



**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



SÜZME BALLARDA GC-MS METODU İLE NAFTALİN KALINTISININ İNCELENMESİ

Hüseyin ÜLKER

GIDA HİJYENİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. U. Tansel ŞİRELİ

**ANKARA
2016**

**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜZME BALLARDA GC-MS METODU İLE NAFTALİN
KALINTISININ İNCELENMESİ**

Hüseyin ÜLKER

GIDA HİJYENİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. U. Tansel ŞİRELİ

**Bu tez, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü tarafından
12H3338002 proje numarası ile desteklenmiştir.**

**ANKARA
2016**

Ankara Üniversitesi

Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Doktora tezi olarak hazırlayıp sunduğum “Süzme Ballarda GC-MS Metodu ile Naftalin Kalıntısının İncelenmesi” başlıklı tez; bilimsel ahlak ve değerlere uygun olarak tarafımdan yazılmıştır. Tezimin fikir/hipotezi tümüyle tez danışmanım ve bana aittir. Tezde yer alan deneysel çalışma/araştırma tarafımdan yapılmış olup, tüm cümleler, yorumlar bana aittir.

Yukarıda belirtilen hususların doğruluğunu beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Hüseyin ÜLKER

Tarih: 30.06.2016

İmza:



Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Doktora Programı

çerçevesinde yürütölmüş olan bu çalışma, aşğıdaki jüri tarafından

Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

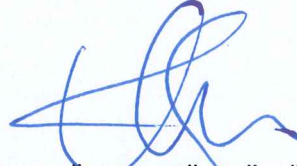
Tez Savunma Tarihi : 30.06.2016



Prof. Dr. Yakup Can SANCAK
Yüzüncü Yıl Üniv. Veteriner Faköltesi
Jüri Başkanı



Prof. Dr. U. Tansel ŞİRELİ
Ankara Üniv. Veteriner Faköltesi



Prof. Dr. Özlem KÜPLÜLÜ
Ankara Üniv. Veteriner Faköltesi



Prof. Dr. Ayhan FİLAZİ
Ankara Üniv. Veteriner Faköltesi



Doç. Dr. Yeliz YILDIRIM
Erciyes Üniv. Veteriner Faköltesi

Tez hakkında alınan jüri kararı, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimler Enstitüsü
Yönetim Kurulu tarafından onaylanmıştır.

Prof. Dr. K. Zafer KARAER
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

İÇİNDEKİLER

Etik Beyan	ii
Kabul ve Onay	iii
İçindekiler	iv
Önsöz	vi
Simge ve Kısaltmalar	vii
Şekiller	viii
Çizelgeler	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Bal	3
1.2. Balın Tanımı	5
1.3. Balın Bileşimi	6
1.3.1. Balın Su İçeriği (Nem)	7
1.3.2. Balın Karbonhidratları	7
1.3.3. Balın Proteinleri	8
1.3.4. Balın Organik Asitleri	8
1.3.5. Balın Enzimleri	9
1.3.6. Balın Vitamin ve Mineralleri	10
1.3.7. Balın Diğer Madde ve Bileşenleri	11
1.3.7.1. Balda Hidroksimetilfurfurol (HMF) Oluşumu	11
1.4. Balın Fiziksel, Duyusal (organoleptik) ve Kimyasal Özellikleri	12
1.4.1. Balın Rengi	12
1.4.2. Balın Kokusu	13
1.4.3. Balın Lezzet ve Aroması	13
1.4.4. Balın Viskozitesi	13
1.4.5. Balın Özgül Ağırlığı	14
1.4.6. Balın Kırılma İndisi	14
1.4.7. Balın Higroskopik Özelliği	14
1.4.8. Balın Polarizasyon Özelliği	15
1.4.9. Balın Kristalizasyonu	15
1.4.10. Balın Fermentasyonu	16
1.5. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine Göre Balın Bazı Ürün Özellikleri	17
1.6. Balda Bulunan Kalıntı ve Kontaminasyonlar ile Mikrobiyolojik Kirlilikler	18
1.6.1. Balda Bulunan Kalıntı ve Kontaminantlar	18
1.6.1.1. Ballarda Pestisit Kalıntıları	19
1.6.1.2. Ballarda Antibiyotik Kalıntıları	21
1.6.1.3. Ballarda Bulunabilen Naftalin Kalıntıları	23
1.6.1.4. Ballarda Bulunabilen Metaller	25
1.6.1.5. Ballarda Bulunabilen Diğer Kalıntılar	26
1.6.2. Ballarda Mikrobiyal Bulaşma	26
1.7. Balın İnsan Sağlığı Açısından Önemi ve Kullanım Alanları	27
1.8. Naftalinin Tanımı ve Genel Bilgiler	31
1.8.1. Naftalinin Tanımı	31
1.8.2. Naftalinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	31

