



Süzme ve petekli balların pestisit, naftalin ve antibiyotik kalıntıları bakımından karşılaştırılması

Comparison of liquid and comb honeys for pesticide, naphthalene and antibiotic residues

Erkan ÇAKAR¹, Fehmi GÜREL²

¹İbradı İlçe Tarım ve Orman Müdürlüğü, İbradı, Antalya

²Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Antalya

Sorumlu yazar (Corresponding author): F. Gürel, e-posta (e-mail): fgurel@akdeniz.edu.tr

Yazar(lar) e-posta (Author e-mail): erkancakar@live.fr

MAKALE BİLGİSİ

Alınış tarihi 16 Temmuz 2019
Düzeltilme tarihi 20 Ağustos 2019
Kabul tarihi 20 Ağustos 2019

Anahtar Kelimeler:

Bal
Kalıntı
Antibiyotik
Naftalin
Pestisit

ÖZ

Bu çalışmada bal örnekleri içerisindeki pestisit, naftalin ve antibiyotik kalıntılarını belirlemek ve süzme ve petekli bal örneklerini kalıntı içeriği bakımından karşılaştırmak amaçlanmıştır. Antalya ili Akseki ve İbradı ilçelerinde arı yetiştiricilerinden alınan toplam 60 adet bal örneğinde 330 adet pestisit bileşeni, 25 adet antibiyotik bileşeni ve naftalin kalıntı analizi sıvı kromatografi tandem kütle spektrometre (LC-MS/MS) ve gaz kromatografi kütle spektrometre (GC-MS) cihazları kullanılarak yapılmıştır. Her bir arıcdan bir adedi eski bir adedi yeni olmak üzere toplam 30 dolu çerçeve petekli bal alınmış ve her çerçeve petekli bal ikiye ayrılarak yarısı süzülüş, yarısı da petekli olarak etiketlenmiş ve analiz edilmiştir. Analiz sonucunda, incelenen 330 adet pestisit ve 25 adet antibiyotik bileşeni kalıntısı hiçbir örnekte bulunmamıştır. Yalnız üç adet petekli bal örneğinde 3.0, 3.9 ve 8.9 µg kg⁻¹ düzeyinde naftalin kalıntısı tespit edilmiştir. Ancak bu üç örnekte de naftalin kalıntı düzeyi, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde naftalin için belirtilen 10 µg kg⁻¹ düzeyinin altındadır. Naftalin içeren üç çerçeve petekli balın yarısından alınan süzme bal örneklerinde, naftalin kalıntısına rastlanmaması petekli balların süzme ballara göre naftalin kalıntısı bakımından daha fazla risk taşıdığını göstermektedir. Sonuç olarak, ülkemiz ballarındaki kalıntı sorununun çözümüne arıcıların eğitimi, hızlı ve ucuz kalıntı analiz ve izleme tekniklerinin geliştirilmesi gibi bazı uygulamaların önemli katkı sağladığı anlaşılmaktadır.

ARTICLE INFO

Received 16 July 2019
Received in revised form 20 August 2019
Accepted 20 August 2019

Keywords:

Honey
Residue
Antibiotic
Naphthalene
Pesticide

ABSTRACT

This study was aimed to determine pesticide, naphthalene and antibiotic residues in honey and to compare these residues in liquid and comb honeys. A total of 60 honey samples were collected by beekeepers in Antalya (Akseki-Ibradı) and analyzed for 330 pesticide compounds, 25 antibiotic compounds and naphthalene residues using liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). Two full frames of comb honey (old, dark and fresh, white) were obtained by same beekeepers directly from the colony. Each full frame of comb honey was divided into two portions to compare residue content between comb honeys and liquid honeys. The first portion of honeycomb was extracted and the second one retained original form. Residues of 330 pesticide compounds, and 25 antibiotic compounds were not detected in the analyzed honey samples. Only three comb honey samples were contaminated with naphthalene at 3.0 µg kg⁻¹, 3.9 µg kg⁻¹, and 8.9 µg kg⁻¹. However, these naphthalene residues detected were below the maximum residue limit (10 µg kg⁻¹) prescribed in the Turkish Honey Codex. The absence of naphthalene residues in the liquid honey samples derived from these three contaminated comb honey samples shows that comb honeys carry a higher risk of naphthalene residue than the liquid honeys. In conclusion, some practices such as the training of beekeepers, development of relatively quick and inexpensive residue analyze techniques and strict residue monitoring systems have been effective to prevent residues in Turkish honeys.

1. Giriş

Tarımsal üretimde verimi artırmak amacıyla özellikle son çeyrek yüzyılda geliştirilen teknik ve uygulamalar hem bitkisel üretimde hem de bal arısı yetiştiriciliğinde kimyasal madde kullanımını artırmıştır. Bu nedenle, günümüzde bal arıları daha yoğun bir şekilde kimyasal maddelerin olumsuz etkilerine maruz kalmaktadır. Bal arısı kolonileri çok sayıda iç ve dış parazitler, protozoa, virüs, bakteri gibi hastalık yapan organizmalar (patojenler) tarafından etkilenmekte ve bu patojenlerle mücadele edilmediği zaman, bal ve diğer arı ürünleri üretiminde büyük kayıplar yaşanmaktadır. Bu nedenle hem dünyada hem de ülkemizde bal arısı hastalık ve zararlılarıyla mücadele amacıyla kimyasal ilaçlar yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ancak kimyasal ilaçların kullanılmasıyla bir taraftan kullanılan ilaçlara karşı direnç gelişmiş ve ilaçların etkinliği azalmış diğer taraftan bal ve arı ürünlerinde oluşan ilaç kalıntıları insan sağlığı açısından büyük sorun yaratmıştır. Türkiye’de ruhsatlı ilaçların yanı sıra ruhsatsız çok sayıda ilaç kontrolsüz bir şekilde kullanılmaktadır. Hastalıklara karşı mücadelede ruhsatlı ilaçların kullanılmasında bile çok uzun süreli uygulama, doz aşımı, nektar akımı döneminde uygulama gibi işlemler sonucunda insanların tüketimine sunulan balda istenmeyen bulaşmalar olmaktadır. Ayrıca ihbarı mecbur ve en tehlikeli bakteriyel hastalıklardan birisi olan Amerikan Yavru Çürüklüğü Hastalığı ile mücadele sırasında bazı arıcılar yasak olmasına rağmen antibiyotik kullanmakta, kullanılan bu antibiyotikler balda ve petekte kalıntı bırakmakta ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle son yıllarda uluslararası bal ticaretinde en çok dikkat edilen ve incelenen özelliklerden birisi de balda antibiyotik kalıntısıdır. Antibiyotik kullanımının kesinlikle yasak olması ve bu konuda cezaı yaptırımlar olmasına karşın, zaman zaman ballarda antibiyotik kalıntısı çıkmaktadır ([Derebaşı ve ark. 2014](#); [Savgülü 2017](#)).

