

## Hava ve polen örneklerindeki organoklorlu pestisit (OCP) kalıntıları ve bu ortamlar arasındaki kirletici geçişlerinin belirlenmesi

### Determination of organochlorine pesticide (OCP) residues in air and pollen samples and pollutant partition between these environments

Mehmet Ferhat SARI<sup>1\*</sup> , Fatma ESEN<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye.  
511904004@ogr.uludag.edu.tr, payan@uludag.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 20.08.2021  
Kabul Tarihi/Accepted: 23.01.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 18.12.2021

doi: 10.5505/pajes.2022.98148  
Araştırma Makalesi/Research Article

#### Öz

Bu çalışmada, kentsel ve yarı kentsel bölgelerdeki hava ve polen örneklerinde organoklorlu pestisit (OCP) konsantrasyonlarının bölgesel ve zamansal değişimleri ile hava/polen arasındaki dağılımların belirlenmesi amaçlanmıştır. Örnekleme periyodu boyunca hava ve polen örneklerindeki toplam 10 OCP ( $\sum_{10}OCP$ ) konsantrasyonları kentsel örnekleme noktası için sırasıyla  $318.2 \pm 73.7$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$  v  $21.7 \pm 5.1$   $\text{ng}/\text{g}$ , yarı-kentsel örnekleme noktası için ise sırasıyla  $390.1 \pm 103.5$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ve  $20.0 \pm 3.3$   $\text{ng}/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Ayrıca  $\alpha$ -HCH ve endosülfan- $\beta$  bileşiklerinin hem polen hem de hava örneklerinde en baskın OCP bileşikleri olduğu belirlenmiştir. Her iki örnekleme noktasında genellikle yaz aylarında yüksek OCP konsantrasyonları ölçülmüştür. Hava ve polen arasındaki OCP geçişlerinin belirlenmesi için polen/hava dağılım katsayısı ( $K_{PA}$ ) hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, hem kentsel hem de yarı-kentsel örnekleme noktasında genellikle polenden dış ortam havasına OCP geçişlerinin olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** OCP, Polen, Hava, Polen/Hava dağılım katsayısı.

#### Abstract

In this study, it was aimed to determine the regional and temporal variations of organochlorine pesticide (OCP) concentrations in air and pollen samples in urban and semi-urban areas and the distribution between air/pollen. A total of 10 OCP ( $\sum_{10}OCP$ ) concentrations in air and pollen samples during the sampling period were determined as  $318.2 \pm 73.7$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $21.7 \pm 5.1$   $\text{ng}/\text{g}$  for the urban sampling point and  $390.1 \pm 103.5$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $20.0 \pm 3.3$   $\text{ng}/\text{g}$  for the semi-urban point, respectively. In addition, it was determined that  $\alpha$ -HCH and endosulfan- $\beta$  compounds were the most dominant OCP compounds in both pollen and air samples. High OCP concentrations were measured at both sampling points, usually during the summer months. Pollen/air partition coefficient ( $K_{PA}$ ) was calculated to determine OCP exchange between air and pollen. According to the results obtained, it has been determined that there are generally OCP transitions from pollen to ambient air at both urban and semi-urban sampling points.

**Keywords:** OCP, Pollen, Air, Pollen/Air partition coefficient.

## 1 Giriş

İnsan faaliyetlerinden kaynaklanan küresel çevre kirliliği, dünya çapında en önemli çevresel sorunların başında gelmektedir [1]. Özellikle hızla artan sanayileşme ve kentleşme bir dizi çevre kirliliğinin oluşmasına neden olmaktadır [2]. Çevre kirliliğinin nitel ve nicel olarak belirlenmesinde biyoizleme yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır [3],[4]. Bu alandaki araştırmalar sayesinde, çevre kirliliğinin tahmini ile olumsuz değişikliklerin türü ve ölçeği belirlenebilmektedir [5]. Biyoindikatörler ise buldukları yerdeki çevresel kalite hakkında bilgi sağlayan organizmalardır. Sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri ile kirletici biriktirme kapasiteleri nedeniyle çevresel koşullardaki zamansal ve mekânsal değişiklikleri tam anlamıyla yansıtabilmektedir [6].

Polenler bitki, dış ortam havası, su ve topraktaki kirleticiler ile sürekli temas halinde olduklarından dolayı, özellikle kovan çevresindeki kirliliğin belirlenmesinde biyoindikatörler olarak sıklıkla kullanılmaktadır [7]. Günümüzde polen en çok tüketilen ek gıda maddelerinden birisidir ve özellikle insan sağlığı için gerekli olan aminoasitleri, proteinleri, vitaminleri ve antioksidanları içermektedir [8]. Polenlerin kalitesi buldukları coğrafi koşullara, arıcılık faaliyetlerine, iklim koşullarına ve toprak tipine bağlı olarak değişim

göstermektedir. Ayrıca çeşitli geometrik şekillerinin yanı sıra polifenollerin varlığına bağlı olarak sarıdan kahverengi-siyaha kadar değişik renklere sahip olabilir [9].

Organoklorlu pestisitler (OCP'ler), 1980'lere kadar insektisit olarak tarımsal faaliyetlerde ve kontrolünde yaygın olarak kullanılmış kimyasallardır [10],[11]. Bu kirleticilerin yarılanma ömürleri türlere göre değişiklik göstermekle birlikte onlarca yıl çevresel ortamlarda kalabilir [12]. Ayrıca düşük çözünürlük, canlı dokularda biyobirikme ve yüksek lipofilik özellikleri nedeniyle insanlar ve diğer canlılar üzerinde olumsuz etkilere sahiptirler [11]. Düşük konsantrasyon seviyelerinde bile OCP'ler, kısa ve uzun vadeli etkiler gösterip insanların, bitkilerin ve hayvanların yağ dokularında birikme eğilimindedir [12].