1.8.3. Naftalinin Kullanım Alanları	31
1.8.4. Naftalin Metabolize Olması	32
1.8.5. Naftalinin Organizmada Eliminasyonu	33
1.8.6. Naftalinin Toksik Etkileri	33
1.8.7. Naftalinin Karsinojenik, Mutajenik ve Reprodüktif Etkileri	36
2. GEREÇ VE YÖNTEM	39
2.1. Gereç	39
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
2.1.2. Çözeltiler	39
2.1.3. Alet ve Malzemeler	40
2.2. Gaz Kromatografi Isı Programı ve Kütle Spektrometre Ayarları	42
2.3. Yöntem ve Örneklerin GC-MS’de Ölçülmesi	42
2.4. Yöntem Validasyonu	42
2.4.1. Özgüllük/Seçicilik (Selectivity/Specifity)	43
2.4.2. Doğrusallık (Linearity)	43
2.4.3. Tespit Limiti ve Ölçüm Limiti	43
2.4.4. Geri Kazanım (Recovery)	43
2.4.5. Doğruluk (Accuracy)	44
2.4.6. Tekrarlanabilirlik (Repeatability)	44
3. BULGULAR	45
4. TARTIŞMA	50
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	54
ÖZET	55
SUMMARY	56
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	70

ÖNSÖZ

Süzme ballarda naftalin kalıntılarının belirlenmesini amacıyla yapılan bu çalışmada, farklı firmalara ait 120 süzme bal örneği kullanıldı. Bu araştırmada yöntem olarak Türk Standartları Enstitüsü'nün TS 3036 Bal'da naftalin tayini metodu temel alınarak, GC-MS metodu ile analiz edildi.

Süzme ballarda GC-MS metodu ile naftalin kalıntısının araştırıldığı bu çalışmada destek, ilgi ve yardımlarını esirgemeyerek bana yön ve ilham veren Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Ufuk Tansel ŞİRELİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Uzun çalışma dönemimde bana her tür katkıyı sağlayarak tamamlayabilmemi sağlayan canım eşim Burcu Filiz ÜLKER'e ve sevgili kızlarım Asya ve Ezgi ÜLKER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışma süresince laboratuvarlardan azami faydayı sağlayabilmem için desteğini esirgemeyen tez izleme komitesi üyesi, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ufuk Tansel ŞİRELİ'ye ve çalışma konumu detaylandırmada bilgi ve tecrübesini esirgemeyen izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Ayhan FİLAZİ ve Prof. Dr. Özlem KÜPLÜLÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı ve destek olan Sayın Gülay YASAER ve Sayın Mustafa TOSUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü'ne 12H3338002 No'lu proje desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Hüseyin ÜLKER