Balda kalıntının diğer bir kaynağı da boş petekleri korumak için kullanılan naftalindir. Sonbaharda petekli ballar süzildükten sonra uygun olmayan koşullarda muhafaza edilen kabartılmış boş peteklere mum güvesi önemli zararlar vermektedir. Boş petekleri korumak için naftalin uygulaması geçmiş yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Naftalin çok tehlikeli kanserojen bir maddedir ve bal mumu tarafından emilip uzun süre muhafaza edilmektedir. Boş petekler yeniden koloniye verildiğinde içerdikleri naftalin bala geçmektedir. Ayrıca eritilen eski peteklerdeki naftalin kalıntıları da yeni muma ve temel peteklere geçmektedir. Bu nedenlerle arıcılıkta naftalin kullanımı yasaklanmıştır. Kabartılmış petekleri mum güvesinden korumak için petekleri soğuk hava depolarında muhafaza etmek gibi zararsız yöntemler bulunmasına rağmen zaman zaman az da olsa naftalin kalıntılı ballara rastlanmaktadır ([Tutkun ve İnci 1992](#); [Gürel 2012](#)). Ülkemiz bal tüketicileri için ilave bir risk de Türkiye’ye özgü olarak petekli bal tüketiminin diğer ülkelere oranla oldukça yaygın olmasıdır. Petekli bal satışı bazı ülkelerde yasaklanmıştır ve birçok ülkede de yaygın olarak süzme bal tüketilmektedir. Türkiye bal mumu üretim miktarı yıllara göre (2005-2017) değişimle birlikte 4000-4500 ton arasındadır. Son 10 yıl içinde bal üretiminde yaklaşık %25 artış sağlanmıştır ([Anonim 2018](#)). Petekli bal üretiminin ve arılı kovan sayısının da sürekli arttığı düşünüldüğünde bal mumuna olan talep de sürekli artmaktadır. Bu nedenle Türkiye büyük miktarda bal mumu ithal etmektedir. Sanayi ürünü olarak ithalatı yapılan ve kontrol edilmeyen balmumlarında bazı kalıntılar ve hastalık etmenleri de bulunabilmektedir.

Kültür bitkileri yetiştiriciliğinde hastalık ve zararlılara karşı kullanılan kimyasallar dolaylı olarak bal arısı kolonilerini etkilemektedir. Tarımsal mücadele amacıyla kimyasal ilaç kullanımının; insana, doğal çevreye ve gıda güvenliğine olası olumsuz etkilerini en aza indirecek şekilde kontrollü, uygun dozlarda ve bitkinin fenolojisine uygun şekilde yapılması gerekmektedir. Ülkemiz bal arısı yetiştiriciliğinde, sıklıkla tarım ilaçlarının olumsuz etkileri yaşanmakta ve zaman zaman kimyasal ilaçlamalardan kaynaklı çok miktarda arı ölümleri görülmektedir. Ayrıca bu kimyasallar bal arılarının besin kaynakları olan nektar ve polene bulaşmakta ve kovana taşınarak arı ürünlerinde kalıntıya yol açmaktadır.

Son yıllarda, uluslararası bal ticaretinde de en önemli konuyu kalıntı içeren ballar oluşturmaktadır. En fazla bal ihracatı yapan ülke olan Çin’ in bal ihracatına da kalıntı içeriğinden dolayı sınırlamalar getirilmektedir. Bu nedenle son yıllarda bal arısı ürünlerinde kalıntı belirlenmesine yönelik araştırmalar artmıştır. Kalıntı analiz tekniklerindeki gelişmeler de daha güvenilir ve hızlı sonuçların elde edilmesini sağlamıştır. Türkiye’nin yıllık bal üretimi yüz bin ton’un üzerindedir. Türkiye’nin yıllık bal ihracatı yıllara göre, toplam bal üretiminin %1-5 arasında değişim göstermektedir ([Anonim 2018](#)). Dünyada koloni sayısı bakımından 2. sırada bulunan ülkemiz ihracatta çok gerilerde yer almaktadır. Antibiyotik, pestisit, naftalin kalıntıları geçmiş yıllardaki bal ihracatımızda önemli sorunlar yaratmıştır. Bu nedenle hem iç tüketim hem de dış satım için güncel analiz teknikleri ile balda kalıntı durumunun araştırılması ve kalıntı sorununun çözümüne katkı sağlayacak önlemlerin alınması gerekmektedir.