Bitki/hava arakesit değişimi dağılımları bitkinin yüzey morfolojisi, lipid içeriği ve kirleticinin fiziksel/kimyasal özelliklerinden etkilenmektedir [13]. Bir kirleticinin gaz fazı ile bitki arasındaki faz dağılımı, bitki/hava dağılım katsayısı ( $K_{PA}$ ) ile tanımlanmaktadır [14]. Hava kirliliğinin hassas göstergeleri olarak kabul edilen polen taneleri, özellikle insanlar üzerindeki olumsuz etkiler hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır [15]. Ayrıca polenlerin higroskopik özellikleri nedeniyle atmosferik kirleticileri kolayca bünyelerine alabilirler [16].

\*Yazışılan yazar/Corresponding author

Literatürde YUOB'lerin bitki/hava arakesit dağılımlarının belirlendiği birçok çalışma bulunmasına rağmen [17]-[24], özellikle hem OCP'lerin hem de polen/hava arakesit dağılımlarının belirlendiği çok az çalışma bulunmaktadır. Literatürdeki bu eksikliklerin giderilmesi amacıyla bu çalışmada OCP'lerin polen ve hava ortamlarındaki zamansal ve mekânsal değişimleri ile polen/hava arakesit katsayısının hesaplanarak OCP'lerin bu iki ortam arasındaki dağılımlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2 Materyal ve metod

### 2.1 Örnekleme noktaları ve örnekleme programı

Yapılan bu çalışma, Bursa sınırları içerisinde bulunan Ovaakça (Kentsel) ve Cumalıkızık (Yarı-kentsel) bölgelerinden Mayıs-Eylül 2017 tarihlerinde gerçekleştirilmiştir. Kentsel örnekleme noktası Bursa'nın kuzeyinde, organize sanayi bölgesine yaklaşık 3 km ve Bursa-İstanbul otoyoluna 500 m uzaklıkta yer almaktadır. Kentsel örnekleme noktasının denizden yüksekliği 276 m'dir. Bölgeye çok yakın mesafede olmasa da zeytin ve incir gibi tarımcılık faaliyetleri de yer almaktadır. Yarı-kentsel örnekleme noktası ise Bursa'nın güneyinde ve en yakın karayoluna yaklaşık 2 km uzaklıkta yer almaktadır. Yarı-kentsel örnekleme noktasının denizden yüksekliği 360 m ve yakın mesafede piknik ve tarım alanları yer almaktadır.

Dış ortam hava örnekleme yerlerinde pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) kullanılmıştır. PHÖ'lerde kullanılan poliüretan köpük (PÜK) diskler, 14 cm çap, 365 cm<sup>2</sup> yüzey alanı, 0,0213 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk ve 207 cm<sup>3</sup> hacme sahiptir [25]. PHÖ'ler her iki örnekleme noktasında yaklaşık olarak 1.5 m yukarıda bulunan platformlara konumlandırılmıştır. Polenlerin örnekleme noktalarına ise örnekleme gününden önceki gün açılan polen tuzaklarından paslanmaz çelik spatula kullanılarak amber renkli cam şişelere yerleştirilmiştir. Örnekleme periyodu 2 hafta (5 ay boyunca) seçilmiştir. Hem dış ortam havası hem de polenlerin örnekleme işlemlerinden hemen sonra soğutuculara konularak laboratuvar ortamına getirilmiştir. Getirilen örnekler analizlerinin gerçekleştirileceği güne kadar -20 °C'de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

### 2.2 Örneklerin ekstraksiyon ve fraksiyon işlemleri

PÜK disklerin ekstraksiyon işleminde sokslet ekstraksiyon metodu, polenlerin ekstraksiyon işlemlerinde ise ultrasonik ekstraksiyon metodu kullanılmıştır. Sokslet ekstraktörüne yerleştirilen PÜK disklerin üzerine 300 mL Aseton/Heksan (ACE/HEX) (1/1) karışımı ilave edilip 24 sa. boyunca ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. 2'şer gram tartılan polen örnekleri ilk olarak iyice ezildikten sonra şişelere alınmıştır. Şişelere alınan örneklerin üzerlerine 50 mL Diklorometan/Petrol eteri (DCM/PE) (1/1) karışımı ilave edilip çalkalayıcıda 2 sa. çalkalanmıştır [26]. Çalkalanan polen örnekleri ardından ultrasonik ekstraksiyon cihazına alınmış ve 15 dk. ekstrakte edilmiştir. Bu sürenin sonunda örnek şişesinin içerisinde bulunan solvent ayrı bir şişeye alınmıştır. İçerisinde örnek bulunan şişeye ise daha sonra 40 mL ACE/HEX (1/1) karışımı ilave edilmiş ve 30 dk. daha ekstraksiyon işlemine devam edilmiştir. Daha sonra örnek içerisinde bulunan solvent, 50 mL DCM/PE karışımı bulunan şişenin üzerine eklenmiştir. Ekstraksiyonları gerçekleştirilen hava ve polen örneklerinin hacmi döner buharlaştırıcı (Laborota 4001 Model, Heidolph, Germany) yardımıyla 5 mL'ye azaltılmıştır. Daha sonra 5 mL'ye inen örneklerin üzerlerine 10 mL HEX ilave edilmiş ve son olarak hacimleri 2 mL'ye indirilmiştir. Böylelikle ortamdaki çözünmüş heksana dönüşmesi sağlanmıştır [25].

Heksana dönüştürülen örnekler silisik asit, alümina ve sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bulunan fraksiyon kolonları kullanılarak fraksiyonlara ayrılmıştır [25]. Fraksiyon kolonu olası kirliliğin önlenmesi amacıyla ilk olarak 20 mL DCM ve ardından 20 mL PE ile temizlenmiştir. Temizlenen fraksiyon kolonlarına döner buharlaştırıcıda 2 mL'ye indirilen örnekler ilave edilmiştir. OCP fraksiyonlarının toplanması amacıyla fraksiyon kolonuna 20 mL DCM eklenmiştir. Daha sonra OCP fraksiyonu döner buharlaştırıcı yardımıyla ilk olarak hacmi 5 mL'ye indirilmiş ve üzerine 15 mL HEX ilave edildikten sonra tekrar döner buharlaştırıcı yardımıyla 1 mL'ye indirilmiştir. Bir sonraki aşamaya kadar örnekler -20 °C'de muhafaza edilmiştir.