ANKARA 2016

SİMGELER VE KISALTMALAR

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AOAC	Association of Official Agricultural Chemists
BPA	Bisfenol A
BPF	Bisfenol F
CAP	Kloramfenikol
CDC	Centers for Disease Control and Prevention (ABD Hastalık Kontrol ve Korunma Merkezi)
cps	centipoise
CODEX	Codex Alimentarius Commission (Kodeks Alimentarius Komisyonu)
CI	Kimyasal iyonizasyon
DDE	Dichlorodiphenyldichloroethylene
EC	European Community (Avrupa topluluğu)
EL	Elektron iyonizasyonu
EPA	Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
FDA	U.S. Food and Drug Administration (Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi)
GC-MS	Gas Chromatography- Mass Spectrometry (Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi)
g	Gram
HMF	Hidroksimetilfurfural
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)
IARC	International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı)
LD ₅₀	Lethal dose (Öldürücü doz) ₅₀
LOD	Limit of Detection (Ölçüm Limiti)
LOQ	Limit of Quantification (Tespit Limiti)
MeOH	Metanol (metil alkol)
MRL	Maximum Residue Limit (En Yüksek Kalıntı Limiti)
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
ml	Mililitre
µl	Mikrolitre
mg	Miligram
µg	Mikrogram
OK	Organik karbamat
PAH	Poliaromatik hidrokarbon
ppm	Parts per million (milyonda bir)
ppb	Parts per billion, (milyarda bir)
RSD	Relatif Standart Sapma
SPME	Solid Phase Extraction (Katı faz mikroekstraksiyon)
TGK	Türk Gıda Kodeksi
TS	Türk Standartları

ŞEKİLLER

Şekil 1.1.	Balın pestisit/ilaç ile doğrudan ve dolaylı kontaminasyonu.	19
Şekil 1.2.	Naftalinin kimyasal yapısı.	31
Şekil 2.1.	Gaz Kromatografisi (GC) Agilent Technologies 6890 N Network CC System.	41
Şekil 2.2.	Kütle Spektrometresi (MS) Agilent Technologies 5975 Mass Selective Detector.	41
Şekil 3.1.	GC-MS’de naftalin kalibrasyon eğrisi.	46
Şekil 3.2.	1 ppb naftalin standardının GC-MS kromatogramı.	47
Şekil 3.3.	Naftalin kalıntısı bulunmayan bal numunesinin GC-MS kromatogramı.	47
Şekil 3.4.	1,1 ppb naftalin kalıntısı tespit edilen 50 nolu bal numunesinin GC-MS kromatogramı.	48
Şekil 3.5.	6,2 ppb naftalin kalıntısı tespit edilen 37 nolu bal numunesinin GC-MS kromatogramı.	49

ÇİZELGELER

Çizelge 1.1. Türkiye’de 1991-2014 yılları arasında kovan sayısı ve bal üretimi.	3
Çizelge 1.2. Dünyada başlıca bal üreten ülkeler ve kovan sayıları.	4
Çizelge 1.3. Türkiye’nin 2000-2012 yılları arasındaki bal ihracatı ve geliri.	5
Çizelge 1.4. Balda bulunan bazı maddelerin oranları ve balın pH değeri.	6
Çizelge 1.5. Balın 100 gr bulunabilen bazı vitaminler.	10
Çizelge 1.6. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre ürün özellikleri.	17
Çizelge 1.7. AB ülkelerinde varroa kontrolünde kullanılan ilaçların yasal limitleri.	21
Çizelge 1.8. Balda bulunabilen bazı antibiyotikler.	21
Çizelge 1.9. Türkiye’de pestisit ve veteriner ilaçlarıyla ilgili MRL düzeyleri.	23
Çizelge 1.10. Bal ve arı ürünlerinin fonksiyonel ve biyolojik özellikleri.	30
Çizelge 2.1. 1 ppb naftalin katılan bal örneklerinin geri kazanımları.	44
Çizelge 3.1. Naftalin bulunan bal örneklerinin oransal dağılımı ve naftalin kalıntı düzeyleri (%).	45
Çizelge 3.2. Naftalin kalıntısı bulunan bal numuneleri, bunlara ait naftalin kalıntı miktarları ve balın kaynakları.	48

1. GİRİŞ

İnsanlar tarihin başlangıcından itibaren, hayatlarını sürdürebilmek, fiziksel ve zihinsel ihtiyaçlarını karşılayabilmek için sağlıklı ve güvenli gıdaları elde etmeyi istemişlerdir. Bu amaçla, değişik bitkisel ve hayvansal maddelerden gıda amaçlı olarak yararlanmışlardır. Bal insanoğlunun geçmişten günümüze beslenme ve şifa bulmak amacıyla yararlandığı bir gıdadır. İlk zamanlarda yabani hayatta arılar tarafından üretilen ve sonra tüketilen bal, ilerleyen zamanlarda ticari amaçla kullanılmak üzere insanlar tarafından kendi yetiştirdiği bal arılarından elde edilmeye başlanmıştır (Çakmak, 2001).