Ülkemizdeki ballarda kalıntı miktarının azaltılması için yoğun çaba sarf edilmektedir. Antibiyotik ve naftalin kullanımı yasaklanmıştır. Ülkemizde, Avrupa Birliği uyum yasaları çerçevesinde üreticilerin örgütlenmesi ve kayıt altına alınabilmesi amacıyla arı yetiştiricileri birlikleri ve merkez birliği kurulmuş, üretilen ürünlerin bütün süreçlerde denetlenebilmesi için de ABD ve Avrupa Birliği ülkelerine benzer şekilde hazırlanan bal tıbbi ve bal eylem planı uygulamaya konulmuştur ([Anonim 2012](#)). Bal tıbbi; temel petek, bal mumu ve balın tanımı ve içeriği, balın naftalin, antibiyotik, ticari glikoz ve nişasta içermeyeceği, bala hiçbir katkı maddesi katılmayacağı, balda bulunabilecek maksimum pestisit kalıntı miktarları ve baldaki veteriner ilaçları tolerans düzeyleri, balın ambalajlanması, etiketlenmesi, taşınması, depolanması ve tescil ve denetimine ilişkin hükümler açık olarak belirtilmiştir. Bütün bu gelişmelere karşı ülkemiz arıcılık sektörü, verimlilik ve uluslararası standartlarda üretim konusundaki sorunlarını henüz çözmemiştir. Son yıllarda yaygın bir şekilde görülen çeşitli yöntemlerle doğal yapısına müdahale edilmiş (tağış edilmiş) ballar ve kalıntı içeren bal üretimi hem iç piyasada hem de ihracatta önemli sorunlara yol açmaktadır. Ayrıca tüketiciler bütün ballara şüphe ile bakmakta ve bu yüzden balın saf, doğal imajı bozulmaktadır. İnsan sağlığının korunması amacıyla Türk Gıda Kodeksi’nde verilen limitlerin üzerinde bulunan veya izinsiz kullanılan veteriner ilaçları balda gıda güvenliğini tehlikeye atmaktadır. Yasal mevzuatın uygulanması büyük ölçüde mesleki örgütlenme ve mesleğin etik ilkelerinin çok iyi kavranması ile olacaktır. Etkin denetim sistemi ve bilimsel çalışmalar sorunun çözümüne katkı sağlayacaktır ([Gürel 2012, 2015](#)).

Bu çalışmada süzme ve petekli bal örneklerini pestisit, antibiyotik ve naftalin kalıntı içeriği bakımından karşılaştırmak amacıyla; Antalya ili Akseki ve İbradı ilçelerinde Arı Yetiştiricileri Birliği’ne kayıtlı en az 30 kovana sahip ticari

olarak bal üretimi yapan 15 arıcıdan bir adedi eski bir adedi yeni olmak üzere toplam 30 dolu çerçeve petekli bal alınmış ve her çerçeve petekli bal ikiye ayrılarak yarısı süzülüş, yarısı da petekli olarak etiketlenmiş ve analiz edilmiştir. Petek doğal yapısından dolayı pestisit, antibiyotik ve naftalin kalıntılarını emen ve depolayan bir üründür. Bu nedenle petekli ballarda kalıntı içeriğinin daha fazla olması beklenir. Benzer şekilde koyu renkli petekler kovanda daha uzun süre kaldığı için açık renkli (yeni) peteklere oranla daha fazla kalıntı riski taşımaktadır. Ancak yapılan kaynak taramasında süzme ve petekli balların pestisit, antibiyotik ve naftalin kalıntıları bakımından karşılaştırılması ve petekli ballarda da koyu (eski) ve açık renkli (yeni) petekli ballarda kalıntı miktarının durumu konusunda çalışmaya rastlanmamıştır. Sonuç olarak, çalışma ile bu konudaki bilimsel veri eksikliğinin giderilmesi ve tüketici bilincinin artırılmasına katkı sağlanması hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Çalışmada Akdeniz Bölgesi'nde bal üretiminin yoğun yapıldığı Akseki ve İbradı ilçelerine ait yaylalardan Ağustos (2017) – Eylül (2017) aylarında Arı Yetiştiricileri Birliği'ne kayıtlı en az 30 kovana sahip ticari olarak bal üretimi yapan yöre arıcılardan alınan ballar araştırma materyali olarak kullanılmıştır. Toplam 15 arıcının her birinden peteklerin yarısından fazlasının sırlanmış olmasına dikkat edilerek bir adedi koyu renkli (eski) ve bir adedi açık renkli (yeni) olmak üzere iki çerçeve petekli bal alınmıştır. Laboratuvara getirilen her bir çerçeve petekli bal ikiye ayrılarak yarısı süzülüş diğer yarısı ise petekli olarak 500 gramlık örnek kaplarına yerleştirilmiştir. Her arıcıya ait koyu renkli petekli bal, koyu renkli peteklerden süzülen süzme bal, açık renkli petekli bal ve açık renkli peteklerden süzülen süzme bal olmak üzere 4 farklı örnek olmak üzere toplam 60 bal örneği etiketlenerek kalıntı analiz laboratuvarına teslim edilene kadar oda koşullarında muhafaza edilmiştir. Bal örneklerinde pestisit, naftalin ve antibiyotik kalıntı analizleri Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi Laboratuvarlarında yapılmıştır. Merkez kamu ve özel sektöre bal analizleri konusunda hizmet vermekte ve merkezde rutin olarak kalıntı analizleri yapılmaktadır.