### 2.3 Enstrümantal analiz

Hava ve polen örneklerindeki OCP'lerin kütle değerleri mikro-elektron yakalama dedektörü (µECD) bulunan gaz kromatograf (GC) (Agilent 7890A) cihazı ile belirlenmiştir. GC-µECD'de uygulanan OCP ayırma metodu ise şu şekildedir; Fırın başlangıç sıcaklığı 80 °C ve bu sıcaklıkta 1 dakika bekletme, daha sonra 20 °C/dk. hızla 240 °C'ye yükseltme ve bu sıcaklıkta 5 dk. bekletme, sonra 5 °C/dk. hızla 270 °C'ye yükseltme ve son olarak 20 °C/dk. hızla 300 °C'ye yükseltme ve bu sıcaklıkta 3.5 dk. bekletme ve bitişir. Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanılırken maskeleyici gaz olarak da yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. GC-µECD'de kapiler kolon olarak DB5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 µm) kullanılmıştır. Bu çalışma da 10 adet OCP bileşiğinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu 10 OCP bileşiği şunlardır; α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, heptachlor endo epoxide iso A, endrin, endosulfan-β, endrin aldehyde, p, p'DDT, ve methoxychlor'dur.

GC-µECD'nin kalibrasyon işlemleri sırasında 7 farklı konsantrasyonlarda standartlar kullanılmıştır. Kalibrasyon işlemi sırasında kullanılan tüm standartlar HEX içerisinde hazırlanmıştır. Kalibrasyon standartlarının konsantrasyon seviyeleri 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0 ve 32.0 ng/mL'dir. Bütün kalibrasyon seviyeleri için r<sup>2</sup> değerleri 0.99'dan büyük hesaplanmıştır. Kalibrasyondan sapmayı kontrol etmek amacıyla her 50 örnekten sonra orta seviyeli (4.0 ng/mL) bir kalibrasyon standardı kullanılarak GC-µECD'nin kalibrasyonu kontrol edilmiştir.

### 2.4 Kalite güvenilirlik/kalite kontrol

Çalışma boyunca dışarıdan gelebilecek kontaminasyonu en aza indirmek amacıyla tüm ekipmanlar ve cam malzemeler sırasıyla musluk suyu, saf su, ACE ve DCM ile temizlenip 105 °C'de 24 sa. boyunca etüvde muhafaza edilmiştir. Tüm deneysel aşamalarda teflon, cam ve paslanmaz çelik malzemeler kullanılmıştır.

Malzemelerin örnekleme noktalarına götürülmeleri, örneklerin toplanması, hazırlanması ve laboratuvar ortamına getirilip analizlerinin yapılması sırasında oluşabilecek muhtemel kirliliğin belirlenmesi amacıyla örnek sayısının en az %10'u kadar şahit örnekler toplanmıştır. Her bir OCP bileşiği için belirleme limit değerleri (LOD) hesaplanmıştır. LOD değeri şahit örneklerin kütle değerlerinin ortalamasına, standart sapmaların 3 katı eklenerek hesaplanmıştır [26]. LOD değerlerinden küçük olan OCP bileşiklerini hesaplamalara dahil edilmemiştir. Hava örnekleri için LOD değerleri 2.28 pg/m<sup>3</sup> ile 4.46 pg/m<sup>3</sup> arasında değişim göstermektedir. Benzer şekilde polen örnekleri için LOD değerleri 0.24 ng/g ile 1.34 ng/g arasında değişim göstermektedir. Cihaz belirleme limiti (IDL) en düşük konsantrasyon seviyesine ait kalibrasyon standardı için sinyal/gürültü oranı 3/1 oranını sağlayan en düşük

konsantrasyon seviyesidir. 1 µL enjeksiyon için IDL değeri 0.04 pg olarak hesaplanmıştır.

## 2.5 Polen-hava dağılım katsayısının hesaplanması

Farklı çevresel ortamlar ile kirleticilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiler kullanılarak kirleticilerin bu ortamlar arasındaki geçişleri belirlenebilmektedir. Buradaki temel yaklaşım metodu; her kirletici ve çevresel ortamlar için fugasite kapasitelerini ( $Z$ ) kullanmaktadır [28]. Böylelikle polen-hava arasındaki kirletici geçişleri denklem 1 yardımıyla ifade edilmektedir.

$$K_{PA} = \frac{C_P}{C_A} = \frac{Z_P \times f_P}{Z_A \times f_A} \quad (1)$$

Burada, ( $K_{PA}$ ) polen-hava dağılım katsayısını (birimsiz), ( $C_P$ ) ve ( $C_A$ ) sırasıyla polen ve dış ortam havasındaki OCP konsantrasyonlarını ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ), ( $Z_P$ ) ve ( $Z_A$ ) sırasıyla polen ve dış ortam havasındaki fugasite kapasitelerini ( $\text{mol}/(\text{m}^3 \times \text{Pa})$ ), ( $f_P$ ) ve ( $f_A$ ) ise sırasıyla polen ve dış ortam havasındaki fugasiteyi (Pa) ifade etmektedir. Denge durumunda ( $f_P$ ) ve ( $f_A$ ) değerleri birbirlerine eşittir. Ayrıca ( $Z_P$ ) Denklem 2 yardımıyla hesaplanmaktadır [28].

$$Z_P = L \times Z_O \quad (2)$$

Burada, ( $L$ ) polenin yağ içeriğini (hacim fraksiyonu) (0.0531) [29], ( $Z_O$ ) oktanolün fugasite kapasitesini ( $\text{mol}/(\text{m}^3 \times \text{Pa})$ ) ifade etmektedir. ( $Z_O$ ) Denklem 3 ile hesaplanmaktadır;

$$Z_O = Z_W \times K_{OW} \quad (3)$$

Burada, ( $Z_W$ ) suyun fugasite kapasitesini ( $\text{mol}/(\text{m}^3 \times \text{Pa})$ ),  $K_{OW}$  ise oktanol-hava dağılım katsayısını (birimsiz) ifade etmektedir. Denklem 2 ve 3'teki eşitlikler Denklem 1'de yerine yazıldığında ( $K_{PA}$ ), Denklem 4 ile ifade edilmektedir.

$$K_{PA} = L \times \frac{Z_W \times K_{OW}}{Z_A} = L \times \frac{K_{OW}}{K_{AW}} = L \times K_{OA} \quad (4)$$

Burada, ( $K_{AW}$ ) hava/su dağılım katsayısını ( $Z_A/Z_W = K_{OW}/K_{OA}$ ) (birimsiz), ( $K_{OA}$ ) ise oktanol/hava dağılım katsayısını (birimsiz) ifade etmektedir.