Dünyada arılara ve arıcılığa ilişkin en eski yazılı bilgiler Anadolu'da MÖ 1300 yıllarında Hitit yasalarında bulunmaktadır. Anadolu'da 9 bin yıllık tarihe sahip olan arıcılık, Anadolu'nun zenginlikleri sebebiyle günümüzde önemini yitirmeden yapılmaktadır (Anon, 2012a). Anadolu'nun verimli arazilerine sahip olan Türkiye, değişik iklim bölgeleri ve ekolojik alanları sebebiyle arı yetiştiriciliğinde ve bal üretiminde dünyanın önemli merkezlerinden birisi durumundadır. Bu uygun coğrafya nedeniyle, ülkemizde değişik bitki kaynaklarına göre farklı tat, aroma, renk, kristalize ve yoğunluğa sahip, kekik-geven balı, kestane balı, yayla balı, narenciye balı, pamuk balı ve çam balları üretilmektedir (Sunay ve ark., 2003).

Bal ile beraber, diğer arı ürünlerinin bileşiminden kaynaklanan besleyici ve sağlığı koruyucu özellikleri, çeşitli bitkilerin balın özünü oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Balın bu üstün avantajını sürdürebilmesi için çevre şartlarının ve üretim koşullarının uygun olması önemlidir. Tarım arazilerinde yabancı otlara ve tarım zararlılarına karşı kullanılan kimyasal ilaçlar, çevre kirliliği, arı hastalıklarına karşı kullanılan veteriner ilaç kalıntıları balda istenmeyen bulaşanların oluşmasına sebep olabilir. Naftalin, yukarıda değinilen kalıntılar arasında, geçtiğimiz yıllarda ülkemizde üretilen ve tüketime sunulan ballarda öne çıkan en önemli problemlerden birisidir (Daş, 2004; Reziç ve ark., 2004).

Genel olarak naftalin, güvelenmeye karşı giysi ve ev eşyalarını korumak, temizlik amacıyla tuvalet ve banyolarda, endüstriyel alanda ise lubrikant ve çeşitli boya üretiminde kullanılmaktadır. Naftalin, uygun kullanımı dışında arzu edilmeyen bir amaçla, bal mumu güvesine (*Galleria mellonella* L.) karşı arı yetiştiriciliğinde kullanılan bir maddedir. Peteklerde tüneller açarak ve ağ oluşturarak zarar veren arı güvesi ve larvalarına karşı, bazı bilinçsiz bal üreticileri özellikle kış aylarında depolarda beklettikleri petekleri korumak amacıyla naftalin kullanmaktadır. Kullanılan naftalin, bal mumu güvesini etkilediği gibi, balmumunun güçlü absorbe edici etkisi ile bal mumuna naftalin bulaşmasına sebep olmaktadır. Kalıntı içeren peteklerin tekrar üretimde kullanılması durumunda ise ciddi halk sağlığı problemine neden olabilmektedir. (Aydın ve Girişgin, 2003; Mutinelli ve Rademacher, 2003).