2.2. Metot

2.2.1. Bal örneklerinde pestisit analizi

Pestisit analizleri genel olarak örnek hazırlama aşaması, ekstraksiyon aşaması (pestisit kalıntılarının örnek yapısından ayrılarak toplanması aşaması), temizleme aşaması (clean-up; ekstrakt içerisinde kalan analiz sonuçlarını ve cihazı olumsuz etkileyen büyük moleküllü bileşiklerin uzaklaştırılması aşaması) ve analiz aşaması olmak üzere 4 aşamada gerçekleştirilmektedir. Pestisit analizlerinde en yaygın kullanıma sahip olan ekstraksiyon metodu "QuEChERS" (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) metodudur. Bu metot farklı yapıdaki yüksek sayıda pestisitleri farklı matrislerde analiz edilmelerine olanak sağlayan hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli ekstraksiyon metodu olarak tanımlanmıştır (Lehotay ve ark. 2007; Açar 2015). Pestisit analizlerinin yapılabilmesi için süzme ve petekli bal örnekleri ön hazırlık işlemleri yapıldıktan sonra LC-MS/MS cihazında (Modeli: Thermo Scientific Accela UHPLC- TSQ Quantum Access Max, Kolon: Hypersil GOLD RP C18 (1.9 µm), 50x2.1 mm)

QuEChERS yöntemi ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon solventi olarak asetonitril kullanılmış ve yapılan ekstraksiyonun kalitesi internal standart olarak diethatyl ethyl (DEE) kimyasalı kullanılarak kontrol altına alınmıştır. Analizi yapılan 330 adet pestisit bileşenlerinin isimleri Cizelge 1'de verilmiştir.

2.2.2. Bal örneklerinde antibiyotik analizi

Bal örneklerinde sülfonamid ve tetrasiklin grubu antibiyotik kalıntı miktarları örneklerin homojenize edilmesi ve örnek hazırlama işlemlerinin tamamlanmasından sonra LC-MS/MS cihazı (Modeli: UHPLC-MS/MS sistem : Thermo Access Max UHPLC – MS/MS Sytems (ESI ionization), Kolon: 50 mm uzunluğunda, 2.1 mm id, 1.9-µm particle size C18 UHPLC analitik kolon ve eşdeğeri) kullanılarak belirlenmiştir (Zai ve ark. 2013). Analizi yapılan sülfonamid ve tetrasiklin grubu antibiyotikler ve raporlama limitleri Cizelge 2'de verilmiştir.

2.2.3. Bal örneklerinde naftalin analizi

Bal numunelerinde naftalin kalıntısı GC-MSD cihazı (GC-MS Thermo Trace GC Ultra ISQ, Autosampler: Triplus Autoinjector Thermo Scientific HP-5MS capillary column (15 m × 0.25 mm × 0.25 µm) kullanılarak headspace yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Headspace yöntemi ile numunede naftalin kalıntı miktarının tespiti amacıyla, numunedeki naftalinin ısıtılması yoluyla uçucu hale gelmesi esasına dayanmaktadır (Açar 2015).

3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmada Sıvı Kromatografi Tandem Kütle Spektrometre (LC-MS/MS) cihazı kullanılarak 30 adet süzme bal ve 30 adet petekli bal örneği olmak üzere toplam 60 adet bal örneğinde toplam 330 adet pestisit bileşeninin ve 20 adet sülfonamid grubu ve 5 adet tetrasiklin grubu olmak üzere toplam 25 adet antibiyotik bileşeninin kalıntı analizi yapılmıştır (Cizelge 1 ve 2). Analizi yapılan bal örneklerinin hiç birinde 330 adet pestisit ve 25 adet antibiyotik bileşeninin kalıntılarında rastlanmamıştır. Balda tespit edilen pestisit kalıntıları genellikle varroa mücadelesinde kullanılan ilaçlardan kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar örnek alınan bölgedeki arıcıların varroa mücadelesinde gerekli özeni gösterdiklerini doğrulamaktadır. Varroa mücadelesinde erken ilkbaharda ve geç sonbaharda ruhsatlı ilaçların önerilen dozda kullanılması balda kalıntı riskini önlemede en öncelikli uygulamadır. Ülkemiz ballarındaki kalıntı tespitine yönelik geçmiş yıllarda yapılan bazı çalışmalarda ise incelenen bal örneklerinde varroa mücadelesinde kullanılan ilaçların etkin maddeleri tespiti edilmiştir. Selçukoğlu (1999) doktora tez çalışmasında Çukurova Bölgesi'nde toplanan 135 bal örneğinde amitraz ve fluvalinate kalıntılarını incelemiş ve hiçbir örnekte fluvalinate kalıntısına rastlamadığını ancak 25 örnekte amitraz kalıntısına rastladığını belirtmiştir. Gül (2008) tarafından yapılan doktora tez çalışmasında ise Türkiye genelinden 200 arıcıdan alınan 600 adet ve marketlerden toplanan 10 adet bal örneğinde yapılan pestisit kalıntı analizinde ise, Türkiye geneli amitraz kalıntı miktarı %4.7, coumaphos kalıntı miktarı ise %1.4 olarak tespit edilmiştir. Derebaşı ve ark. (2014) Karadeniz Bölgesi'ndeki 17 ilde bulunan arıcılardan toplanan 209 petekli bal örneğinde yaptıkları pestisit kalıntı analizinde ise amitraz ve flumethrin etken maddelerini sırasıyla; %21 ve %34.9 oranında ve 57.9 - 167.4 ppb ve 20.9 - 38.6 ppb aralığında saptamışlardır.

Çizelge 1. Analizi yapılan pestisit bileşenlerinin listesi.

Table 1. List of the investigated pesticide compounds.