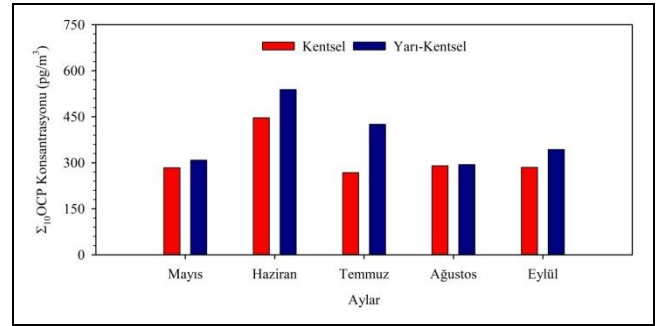
## 3 Bulgular

### 3.1 Dış ortam havasındaki OCP konsantrasyonları

Dış ortam havası, pasif hava örnekleme (PHÖ) kullanarak Mayıs-Eylül 2017 tarihleri arasında Bursa'da kentsel ve yarı-kentsel bölgelerden toplanmıştır. Örnekleme periyodu olarak 15 gün seçilmiştir. Her bir OCP bileşiklerine ait örnekleme hacimleri ( $\text{m}^3/\text{gün}$ ) Herkert ve diğ. (2016) tarafından geliştirilen model ile hesaplanmıştır [30]. Elde edilen toplam 10 OCP ( $\Sigma_{10}\text{OCP}$ ) bileşiklerine ait konsantrasyon değerlerinin zamansal ve mekânsal dağılımları Şekil 1'de gösterilmiştir.

Örnekleme periyodu boyunca  $\Sigma_{10}\text{OCP}$  konsantrasyon seviyeleri kentsel ve yarı-kentsel örnekleme noktaları için sırasıyla  $318.2 \pm 73.7 \text{ pg}/\text{m}^3$  ve  $390.1 \pm 103.5 \text{ pg}/\text{m}^3$  olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyon değerlerinin zamansal dağılımlarına bakıldığında her iki örnekleme noktası için en yüksek  $\Sigma_{10}\text{OCP}$  konsantrasyon seviyeleri Haziran ayında, en düşük  $\Sigma_{10}\text{OCP}$  konsantrasyon seviyeleri kentsel örnekleme noktası için Temmuz, yarı-kentsel örnekleme noktası için ise Ağustos ayında ölçülmüştür. Yarı-kentsel örnekleme noktasındaki yüksek konsantrasyon seviyeleri tarımsal faaliyetlerin bu bölgede daha fazla olması ile

açıklanmaktadır [26]. Ayrıca bu çalışmada elde edilen konsantrasyon seviyeleri literatürde yapılan çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermektedir [31]-[36]. Esen (2013) tarafından Bursa'da 2008-2009 yılları arasında PHÖ kullanılarak yapılan çalışmada,  $\Sigma_{16}\text{OCP}$  konsantrasyon seviyesini  $198 \pm 210 \text{ pg}/\text{m}^3$  olarak belirlenmiştir. Cindoruk (2011) tarafından Bursa'da 2008-2009 yılları arasında aktif hava örnekleme (AHÖ) kullanılarak yapılan çalışmada ise  $\Sigma_{10}\text{OCP}$  konsantrasyon seviyeleri (gaz+partikül faz) sahil kenarında  $550.9 \pm 277.6 \text{ pg}/\text{m}^3$ , kentsel bölgede  $1030.7 \pm 453.5 \text{ pg}/\text{m}^3$ , yarı kırsal bölgede ise  $519.7 \pm 277.5 \text{ pg}/\text{m}^3$  olarak raporlanmıştır. Bursa'da yapılan çalışmalarda OCP'lerin en önemli kaynaklarının tarımsal amaçlı kullanılan pestisitler olduğu belirlenmiştir [28].



Şekil 1. Dış ortam havasındaki OCP konsantrasyonlarının zamansal ve mekânsal dağılımları.

Figure 1. Temporal and spatial distributions of OCP concentrations in ambient air.

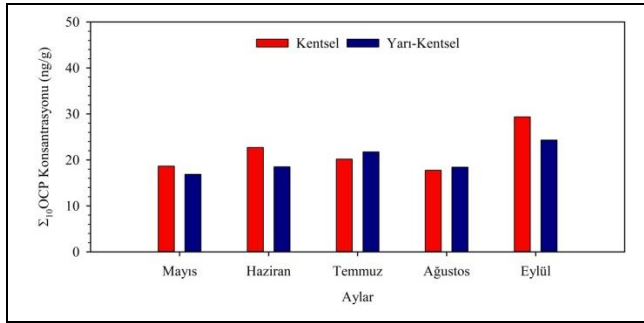
Heksaklorosikloheksan'lar (HCH'ler), 1950-1980 yılları arasında dünya çapında tarımsal amaç için en çok üretilen pestisitler arasında yer almaktadır [37]. Teknik HCH'ler;  $\alpha$ -HCH (%60-70),  $\beta$ -HCH (%5-12),  $\gamma$ -HCH (%10-15),  $\delta$ -HCH (%6-10) ve diğer düşük miktarlarda izomerlerden oluşmaktadır [38]. Bu izomerler farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Örneğin,  $\alpha$ -HCH'ler atmosferde uzun mesafelerde taşınabilirken,  $\beta$ -HCH çevresel bozulmaya ve hidrolize karşı daha dirençlidir. HCH izomerleri arasında lindan olarak da bilinen  $\gamma$ -HCH'ler en aktif grubu oluşturmaktadır ve sıklıkla insektisit (böcek öldürücü) olarak kullanılmaktadır [37]. Örnekleme periyodu boyunca toplam HCH konsantrasyon seviyeleri kentsel ve yarı-kentsel örnekleme noktaları için sırasıyla  $127.5 \pm 33.9 \text{ pg}/\text{m}^3$  ve  $169.8 \pm 43.2 \text{ pg}/\text{m}^3$  olarak hesaplanmıştır. Her iki örnekleme noktasında da  $\alpha$ -HCH'ler (%32.3-33.9) ve  $\beta$ -HCH'ler (%24.1-27.1) baskın HCH izomerlerini oluşturmaktadır. Bursa'da yapılan önceki çalışmalarda, muhtemelen kontamine alanlardan atmosferik taşınma ve bitki örtüsünden buharlaşma nedeniyle  $\alpha$ - ve  $\beta$ -HCH'lerin baskın HCH izomerleri olduğu rapor edilmiştir [33],[34].