Naftalinin sağlık sorunu oluşturma nedeni; bir hidrokarbon olan naftalinin, uçucu özellikte ve toksik bir yapıya sahip olmasıdır. Bu özellikleri nedeni ile insanlar bu maddeye yüksek dozda deri teması veya inhalasyon yolu ile ve hatta bulaşık gıdalar ile alınmasında ciddi sağlık sorunları oluşturabilir. Günümüzde bilinen yan etkilere özellikle akciğer, karaciğer, beyin, göz ve böbreklerde sıklıkla rastlanmaktadır (Cho ve ark., 1994; Stohs ve ark., 2002). Avrupa Topluluğu (EC) ve Çevre Koruma Örgütü (EPA) naftalini insan karsinojeni olarak C grubuna dahil ederken, Uluslararası Kanseri Araştırma Merkezi (IARC) 2B grubunda, yani insanlarda yeterli karsinojenik kanıt olmayan, ancak hayvan deneylerinde yeterli karsinojenik kanıt olan maddeler grubunda değerlendirmiştir (Anon, 2002a).

Bal üretiminde önemli kalıntı ve kontaminantlardan olan naftalinin, Avrupa Birliği direktiflerinde ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde en fazla 10 ppb limit değerlerinde bulunması istenmektedir. Bu sebeple, insan beslenmesi ve gelişiminde oldukça önemli bir gıda maddesi olan balın, kaliteli üretim teknikleri kullanılarak üretilmesi ve içeriğinde sağlığa zararlı toksik bir maddenin bulunmaması arzu edilmektedir. Bu çalışma, Türkiye'nin farklı coğrafik ve iklim bölgelerinde üretilen ve Ankara'da tüketime sunulan süzme ballarındaki olası naftalin kalıntılarının tespiti amacıyla yapılmıştır.

1.1. Bal

MÖ 6000–7000 yıllarına ait mağara resimlerinde o dönemde yaşayan insanların da balı tükettikleri görülmektedir. Ayrıca tarihi kazılarda bulunan fosillerde de arıların bulunduğu ve bunların insanlar tarafından yetiştirildiğinin izleri görülmektedir. İlk insanların arı ve bal ile tanışması, doğal olarak ağaç kovukları ve kaya oyuklarına yuva yapan oğulların ballarını keşfetmeleri ile başlamıştır. Yetiştiricilik anlamında ilk bal üretimi ise, insanların ağaç kovukları içinde bulunan kovanlarda arıları öldürmeden bir miktar bal almaları ve bir miktar balı da arıların beslenmesi için ayırmaları ile başlamıştır. Bu amaçla tarihi kaynaklarda bal yetiştiriciliği ilk olarak Mısır’da başlamış, oradan Mezopotamya’ya ve ardından Anadolu’ya gelmiş ve buradan da tüm Avrupa’ya yayılmıştır (Anon, 2005).

Anadolu’nun en eski bal üretim merkezlerinden biri oluşunun nedeni önemli medeniyetlerin beşiği olması yanında iklim ve bitki örtüsü bakımından çeşitliliğin bol olması ve her mevsim arıcılığa uygun olmasındandır. Bugün Türkiye yaklaşık 4,5-5 milyon koloni varlığı ile arıcılıkta önemli bir yere sahip olup, dünya bal üretiminde %8’lik bir paya sahiptir. Bu oran çam balı üretimi olarak dikkate alınırsa %92’lik pay ile dünya birincisi konumundadır. Türkiye’de yıllar itibari ile bal üretimi ve kovan sayısı çizelge 1.1 ‘de verilmiştir (Anon, 2010a; Anon, 2013a; Anon, 2015a).

Çizelge 1.1. Türkiye’de 1991 -2014 yılları arasındaki kovan sayısı ve bal üretimi (Anon, 2010a; Anon, 2013a; Anon, 2015a).

Yıl	Kovan Sayısı		Bal Üretimi (Ton)
	Eski Tip	Yeni Tip	
1991	266.859	3.161.583	54.655
2000	199.609	4.067.514	61.091
2005	157.059	4.432.954	82.336
2010	137.000	5.465.699	81.115
2011	149.020	5.862.312	94.245
2012	156.777	6.191.232	89.192

2013	183.265	6.458.083	94.694
2014	193.442	6.867.531	102.484

Çizelge 1.2. Dünyada başlıca bal üreten ülkeler ve kovan sayıları, 2011 (Anon, 2012a; Anon 2013b).