2,4-D	carbofuran	dichlofluanid	fenvalerate	metsulfuron-methyl	pyrazophos
2,4-DDD	c.-3-hydroxy	d.benzophenone-4,4	fipronil	mevinphos	pyridaben
2,4-DDE	carbosulfan	dichlorvos	fluazifop-p-buthyl	molinate	pyridaphenthion
2,4-DDT	carboxin	diclofop-methyl	flucythrinate	monocrotophos	pyridate
2,4-dimethylaniline	chinomethionate	dicofol	fluidioxonil	monolinuron	pyrifenoxy
3,5-dichloroaniline	chlorbenside	dicrotophos	flufenoxuron	myclobutanil	pyrimethanil
4,4-DDD	chlorbromuron	dieldrin	flumioxazine	nitrofen	pyriproxyfen
4,4-DDE	chlordan-cis	diethofencarb	flurochloridone	nitrothal-isopropyl	quinalphos
4,4-DDT	chlordan-trans	difenoconazole	fluroxypyr	nonachlor	quintozene
abamectin	chlordecone	diflubenzuron	flusilazole	nuarimol	resmethrin
acephate	chlorfenapyr	dimethoate	flutriafol	omethoate	simazine
acetachlor	chlorfenson	dimethomorph	fluvalinate_tau	oxadiazon	spinosad-A
acetamidprid	chlorfenvinphos	diniconazole	folpet	oxadixyl	spinosad-D
acibenzolar-s-	chlorfluazuron	dinitramine	formothion	oxamyl	spiroxamine
aclonifen	chloridazon	dinobuton	forsthiazate	oxyfluorfen	sulfosulfuron
acrinathrin	chlormequat chloride	dinoseb	furathiocarb	paclobutrazole	T-2.4.5-
alachlor	chlorobenzilate	dinoseb acetate	HCH	parathion-ethyl	tebuconazole
aldicarb	chlorothalonil	dinoterb	HCH-alpha	parathion-methyl	tebufenozide
aldicarb-sulfone	chloroxuron	dioxathion	HCH-beta	penconazole	tebufenpyrad
aldicarb-sulfoxide	chlorpropham	diphenamid	HCH-delta	pencycuron	tecnazene
aldrin	chlorpyrifos	diphenylamine	HCH-gamma	pendimethalin	teflubenzuron
amitraz	chlorpyrifos methyl	disulfoton	heptachlor	pentachlorophenol	tefluthrin
amitrole	chlozolate	ditalimfos	h. endo-epoxide	permethrin-cis	terbufos
anilazine	cinidon-ethyl	dithianon	h. exo-epoxide	permethrin-trans	terbuthylazine
aramite	clod.-propargyl ester	diuron	heptenophos	phenmedipham	terbutryn
atrazine	clofentezine	dodemorph	hexaconazole	phenothrin	tetrachlorvinphos
azimsulfuron	cyazazine	endosulfan-alpha	hexaflumuron	phenthoate	tetradifon
azinphos-ethyl	cycloate	endosulfan-beta	hexythiazox	phenylphenol-2	tetramethrin
azinphos-methyl	cycloxydim	endosulfan-sulfate	imazalil	phorate	tetrasul
azoxystrobin	cyfluthrin,alpha	endrin	imidacloprid	phosalone	thiabendazole
barban	cyfluthrin,beta	epoxyconazole	ioxynil	phosmet	thiacloprid
benalaxyl	cyfluthrin,teta	esfenvalerate	iprodiione	phosphamidon	thiamethoxam
bendiocarb	cyfluthrin,zeta	ethalfuralin	iprovalicarb	phoxim	thiazopyr
benfuracarb	cyhalofop-butyl	ethiofencarb	isoprotruron	picloram	thifensulfuron-
benomyl	cyhalothrin-lambda	e.-sulfone	kresoxim-methyl	picolinafen	thiodicarb
bentazone	cyhexatin	e.-sulfoxide	lenacil	piperonyl-butoxide	thiometon
bifenthrin	cymoxanil	ethion	linuron	pirimicarb	thiophanate-methyl
binapacryl	cypermethrin,alpha	ethirimol	lufenuron	pirimiphos-ethyl	tolclofos-methyl
bioallethrin	cypermethrin,beta	ethofumesate	malaaxon	pirimiphos-methyl	tolyfluanid
bitertanol	cypermethrin,teta	ethoprophos	malathion	prochloraz	triadimefon
boscalid	cypermethrin,zeta	etoxazole	mecarbam	procymidone	triadimenol
bromacil	cyproconazole	etridiazole	metabromuron	profenofos	triallate
bromophos-ethyl	cyprodinil	etrimfos	metalaxyl	prometryn	triasulfuron
bromopropylate	cyromazine	famoxadone	metalaxyl-m	propamocarb	triazophos
bromoxynil	daminozide	fenamiphos	metamitron	propanil	tribenuron methyl
bromuconazole	dazomet	fenarimol	methamidophos	propargite	trichlorfon
bupirimate	deltamethrin	fenazaquin	methidathion	propazine	tridemorph
buprofezin	demeton (o+s)	fenbuconazole	methiocarb	propham	trifloxystrobin
butocarboxim	demeton-s-methyl	fenchlorphos	m.-sulfone	propiconazole	triflumizole
butralin	demeton-s-methyl	fenhexamid	m.sulfoxide	propoxur	trifluralin
cadusafos	demeton-s-methyl-	fenithrothion	methomyl	propyzamide	triforine
captafol	desmedipham	fenoxycarb	methoxychlor	prosulfuron	tris
captan	dialifos	fenpropathrin	metolachlor	prothiophos	vamidothion
carbaryl	diallate	fenpropimorph	metoxuron	pymetrozine	vinclozolin
carbendazim	diazinon	fenthion	metribuzin	pyraflufen-ethyl	zoxamide

Çizelge 2. Analizi yapılan antibiyotikler ve raporlama limitleri.**Table 2.** List of the investigated antibiotic compounds.