### 3.2 Polen örneklerindeki OCP konsantrasyonları

Polen örnekleri, hava örnekleri ile benzer şekilde Mayıs-Eylül 2017 tarihleri arasında aynı örnekleme noktalarında toplanmıştır. Polen örneklerindeki  $\Sigma_{10}\text{OCP}$  konsantrasyon seviyelerinin zamansal ve mekânsal dağılımları Şekil 2'de gösterilmiştir.

Örnekleme periyodu boyunca  $\Sigma_{10}\text{OCP}$  konsantrasyon seviyeleri kentsel ve yarı-kentsel örnekleme noktaları için sırasıyla  $21.7 \pm 5.1 \text{ ng}/\text{g}$  ve  $20.0 \pm 3.3 \text{ ng}/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyon değerlerinin zamansal dağılımlarına bakıldığında her iki örnekleme noktası için en yüksek  $\Sigma_{10}\text{OCP}$

konsantrasyon seviyeleri Eylül ayında, en düşük konsantrasyon seviyeleri ise Ağustos ayında ölçülmüştür. Literatürde OCP'lerin polen örneklerinde belirlendiği çalışma bulunmamaktadır. Ancak, Calatayud ve diğ. (2018) tarafından İspanya'da yapılan bir çalışmada, başka pestisit türleri olan kumafos, fluvalinat ve amitrat'ların polen örneklerindeki konsantrasyon seviyelerinin sırasıyla 56.2, 10.9 ve 17.6 ng/g olduğu rapor edilmiştir [39]. Kasiotis ve diğ. (2014) tarafından Yunanistan'da yapılan bir başka çalışmada ise polen örneklerinin %43'ünde en az bir pestisit türü kalıntısının olduğu belirtilmiştir [40]. Kuan ve diğ. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, pestisitlerin tarımsal uygulamaları sonucunda kovan matrislerinin (bal, polen ve balmumu) bu pestisitlere maruz kalma oranının %40'dan fazla olduğu belirtilmiştir [41]. Ayrıca özellikle sıcak günlerde uygulanan pestisitler buharlaşarak çeşitli çevresel matrislerde (ağaçlar, kovanlar, bitki örtüsü vb.) konsantrasyon seviyelerinin artmasına neden olmaktadır [42].



Şekil 2. Polen örneklerindeki OCP konsantrasyonlarının zamansal ve mekânsal dağılımları.

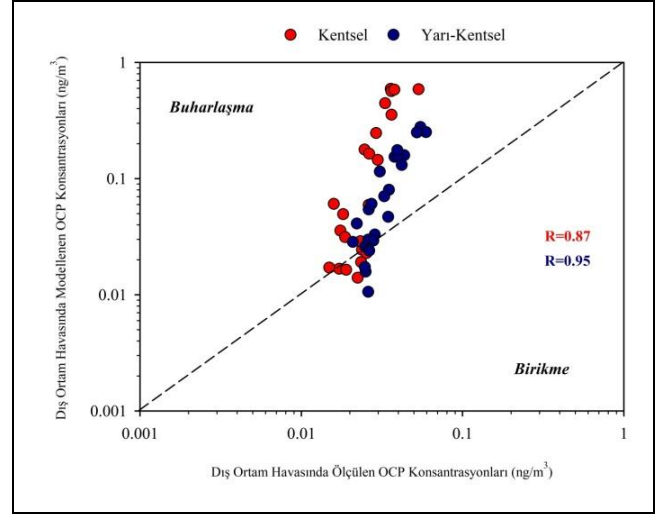
Figure 2. Temporal and spatial distributions of OCP concentrations in pollen samples.

Örnekleme periyodu boyunca polen örneklerindeki toplam HCH konsantrasyon seviyeleri kentsel ve yarı-kentsel örnekleme noktaları için sırasıyla  $8.4 \pm 1.9$  ng/g ve  $7.7 \pm 1.2$  ng/g olarak hesaplanmıştır. Her iki örnekleme noktasında da  $\alpha$ -HCH'ler (%30.2-34.0) ve  $\beta$ -HCH'ler (%27.1-28.4) baskın HCH izomerlerini oluşturmaktadır. Literatürde polen örneklerindeki OCP konsantrasyonlarının belirlendiği çalışma olmaması nedeniyle elde edilen konsantrasyon seviyeleri başka bir kovan matrisi olan bal örnekleri ile karşılaştırılmıştır. Blasco ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, İspanya'daki marketlerde satılan bal örneklerindeki toplam HCH konsantrasyonlarının  $0.58 \pm 0.75$  mg/kg, Portekiz'deki marketlerde satılan bal örneklerinde ise  $1.36 \pm 1.30$  mg/kg olarak belirlenmiştir [43]. Wang ve diğ. (2010) tarafından yapılan çalışmada ise, gelişmekte olan ülkelerdeki bal örneklerindeki toplam HCH konsantrasyonlarını  $4.00 \pm 2.57$  ng/g; gelişmiş ülkelerdeki bal örneklerinde ise  $1.51 \pm 1.17$  ng/g olarak bildirmişlerdir [44]. Son olarak Türkiye'de Kahramanmaraş'ta yapılan bir çalışmada, bal örneklerindeki toplam HCH konsantrasyonlarının  $0.71$ - $2.47$  ng/g arasında değiştiği belirtilmiştir [45].