Kovan Miktarı (Adet)			Bal Üretimi (Ton)		
1	Çin	8.777.150	1	Çin	446.089
2	Türkiye	5.339.220	2	Türkiye	94.245
3	Etiyopya	4.598.230	3	Ukrayna	70.300
4	İran	3.500.000	4	ABD	67.000
5	Rusya	2.975.620	5	Rusya	60.010
6	Arjantin	2.970.000	6	Hindistan	60.000
7	Tanzanya	2.700.000	7	Arjantin	59.000
8	Kenya	2.510.000	8	Meksika	57.783
9	İspanya	2.425.000	9	Etiyopya	53.675
10	ABD	2.400.000	10	İran	47.000

Türkiye, dünya bal üretici ülkeler arasında üst sıralarda yer almasına rağmen bal ihracatında istelinen düzeye sahip değildir. Fakat son yıllarda Türkiye’den ithal edilen ballarda kalıntı ve kontaminant düzeylerinin yüksek çıkması bu sektördeki ihracatı önemli oranlarda azalmasına neden olmuştur. Türkiye’nin 2012 yılı bal ihracatının ülkelere göre dağılımı incelendiğinde, ABD’nin %32,7’lik pay ile birinci sırada olduğu görülmektedir. Bunu sırasıyla %20’lik oranla Almanya ve %11,4’lük oranlarla Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti izlemektedir. Türkiye ihraç ettiği balın %64,2’si gibi önemli bir kısmını bu üç ülkeye yapmaktadır. Bu veriler değerlendirildiğinde, Türkiye’nin son yıllarda ürettiği balın çok altında seyreden bal ihracatının aynı zamanda pazar çeşitliliğine de sahip olmadığı görülmektedir (Kalpaklıoğlu, 2000; Anon, 2012a; Anon,2013a). Son yıllarda arı yetiştiricilerinin bilinçlenmesine bağlı olarak bal üretiminde kalite yükselmiş ve 2014 yılında yaklaşık 19 milyon dolarlık bal ihracatı gerçekleştirilmiştir. Çizelge 1.3’de Türkiye’nin 2000–2012 yılları arasındaki bal ihracatı ve gelir düzeyi verilmiştir (Anon, 2012a; Anon, 2013a; Anon, 2015b).

Çizelge 1.3. Türkiye'nin 2000–2012 yılları arasındaki bal ihracatı ve geliri (Anon, 2012a; Anon, 2013a).

Yıl	Miktar (Ton)	Tutar (Bin \$)
2000	3.515	5.889
2001	4.238	6.780
2002	16.349	32.835
2003	14.980	37.090
2004	5.686	16.329
2005	2.143	6.664
2006	1.916	5.499
2007	398	1.759
2008	397	2.286
2009	900	4.495
2010	1.264	5.810
2011	1.102	5.206
2012	1.263	6.006

1.2. Balın Tanımı

Türk Gıda Kodeksi'nin (TGK) 2012/58 Bal Tebliğine göre bal, bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı *Apis mellifera* tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirilerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürün olarak tanımlanmakta olup, kaynağına göre ve üretim ve/veya pazara sunuluş şekline göre iki ana başlık altında sınıflandırılmaktadır (Anon, 2012b).

1.3. Balın Bileşimi

Balın kimyasal bileşimi birçok etkene bağlı olarak değişmekle birlikte özellikle nektar, bitki türleri ve üretim zamanına bağlı olarak değişebilmektedir. Bal kimyasal bileşim bakımından en fazla fruktoza sahip olan koyu bir invert şeker olup, içeriğinde az miktarda da sakkaroz, dekstrin, enzimler, azotlu maddeler, anorganik kokulu ve boyar maddeler bulunmaktadır. Bal ortalama olarak yapısında % 17–20 su, % 70–80 invert şeker, %5'e kadar sakkaroz, %2,3-2,7 protein, % 0,1-0,2 organik asit, % 0,1–0,35 anorganik maddeler içermektedir (Keskin, 1975; Anon, 2001c; Popek, 2002; Ioannidou ve ark., 2005). Balın bileşimi Çizelge 1.4'de gösterilmiştir (Bogdanov ve ark., 2008).