Antibiyotik	Raporlama Limiti (mg kg ⁻¹)	Antibiyotik	Raporlama Limiti (mg kg ⁻¹)
Sulfonamid grubu		Tetrasiklin grubu	
sulfanilamide	0.010	methacycline	0.010
sulfacetamide	0.010	doxycycline	0.010
sulfacetamide	0.010	tetracycline	0.010
sulfapyridine	0.010	oxytetracycline	0.010
sulfadiazine	0.010	chlortetracycline	0.010
sulfamethoxazole	0.010		
sulfathiazole	0.010		
sulfomerazine	0.010		
sulfisoxazole	0.010		
sulfamethizole	0.010		
sulfabenzamide	0.010		
sulfamethazine	0.010		
sulfamonomethioxine	0.010		

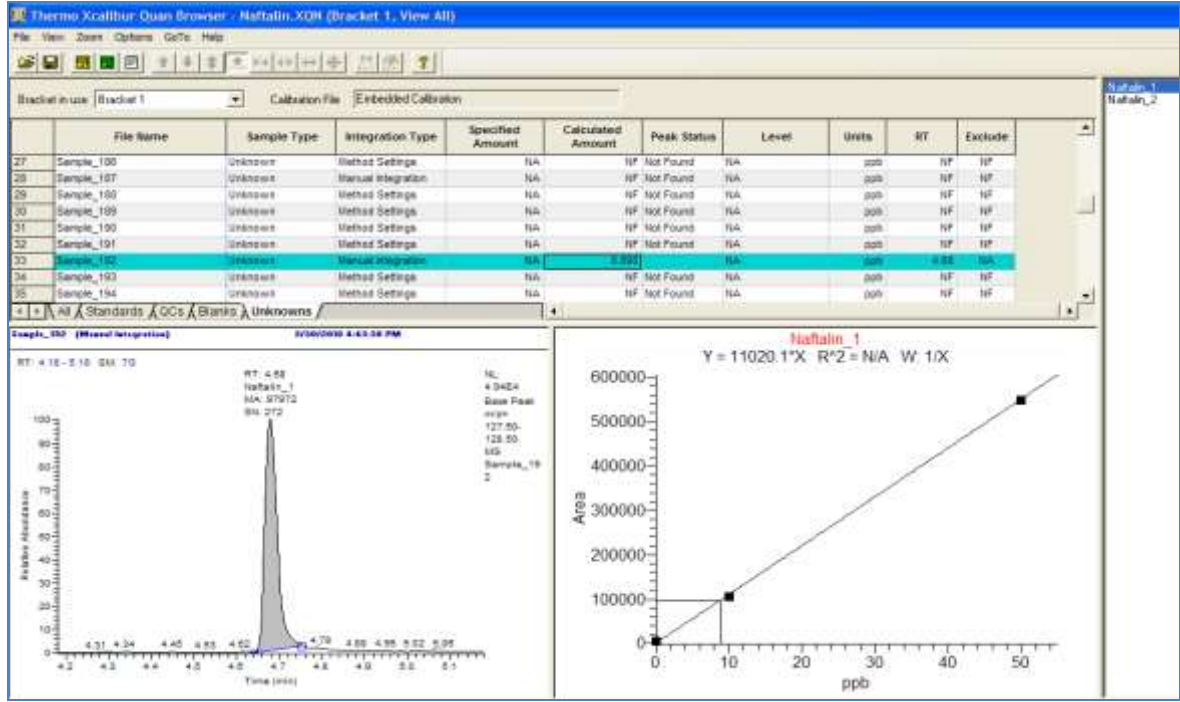
Bal arılarında yavru çürüklüğü hastalıklarına karşı kullanılan antibiyotikler de önemli bir kalıntı kaynağıdır. Avrupa Birliği antibiyotikle tedaviye izin vermemektedir. Antibiyotiklerin kullanımına izin verilmediği için maksimum kalıntı limitleri (MRL) de belirtilmemiştir. Ülkemiz ballarında yapılan çalışmalarda antibiyotik kalıntısına rastlanmıştır ve özellikle bal ihracatında bu durum önemli bir sorun yaratmıştır. Bu nedenle ülkemizde de antibiyotik kullanımı yasaklanmıştır. [Uludağ \(2008\)](#) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında Ege Bölgesinden toplanan 103 bal örneğinin %23'ünde sulfonamid grubu antibiyotik kalıntısı tespit edilmiş; pozitif örneklerin %68'inin sulfametazin, %12'sinin sulfamerazin, ve %20'sinin de sulfametoksazol ile bulaşık olduğu belirlenmiştir. [Gül \(2008\)](#) tarafından yapılan doktora tez çalışmasında ise Türkiye genelinden 200 arıcıdan alınan 600 adet ve marketlerden toplanan 10 adet bal örneğinde yapılan antibiyotik analizlerinde %29.5 oranında sulfonamid, %3.3 oranında tetrasiklin, %11.9 oranında streptomisin kalıntıları içerdiği belirlenmiştir. [Derebaşı ve ark. \(2014\)](#) Karadeniz Bölgesi'ndeki 17 ilde bulunan arıcılardan 2007 yılında topladıkları 209 petekli bal örneğinin 13 adedinde streptomisin 59 adedinde sulphonamid ve 7 adedinde de tetrasiklin tespit etmişler ve bu örneklerin hem uluslararası hem de ulusal bal kodeksine uygun olmadığını belirtmişlerdir. [Savgılı \(2017\)](#) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında ise Kırklareli ili civarında arıcılık yapan 57 üreticiden alınan petek örneklerinde yapılan analiz sonucunda herhangi bir antibiyotik kalıntısı bulunmamıştır. Benzer şekilde bu araştırmada da incelenen bal örneklerinin hiç birinde 20 adet sulfonamid grubu ve 5 adet tetrasiklin grubu olmak üzere toplam 25 adet antibiyotik bileşeninin kalıntısına rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmanın sonuçları da son yıllarda antibiyotik kullanımının engellenmesinde önemli kazanımlar sağlandığını göstermektedir.

