after occupational polychlorinated biphenyls exposure. *Archives of Toxicology*, 91(1): 289–300. <https://doi.org/10.1007/s00204-016-1725-8>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet Ferhat Sari
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 1993
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Ertuğrul Gazi Lisesi (2011)
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi (2017)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : -

İletişim (e-posta) : 031250041@ogr.uludag.edu.tr

Yayınları :

Sari, M.F., Esen, F. 2017. Bursa atmosferindeki SO₂ ve NO_x konsantrasyonları ve sucul ortamlara etkileri, Ulusal Çevre, Deniz ve Kıyı Kirliliği Sempozyumu, 10-12 Ekim, Asım Kocabıyık M.Y.O/Gemlik, Bursa.

Esen, F., Sakın, A.E., Sari, M.F. 2017. Bursa’da trafiğin yoğun olduğu bir bölgede pasif hava örnekleyici kullanarak poliklorlu bifenillerin (PCB’lerin) konsantrasyonlarının mevsimsel olarak belirlenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 22(3): 225-234.

Sari, M.F., Esen, F. 2018. SO₂ ve NO_x konsantrasyonları ve sucul ortamlara etkileri, *Çevre Bilim ve Teknoloji*, 3(1): 41-60.

Sari, M.F., Bozkurt, Y.M., Esen, F. 2018. Bursa atmosferindeki Polisiklik aromatik hidrokarbonların mevsimsel konsantrasyonları ile kanser potansiyelinin belirlenmesi. Uluslararası Bursa Su ve Çevre Kongresi, 22-24 Mart, Merinos Atatürk Kongre ve Kültür Merkezi, Bursa.

Güneş, M.E., Esen, F., Gürkan Ayyıldız, E., Sari, M.F. 2018. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration in bees and bee products in Bursa, 6th International Muğla Beekeeping & Pine Honey Congress, 15-19 Ekim, Muğla.

Esen, F., Sari, M.F., Sakın, A.E. 2018. Atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan koku problemi, International Symposium on Urban Water and Wastewater Management, 25-27 Ekim, Denizli.

Esen, F., Sari, M.F. 2018. Bursa’da trafik ve yerleşimin yoğun olduğu bir bölgeden kaynaklanan PCB ve OCP kirleticilerinin su yüzeylerine olan etkileri, International Symposium on Urban Water and Wastewater Management, 25-27 Ekim, Denizli.

Gürkan Ayyıldız, E., Sari, M.F., Güneş, M.E., Taşdemir, Y., Esen, F. 2019. Determination of atmospheric PAHs concentration by using honeybee and passive air sampler, Proceedings of the 4th World Congress on Civil, Structural, and Environmental Engineering (CSEE’19), 7-9 Nisan, Roma, İtalya.

Esen, F., Sari, M.F. 2019. Pasif hava örnekleyici yardımıyla farklı numune alma materyallerinin polisiklik aromatik hidrokarbon ve poliklorlu bifenil konsantrasyonları üzerindeki etkileri, 6. Uluslararası Multidisipliner Çalışmaları Kongresi, 26-27 Nisan, Gaziantep.

Esen, F., Sari, M.F., Gürkan Ayyıldız, E. 2019. İç ve dış ortam havasındaki yarı-uçucu organik bileşiklerinin konsantrasyonları ile muhtemel kaynaklarının belirlenmesi: Bursa örneği, 6. Uluslararası Multidisipliner Çalışmaları Kongresi, 26-27 Nisan, Gaziantep.

Gürkan Ayyıldız, E., Esen, F., Sari, M.F. 2019. Bursa’da kentsel ve yarı-kentsel bölgelerden alınan hava örneklerinde PAH’ların konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel olarak belirlenmesi, 6. Uluslararası Multidisipliner Çalışmaları Kongresi, 26-27 Nisan, Gaziantep.

Esen, F., Sari, M.F. 2019. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration in indoor and outdoor air, 1st International Conference on Environment, Technology and Management, 27-29 Haziran, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde.

Esen, F., Hasdemir, I., Sari, M.F. 2019. Energy Efficiency Applications: Metal Industries, 1st International Conference on Environment, Technology and Management, 27-29 Haziran, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde.

Sari, M.F., Taşdemir, Y., Esen, F. 2019. Major air pollutants in Bursa, Turkey: their levels, temporal changes, interactions, and sources, *Environmental Forensics*, 20(2): 182-195.

Sari, M.F., Gürkan Ayyıldız, E., Esen, F. 2019. Türkiye’deki PM10 ve SO2 konsantrasyonları ve meteorolojik parametrelerin konsantrasyon seviyeleri üzerindeki etkileri, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Kabul edildi.

Başarılar

Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Birinciliği.