Çizelge 1.4. Balda bulunan bazı maddelerin oranları ve balın pH değeri (Bogdanov ve ark., 2008).

	Çiçek balı (%)		Salgı balı (%)	
	Ortalama	Min-max	Ortalama	Min-max
Su	17.2	15–20	16.3	15–20
Monosakkaritler				
Fruktoz	38.2	30–45	31.8	28–40
Glukoz	31.3	24–40	26.1	19–32
Disakkaritler				
Sukroz	0.7	0.1–4.8	0.5	0.1–4.7
Diğerleri	5.0	2–8	4.0	1–6
Trisakkaritler				
Melezitoz	<0.1		4.0	0.3–22.0
Erloz	0.8	0.5–6	1.0	0.1–6
Diğerleri	0.5	0.5–1	3.0	0.1–6
Tanımlanamayan	3.1		10.1	
Oligosakkaritler				
Mineraller	0.2	0.1–0.5	0.9	0.6–2.0
Aminoasitler	0.3	0.2–0.4	0.6	0.4–0.7
Asitler	0.5	0.2–0.8	1.1	0.8–1.5
pH değeri	3.9	3.5–4.5	5.2	4.5–6.5

1.3.1. Balın Su İçeriği (Nemi)

Balın su içeriği, iklim koşullarına, toplandığı nektarın nemine ve depolama koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir (Sorkun ve ark., 2010).

Baldaki su oranı gerek balın kristalizasyonu ve gerekse fermentasyonu açısından önemlidir. Yüksek oranda bulunan nem, bazı ballarda kristalleşmeyi hızlandırabilir ve fermentasyona neden olan mayaların gelişmesini sağlayabilir. Normal olgunlaşmış ballar %17 oranında su içerirler ve bu nedenle bozulması daha zordur. Baldaki maksimum nem oranı %20 olarak belirlenmiştir (Popek, 2002; Anon, 2012b).

1.3.2. Balın Karbonhidratları

Balda karbonhidratlar, monosakkaritler (fruktoz, glikoz), disakkaritler (sakkaroz) ve trisakkaritler (melezitoz, erloz vb.) olarak bulunurlar. Balın başlıca karbonhidratları, fruktoz (%32-49), glikoz (%22- 44), maltoz (%2-12), sakkaroz (%0,5-3) ve floral kaynağa bağlı olarak eser miktarda diğer şekerler olduğu bildirilmiştir (Ioannidou ve ark., 2005). Bal yüksek miktarda fruktoz ve glikoz içermekte olup, bala tad veren bu iki monosakkarid bitki özsellerında bulunan sakkarozun bal arısının sindirim sisteminde invertaz enzimi ile inversiyona uğraması sonucunda oluştuğu bildirilmiştir. Balda tat, nem alma, enerji miktarı ve diğer fiziksel özellikler bu iki şekerden kaynaklanmaktadır (Arias ve ark., 2003; Bruggink ve ark., 2005).

Yüksek sakkaroz miktarı (5 mg/100 g en fazla) arıların fazla şekerle beslenmesi ile ilgilidir. Sakkaroz miktarının limitte tutulmasının amacı, arıların beslenmesinde şeker kullanımını azaltmak veya balın sonradan sakkaroz ile karıştırılmasını engellemektir (Anon, 2008b; Anon, 2012b).

1.3.3. Balın Proteinleri

Proteinlerin miktarı balın elde edilmesi ve çeşidine bağlı olarak değişmekte olup, genel olarak azotlu bileşikler çiçek ballarında % 0,3 salgı ballarında ise %1 civarında bulunmaktadır. Azotlu madde düzeyinin çiçek ballarında yüksek bulunması ise bu ballara, salgı balı karıştırıldığının bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Araştırmalarda balda 15 kadar aminoasit saptanmıştır. Bunlar içerisinde ise özellikle tirozin ve triptofan aminoasiti içeren balların koyu renkli olduğu, açık renkli ballarda ise bu aminoasitlerin tespit edilmediği belirtilmiştir. Balda en fazla saptanan aminoasitler; prolin, lizin, glutamikasit, histidin, treonin, arjinin, serin, valin, lösin, metiyonin, alanin ve fenilalanindir (Nozal ve ark., 2004; Paramas ve ark., 2006).