### 3.3 Polen-Hava arasındaki OCP geçişleri

Literatürde bazı matematiksel modeller kullanarak kirleticilerin bitki/hava dağılım katsayılarının belirlendiği birçok çalışma mevcuttur [17]-[24]. Bu modeller, kirleticilerin ve bitkilerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden, meteorolojik parametrelerden ve saha özelliklerinden yararlanarak oluşturulmakta [46] ve bitki/hava arasındaki kirletici geçişleri belirlenebilmektedir. Bu nedenle, bitkinin bir parçası olan

polenlerde ortam havasındaki OCP konsantrasyon seviyelerini tahmin etmede kullanılabilir. Ayrıca polenler, toprak, bitki ve hava kirliliğinde biyoindikatör tür olarak sıklıkla kullanılmaktadır [7]. Bu çalışmada elde edilen polen/hava dağılım katsayısının hesabı Bölüm 2.4'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Örnekleme periyodu boyunca kentsel ve yarı-kentsel örnekleme noktalarındaki ölçülen ve modellenen dış ortam havasındaki OCP konsantrasyonları Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Dış ortam havasında ölçülen ve modellenen OCP konsantrasyonları.

Figure 3. OCP concentrations measured and modeled in ambient air.

Hem kentsel hem de yarı-kentsel örnekleme noktasında genellikle polen medyasından dış ortam havasına OCP'lerin buharlaştığı görülmektedir. Bu durum örnekleme periyodunun çoğunlukla yaz mevsimine denk gelmesi ile açıklanabilmektedir. Çünkü yaz mevsiminde artan dış ortam hava sıcaklıkları nedeniyle özellikle bu mevsimde buharlaşmanın çok fazla olması OCP'lerin polen medyasından buharlaşarak dış ortam havasına geçmesine neden olmaktadır. Zhao ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmada, bitki/hava arasındaki dağılım katsayısının  $K_{OA}$  parametresi ile ilişkili olduğu raporlanmıştır [47]. Bu çalışmada elde edilen yüksek  $R^2$  değerleri polen/hava arasındaki dağılım katsayısının da  $K_{OA}$  parametresi ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Böylelikle hem kentsel hem de yarı-kentsel örnekleme noktaları için oluşturulan modelin polen/hava arasındaki kirleticilerin dağılımlarında da kullanılabileceği belirlenmiştir. Sarı ve diğ. 2021(a) tarafından yapılan çalışmada, PCB türlerinin genellikle havadan polen ortamına buharlaştığı bu durumun PCB'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden (düşük çözünürlük ve reaktiviteden ve kısmen orta düzeyde buhar basıncı) kaynaklandığı belirtilmiştir [48]. Literatürde polen/hava arasındaki dağılımların belirlendiği başka bir çalışma bulunmadığından elde edilen sonuçlar yapılan başka çalışmalarla karşılaştırılamamıştır. Bu nedenle elde edilen sonuçlar, literatürde ağaç bileşenleri kullanılarak atmosferik PAH konsantrasyonlarının tahmin edildiği çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Örneğin, Sarı ve diğ. 2021(b) yılında yaptıkları çalışmada zeytin ağacı dalları kullanılarak dış ortam havasındaki PAH'ların belirlenebileceği raporlanmıştır.

Yapılan çalışmada ölçülen ve modellenen dış ortam havasındaki PAH'lar arasında düşük moleküler ağırlıklı türler için  $R^2$  değeri 0.86 orta moleküler ağırlıklı türler için ise  $R^2$  değerinin 0.76 olduğu bildirilmiştir [23]. Odabaşı ve diğ. (2016) tarafından çam ağacı kabuğu kullanılarak dış ortam havasındaki PAH'ların tahmin edildiği çalışmada ölçülen ve modellenen PAH'lar arasında  $R^2$  değerinin 0.92 olduğu bildirilmiştir [22]. Bu çalışmada hesaplanan  $R^2$  değerleri (0.76 ve 0.90) literatürde yapılan çeşitli ağaç örneklerinde yapılan çalışmalarla hesaplanan  $R^2$  değerleri ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

#### 4 Sonuçlar

Bu çalışmada, Bursa'da kentsel ve yarı-kentsel özellikteki bölgelerden organoklorlu pestisitlerin (OCP'lerin) hava ve polen örneklerindeki konsantrasyon dağılımları belirlenmiştir. Örnekleme medyalarının fugasite kapasiteleri yardımıyla polen/hava dağılım katsayısı ( $K_{PA}$ ) hesaplanıp OCP'lerin polen-hava ortamındaki geçişleri ortaya koyulmuştur. Hava örneklerinde en yüksek OCP konsantrasyonları yarı-kentsel bölgede ölçülürken, polen örneklerinde ise her iki örnekleme noktasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumun örnekleme noktalarının karakteristiklerinin farklılığından kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca hem kentsel hem de yarı-kentsel örnekleme noktası için genellikle polen medyasından dış ortam havasına OCP geçişlerinin olduğu belirlenmiştir.

#### 5 Conclusions

The concentration distributions of organochlorine pesticides (OCPs) in air and pollen samples from urban and semi-urban areas in Bursa were determined in this study. The pollen/air partition coefficient ( $K_{PA}$ ) was calculated with the fugacity capacities of the sampling media, and the transitions of OCPs in the pollen-air environment were revealed. While the highest OCP concentrations were measured in the air samples in the semi-urban area, similar results were obtained in the pollen samples at both sampling points. It was determined that this situation was caused by the differences in the characteristics of the sampling points. In addition, it has been determined that there are generally OCP transitions from pollen media to ambient air for both urban and semi-urban sampling points.