Mum güvesi (*Galleria mellonella* L.) bir sonraki yıl kullanılmak üzere saklanan peteklerde önemli hasarlara neden olan bir zararlıdır. Petekleri mum güvesinden korumak amacıyla kullanılan naftalinin zararlı etkilerinin ortaya çıkması sonucunda birçok ülkede naftalin kullanımını yasaklanmıştır. Avrupa Birliği'nde 2005 yılından itibaren naftalin için izin verilen maksimum kalıntı limiti 10 µg kg⁻¹ (ppb) olarak belirlenmiştir. Bu limit aynı düzeyde (10 ppb olarak) Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde de yer almaktadır ([Anonim 2012](#)). Türk ballarının naftalin içeriği ile ilgili araştırmalara 2000'li yıllarda başlanmıştır. [Beyoğlu ve Omurtag \(2007\)](#) analiz edilen

100 adet bal örneğinin bir tanesinde 1.13 µg kg⁻¹ düzeyinde naftalin kalıntısı tespit etmişlerdir. [Karacaoğlu ve ark. \(2012\)](#) tarafından yapılan çalışmada ise naftalin uygulaması yapılan temel peteklerin 60 gün havalandırması ile kalıntı miktarının önemli düzeyde (P<0.05) azaldığı belirlenmiştir. [Sireli \(2013\)](#) tarafından yürütülen bir çalışmada ise Türkiye'nin farklı iklim ve coğrafik bölgelerinde üretilen ve Ankara'da tüketime sunulan 120 adet ticari süzme bal örneği naftalin kalıntısı bakımından incelenmiş ve örneklerin %9.16'sının (120/11) naftalin kalıntısı yönünden pozitif olduğu saptanmıştır. Pozitif bal örneklerindeki naftalin kalıntı düzeyinin ise 1.1 ile 6.2 ppb arasında olduğu belirlenmiştir. [Tosunoğlu \(2015\)](#) ise Bursa ilinde satışa sunulmuş olan 45 adet bal örneğinde naftalin analizi yapıp ve analiz sonucunda çalışılan hiçbir örnekte tespit limiti olan 2 µg kg⁻¹ değerinin üzerinde naftalin kalıntısına rastlanmamıştır. [Gölge ve ark. \(2017\)](#) Adana, Osmaniye ve Mersin illerindeki market ve bal üreticilerinden 2015 ve 2016 yıllarında tedarik edilen toplam 90 adet süzme balda naftalin analizleri yapmışlar ve örneklerin sadece bir tanesinde naftalin tespit etmişlerdir. Bu çalışmada da GC-MS cihazı kullanılarak 30 adet süzme bal ve 30 adet petekli bal örneği olmak üzere toplam 60 adet bal örneğinde naftalin kalıntı analizi yapılmıştır. Analiz edilen toplam 60 adet örneğin 3 adedinde Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde naftalin için belirtilen 10 µg kg⁻¹ düzeyinin altında 3.0 µg kg⁻¹, 3.9 µg kg⁻¹ ve 8.9 µg kg⁻¹ düzeyinde naftalin kalıntısı tespit edilmiştir ([Sekil 1](#)). Naftalin konusunda bu çalışmanın ve son yıllarda yapılan araştırmaların sonuçları, geçmiş yıllarda ülkemiz ballarında önemli bir sorun olan naftalin kalıntısı probleminin giderek azaldığını göstermektedir.

4. Sonuç

Sınırlı bir bölgede ve örnek sayısında yapılan bu çalışma sonuçlarına bağlı olarak ülke balları ile ilgili genel bir değerlendirmede bulunmak doğru olmayacaktır. Bununla birlikte en az 30 kovana sahip, ticari olarak arıcılık yapan arıcılardan alınan 60 bal örneğinin hiç birinde incelenen pestisit ve antibiyotik bileşenlerinin kalıntısının bulunmaması ve yalnız üç adet örnekte de Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde naftalin için belirtilen 10 µg kg⁻¹ düzeyinin altında naftalin tespit edilmesi ülkemiz ballarındaki kalıntı sorununun çözümünde arıcıların eğitimi, hızlı kalıntı analiz ve izleme tekniklerinin geliştirilmesi gibi bazı uygulamaların önemli katkı sağladığını göstermektedir. Analiz edilen bal örneklerinde pestisit ve



Şekil 1. 12-KP kodlu örneğe ait naftalin analizi kütle spektrumu kromatogram görüntüsü (Bu örnekte $8.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ konsantrasyonda naftalin kalıntısı tespit edilmiştir).

Figure 1. Chromatogram obtained by GC-MS for 12 KP honey sample that contains $8.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ of naphthalene.

antibiyotik bileşenlerinin kalıntısına rastlanmadığı için bu bileşenlerin süzme ve petekli bal örnekleri içerisindeki değişimi tespit edilememiştir. Yalnız üç petekli bal örneğinde Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde naftalin için belirtilen $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ düzeyinin altında $3.0 \mu\text{g kg}^{-1}$, $3.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve $8.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ düzeyinde naftalin kalıntısı tespit edilmiştir. Naftalin kalıntısı tespit edilen üç çerçeve petekli bal örneklerinden alınarak süzülen bal örneklerinde ise naftalin kalıntısına rastlanmamıştır. Bu durum, petekli balların süzme ballara göre naftalin kalıntısı bakımından daha fazla risk taşıdığını göstermektedir. Bazı ülkelerde hiç olmayan, bazı ülkelerde ise çok az miktarda olan petekli bal tüketimi ülkemizde oldukça yaygındır. Türkiye'nin önemli bir bal mumu ithalatçısı olması, bal arılarının peteği üretmek için fazla işgücü harcamaları ve bal tüketmeleri, bal mumunun değerli bir besin olmaması ve sindirilmeden atılması, ithal edilen veya kontrolsüz ülkeye giren bal mumlarının patojen taşıma riskinin yüksek olması, bal mumundan temel petek üretme sürecinde steril koşulların sağlanmaması ve insan sağlığını tehdit edecek bazı maddelerin katılma riski gibi birçok nedenle süzme balların tercih edilmesi gerekmektedir. Ayrıca bal mumu kimyasalları emen ve depolayan bir yapıdadır. Bu çalışmanın sonuçları da balmumunun diğer bir ifade ile peteğin naftalin gibi uçucu olan çok zararlı bir bileşiği emdiği ve kalıntı bıraktığını doğrulamaktadır. Tüketiciler petekli balın daha doğal olduğunu düşünürlerken aslında süzme ballara oranla daha fazla riskle karşı karşıya kalmaktadırlar. Bu nedenle ilgili kamu kurumları, arıcılık örgütleri ve bal sektörünün temsilcileri tüketicileri bu konuda doğru bilgilendirmeleri ve petekli bal tüketimi yerine süzme bal tüketimini teşvik etmeleri yararlı olacaktır.

Arı Yetiştiricileri Birlikleri tarafından arıcıların, hastalık ve zararlılarla mücadele konusundaki eğitimlerinin artırılarak sürdürülmesi, arı hastalık ve zararlılarına karşı yapılacak ilaçlamaların bal üretim dönemi dışında, ilkbahar ve sonbahar

mevsimlerinde yapılması, özellikle varroa'ya karşı ruhsatlı ilaçların aynı zaman diliminde aynı bölgede toplu olarak yapılmasının sağlanması, peteklerin korunmasına yönelik risk taşımayan ve kolay uygulanan yöntemlerin geliştirilmesi arı ürünlerinde kalıntının önlenmesine önemli katkı sağlayacaktır. Balda kalıntı analizlerinin her yerde yapılamaması ve pahalı olması bireysel olarak arıcıların ve tüketicilerin bu analizleri yaptırmalarını olanaklı kılmamaktadır. Bu konuda en önemli görev Arı Yetiştiricileri Birlikleri'ne, bal satışı yapan firmalara ve Tarım ve Orman Bakanlığı'na düşmektedir. Marketlerden veya üreticilerden rutin bir şekilde örnekler alınarak kalıntı analizleri yapılmalıdır. Arıcılardan alınan ballar üzerinde gerekli analiz ve denetimleri yaparak tüketime sunulmalıdır. Tarım ve Orman Bakanlığı, balda taşıdığı ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine uygun olmayan bal örneklerinin ait olduğu firmaları kamuoyuna açıklamaktadır. Benzer şekilde marketlerden veya üreticilerden alınan bal örneklerinde kalıntı analizleri de yapılarak ballarında kalıntı içeren firmalar açıklanmalıdır. Sonuç olarak hem halk sağlığı ve gıda güvenliği hem de arıcılık sektörünün geleceği için; arı ürünlerinin üretiminden tüketimine kadar geçen süreçteki tüm faaliyetlerin sektör içindeki her kesimin kabul edeceği ilke ve kurallara uygun olarak sürdürülmesi, arı ürünlerinde kalıntının önlenmesi konusunda üretici, tüketici ve satıcıların bilinçlendirilmesi, etkin ve yaygın denetimin sağlanması gerekmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma "Süzme ve petekli balların pestisit, naftalin ve antibiyotik kalıntıları bakımından karşılaştırılması" başlıklı Yüksek Lisans Tezi'nden özetlenmiştir ve Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2710 nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Açar ÖÇ (2015) Pestisit analizleri eğitim notu. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı, Ankara.
- Anonim (2012) Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, Tebliğ No: 2012/58, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Resmi Gazete, 27.07.2012 ve 28366 sayı.
- Anonim (2018) Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Hayvancılık Genel Müdürlüğü, <https://www.tarimorman.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/HAYGEM.pdf>. Erişim 24 Aralık 2018.
- Beyoğlu D, Omurtag GZ (2007) Occurrence of naphthalene in honey consumed in Turkey as determined by high pressure liquid chromatography. *Journal of Food Protection* 7: 7-15.
- Derebaşı E, Bulut G, Col M, Güney F, Yaşar N, Ertürk Ö (2014) Physicochemical and residue analysis of honey from black region of Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin* 23(1): 10-17.
- Gölge Ö, Hepsağ F, Kılınççeker O (2017) Determination of naphthalene levels of honey in eastern mediterranean region. *ADYÜTAYAM* 5(2):14-23.
- Gül A (2008) Türkiye’de üretilen bazı balların yapısal özelliklerinin gıda güvenliği bakımından araştırılması. Doktora Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Gürel F (2012) Arıcılık sektörü ve etik ilkeler. *TSE Standart Ekonomik ve Teknik Dergi* 601: 74-79.
- Gürel F (2015) Balda taklit ve tağşiş. *Arıcılık Araştırma Enstitüsü Arıcılık Araştırma Dergisi* 7(13): 2-4.
- Karacaoğlu M, Uçak Koç A, Çerçi A (2012) Assessment of naphthalene residues in beeswax foundations stored in windscreen cabinets. *Asian Journal of Animal Science* 6(1): 42-46.
- Lehotay S, Neil MO, Tully J, Valverde A, Contreras M, Mol, et al. (2007) Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: Collaborative study. *Journal of AOAC International* 90(2): 485-520.
- Saygılı M (2017) Kırklareli ilinde arıcılık faaliyeti yapan üreticilerden toplanan peteklerde antibiyotik ve pestisit kalıntısı aranması. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Selçukoğlu E (1999) Çukurova Bölgesi’nde toplanan bal örneklerinden amitraz ve fulvalinate kalıntılarının belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Şireli T (2013) Süzme ballarda GC-MS metodu ile naftalin kalıntısının incelenmesi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi Sonuç Raporu, BAP No: 12H3338002, Ankara.
- Tosunoğlu H (2015) Bursa ilinde satışa sunulmuş balların naftalin kalıntısı yönünden incelenmesi. *Uludağ Arıcılık Dergisi* 15(2): 41-46.
- Tutkun E, İnci A (1992) Bal arısı zararlıları hastalıkları ve tedavi yöntemleri. *Demircioğlu Matbaacılık*, Ankara.
- Uludağ R (2008) Ege bölgesinde tüketime sunulan ballarda sülfonamid kalıntılarının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.
- Zai IUM, Rehman K, Hussain A (2013) Detection and quantification of antibiotics residues in honey samples by chromatographic techniques. *Middle-East Journal of Scientific Research* 14(5): 683-687.