#### 6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen bu çalışmada Mehmet Ferhat Sari, laboratuvar çalışması, literatür taraması, yayının oluşturulması, sonuçların değerlendirilmesi ve makalenin yazılması ve kontrol edilmesi konularında; Fatma Esen, fikrin oluşması, kullanılan malzemelerin temin edilmesi, sonuçların değerlendirilmesi, yazım denetimi, makalenin yazılması ve kontrol edilmesi konularında katkı sunmuşlardır.

#### 7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur". "Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır"

#### 8 Kaynaklar

[1] Alajmi R, Al-Shammari M, Abdel-Gaber R, Metwally D, El-Khadragy MF, Alrajeh A. "Effectiveness of naturally occurring aphid gossypii on tomato plants as a bio-indicator for heavy metals in Riyadh and Hafar Al-Batin, Saudi Arabia". *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(7), 4096-4101, 2021.

- [2] Wang X, Zhou D. "Spatial agglomeration and driving factors of environmental pollution: A spatial analysis". *Journal of Cleaner Production*, 279, 1-10, 2021.
- [3] Stefănuț S, Öllerer K, Ion MC, Florescu LI, Constantin M, Banciu C, Onete M, Manu M, Vicol I, Moldoveanu MM, Maican S, Cobzaru I, Nicoară RG, Mogîldea ED, Purice DM, Nicolae CD, Catană RD, Teodosiu G, Dumitrache CA, Maria GM, Moroşanu AM, Paica IC, Bîrsan CC, Tamas G, Vladimirescu M, Manole A. "Country-scale complementary passive and active biomonitoring of airborne trace elements for environmental risk assessment". *Ecological Indicators*, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107357>.
- [4] Al-Alam J, Fajloun Z, Chbani A. "Millet, M. The use of conifer needles as biomonitor candidates for the study of temporal air pollution variation in the Strasbourg Region". *Chemosphere*, 168, 1411-1421, 2017.
- [5] Polechońska L, Klink, A. "Validation of hydrocharis morsus-ranae as a possible bioindicator of trace element pollution in freshwaters using ceratophyllum demersum as a reference species". *Environmental Pollution*, 269, 1-11, 2021.
- [6] Celis-Hernández O, Ávila E, Ward RD, Rodríguez-Santiago MA, Aguirre-Téllez JA. "Microplastic distribution in urban vs pristine mangroves: using marine sponges as bioindicators of environmental pollution". *Environmental Pollution*, 284, 1-7, 2021.
- [7] Al Naggar YA, Naiem EA, Seif AI, Mona MH. "Honey bees and their products as bio-indicator of environmental pollution with heavy metals". *Mellifera*, 20, 10-20, 2013.
- [8] Ares, AM, Valverde S, Bernal JL, Nozal MJ, Bernal J. "Extraction and determination of bioactive compounds from bee pollen". *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 147, 110-124, 2018.
- [9] Human H, Nicolson SW. "Nutritional content of fresh, bee-collected and stored pollen of aloe greatheadii var. davyana (asphodelaceae)". *Phytochemistry*, 67(14), 1486-1492, 2006.
- [10] Li G, Zhang X, Liu T, Fan H, Liu H, Li S, Wang D, Ding L. "Dynamic microwave-assisted extraction combined with liquid phase microextraction based on the solidification of a floating drop for the analysis of organochlorine pesticides in grains followed by GC". *Food Science and Human Wellness*, 10(3), 375-382, 2021.
- [11] Tyagi H, Chawla H, Bhandari H, Garg S. "Recent-enhancements in visible-light photocatalytic degradation of organochlorines pesticides: A Review". *Materials Today: Proceedings*, 49(8), 3289-3305, 2021.
- [12] Oyinloye JA, Oyekunle, JAO, Ogunfowokan AO, Msagati T, Adekunle AS, Nety SS. "Human health risk assessments of organochlorine pesticides in some food crops from esake farm settlement, Osun State, Nigeria". *Heliyon*, 7(7), 1-8, 2021.
- [13] Yang X, Jiang X, Yu G, Yao F, Bian Y, Wang F. "Leaf-Air transfer of organochlorine pesticides from three selected vegetables". *Environmental Pollution*, 148(2), 555-561, 2007.
- [14] Kömp P, Mclachlan MS. "Influence of temperature on the plant/air partitioning of semivolatile organic compounds". *Environmental Science and Technology*, 31(3), 886-890, 1997.
- [15] Kaur M, Nagpal AK. "Effect of vehicular traffic on pollen size and viability of apocynaceae plant species". *Tropical Plant Research*, 4(2), 235-241, 2017.

- [16] Iannotti O, Mincigrucchi G, Bricchi E, Frenguelli G. "Pollen viability as a bio-indicator of air quality". *Aerobiologia*, 16, 361-365, 2000.
- [17] Barber JL, Thomas GO, Kerstiens G, Jones KC. "Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of air-vegetation exchange and within-plant processing of POPs". *Environmental Pollution*, 128(1-2), 99-138, 2004.
- [18] Kim SJ, Lee H, Kwon, JH. "Measurement of partition coefficients for selected polycyclic aromatic hydrocarbons between isolated plant cuticles and water". *Science and the Total Environment*, 494-495, 113-118, 2014.
- [19] Müller JF, Hawker DW, Connel DW. "Calculation of bioconcentration factors of persistent hydrophobic compounds in the air/vegetation system". *Chemosphere*, 29(4), 623-640, 1994.
- [20] McLachlan MS. "Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants". *Environmental Science and Technology*, 33(11), 1799-1804, 1999.
- [21] Steyaert NLL, Hauck M, Van Hulle SWH, Jan Hendriks A. "Modelling bioaccumulation of Semi-Volatile Organic Compounds (SOCs) from Air in plants based on allometric principles". *Chemosphere*, 77(6), 727-732, 2009.
- [22] Odabasi M, Dumanoglu Y, Ozgunerge Falay E, Tuna G, Altioik H, Kara M, Bayram A, Tolunay D, Elbir T. "Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components". *Chemosphere*, 160, 114-125, 2016.
- [23] Sari MF, Esen F, Tasdemir Y. "Characterization, source apportionment, air/plant partitioning and cancer risk assessment of atmospheric PAHs measured with tree components and passive air sampler". *Environmental Research*, 194, 1-11, 2021.
- [24] Trapp S, Matthies M. "Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation". *Environmental Science and Technology*, 29(9), 2333-2338, 1995.
- [25] Sari MF, Esen F, Cordova Del Aguila DA, Kurt Karakus PB. "Passive sampler derived polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor and outdoor air in Bursa, Turkey: levels and an assessment of human exposure via inhalation". *Atmospheric Pollution Research*, 11(6), 71-80, 2020.
- [26] Sari MF, Gurkan Ayyildiz E, Esen F. "Determination of polychlorinated biphenyls in honeybee, pollen, and honey samples from urban and semi-urban areas in Turkey". *Environmental Science and Pollution Research*, 27(4), 4414-4422, 2020.
- [27] Esen F, Tasdemir Y, Vardar N. "Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey". *Atmospheric Research*, 88(3-4), 243-255, 2008.
- [28] Mackay D. 2001. *Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach*. 2<sup>nd</sup> ed. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, CRC Press, 2001.
- [29] Thakur M, Nanda V. "Composition and functionality of bee pollen: A Review". *Trends in Food Science & Technology*, 98, 82-106, 2020.
- [30] Herkert NJ, Martinez A, Hornbuckle KC. "A model using local weather data to determine the effective sampling volume for PCB congeners collected on passive air samplers". *Environmental Science and Technology*, 50, 6690-6697, 2016.
- [31] Qu C, Xing X, Albanese S, Doherty A, Huang H, Lima A, Qi S, De Vivo B. "Spatial and seasonal variations of atmospheric organochlorine pesticides along the plain-mountain transect in central China: regional source vs. long-range transport and air-soil exchange". *Atmospheric Environment*, 122, 31-40, 2015.
- [32] Batterman SA, Chernyak SM, Gounden Y, Matoane M, Naidoo RN. "Organochlorine pesticides in ambient air in Durban, South Africa". *Science and the Total Environment*, 397(1-3), 119-130, 2008.
- [33] Cindoruk SS. "Atmospheric organochlorine pesticide (OCP) levels in a metropolitan city in Turkey". *Chemosphere*, 82(1), 78-87, 2011.
- [34] Esen F. "Development of a passive sampling device using polyurethane foam (PUF) to measure polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) near landfills". *Environmental Forensics*, 14(1), 1-8, 2013.
- [35] Gevao B, Porcelli M, Rajagopalan S, Krishnan D, Martinez-Guijarro K, Alshemmari H, Bahloul M, Zafar J. "Spatial and temporal variations in the atmospheric concentrations of "Stockholm Convention" Organochlorine Pesticides in Kuwait". *Science and the Total Environment*, 622-623, 1621-1629, 2018.
- [36] Syed JH, Malik RN, Liu D, Xu Y, Wang Y, Li J, Zhang G, Jones KC. "Organochlorine pesticides in air and soil and estimated air-soil exchange in Punjab, Pakistan". *Science and the Total Environment*, 444, 491-497, 2013.
- [37] Vijgen J, De Borst B, Weber R, Stobiecki T, Forter M. "HCH and lindane contaminated sites: European and global need for a permanent solution for a long-time neglected issue". *Environmental Pollution*, 248, 696-705, 2019.
- [38] Sun Y, Liang Z, Xiang X, Lan J, Zhang Q, Yuan D. "Simulation of the transfer and fate of  $\gamma$ -hch in epikarst system". *Chemosphere*, 148, 255-262, 2016.
- [39] Calatayud-Vernich P, Calatayud F, Simó E, Picó Y. "Pesticide residues in honey bees, pollen and beeswax: assessing beehive exposure". *Environmental Pollution*, 241, 106-114, 2018.
- [40] Kasiotis, KM, Anagnostopoulos C, Anastasiadou P, Machera K. "Pesticide residues in honeybees, honey and bee pollen by LC-MS/MS screening: reported death incidents in honeybees". *Science and the Total Environment*, 485-486, 633-642, 2014.
- [41] Kuan AC, DeGrandi-Hoffman G, Curry RJ, Garber KV, Kanarek AR, Snyder MN, Wolfe KL, Purucker ST. "Sensitivity analyses for simulating pesticide impacts on honey bee colonies". *Ecological Modelling*, 376, 15-27, 2018.
- [42] Villalba A, Maggi M, Ondarza PM, Szawarski N, Miglioranza KSB. "Influence of land use on chlorpyrifos and persistent organic pollutant levels in honey bees, bee bread and honey: Beehive exposure assessment". *Science and the Total Environment*, 713, 1-11, 2020.
- [43] Blasco C, Lino CM, Picó Y, Pena A, Font G, Silveira MIN. "Determination of organochlorine pesticide residues in honey from the central zone of Portugal and the Valencian community of Spain". *Journal of Chromatography A*, 1049(1-2), 155-160, 2004.
- [44] Wang J, Kliks MM, Jun S, Li QX. "Residues of organochlorine pesticides in honeys from different geographic regions". *Food Research International*, 43(9), 2329-2334, 2010.
- [45] Erdoğan Ö. "Levels of selected pesticides in honeysamples from Kahramanmaraş, Turkey". *Food Control*, 18(7), 866-871, 2007.

- [46] Karnchanasest B, Satayavibul A. "orange jasmine leaves as an indicator of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. Songklanakarin". *Journal of Science and Technology*, 27, 877-888, 2005.
- [47] Zhao Y, Yang L, Wang Q. "Modeling Persistent Organic Pollutant (POP) partitioning between tree bark and air and its application to spatial monitoring of atmospheric POPs in Mainland China". *Environmental Science and Technology*, 42, 6046-6051, 2008.
- [48] Sari MF, Esen F, Tasdemir Y. "Levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) in honeybees and bee products and their evaluation with ambient air concentrations". *Atmospheric Environment*, 244, 1-9, 2021.