Prolin (% 85'e kadar oranda), ballarda en fazla saptanabilen aminoasittir. Prolin aminoasiti, balın olgunlaşmasında önemli olup, arılar tarafından nektarın bala dönüşümünde bala ilave edilir. Prolin TGK'nde en az 300 mg/kg olarak belirlenmiştir (Sorkun ve ark., 2010; Anon, 2012b).

1.3.4. Balın Organik Asitleri

Bal genelde asidik yapıya sahip olup, balın elde edilme ve muhafaza koşulları ile çeşitlerine bağlı olarak da pH 3,2-6,4 aralığında değişmektedir. Balın doğal asitliği, balın tadını, stabilitesini, baldaki kimyasal reaksiyonların artışı veya azalışını, antibakteriyel ve antioksidan aktivitesini etkilemektedir (Erol, 2007; Sorkun ve ark., 2010).

Balda en çok rastlanan organik asit, glikonik asittir ve baldaki glikozoksidaz enziminin glikozu parçalaması sonucu ortaya çıkmaktadır. Balın doğal asitliği mikrobiyal bir koruyucu etki oluştururken, ayrıca arılar tarafından salınan formik asit balın olgunlaşmasına da yardımcı olur. Tartarik asit, suksinik asit, oksalik asit, maleik asit, malik asit ve piruvik asit de balda tesbit edilen diğer organik asitlerdir (Keskin, 1975; Mato ve ark., 2003).

1.3.5. Balın Enzimleri

Enzim miktarı, balın önemli kalite kriterlerinden birisi olup, bitki nektarından, yaprak bitlerinin yaprak üzerine bıraktıkları salgılardan ve önemli bir kısmı da arıların tükürük bezlerinden salgılanmaktadır. Enzim aktiviteleri balın biyolojik değerine katkıda bulunmakla birlikte, enzimler balın tazeliğinin de bir göstergesi olarak değerlendirilebilmektedir. Balın en önemli enzimleri, diastaz (α - β amilaz), invertaz (sakkaraz), fosfataz, katalaz ve askorbit asit ve glikozu yükseltgeyen glikoz oksidaz enzimleridir (White, 1994; Anon, 1999a).

Invertaz ve diastaz enzimleri bala, bal arıları tarafından eklenmektedir. Bal arıları, topladıkları nektarı, tükürük ve hipofaranjial bezlerin salgıları ile karıştırırlar. Karbonhidratlar, diastaz enzimi ile hidrolize edilirken, invertaz enzimi, sakkarozu ve maltozu hidrolize etmektedir (Sorkun ve ark., 2010).

Invertaz (sakkaraz) enzimi, bal arılarının hipofaranjial bezlerinde üretilmektedir. Nektarın bala dönüşmesinde bu enzim kimyasal değişikliklerin önemli bir kısmından sorumlu olup, nektarda bulunan sakkarozun glikoz ve fruktoza dönüştürülmesini sağlamaktadır. Invertaz aktivitesi, diastaz ve hidroksimetilfurfural (HMF) miktarı ile birlikte balda kalitenin belirlenmesinde rol oynamaktadır. Bal arıları invertazı hem nektara hem de bal çiçeğine ekledikleri için, invertaz balda diastazdan daha yüksek miktarda bulunabilmektedir (Sorkun ve ark., 2010)..

Diastaz (amilaz) enzimi ise, alfa ve beta amilaz olarak iki bölüme ayrılır. Nişastaya etki eden alfa amilaz alfa-1,4 glikozit bağlarını parçalayarak, dekstrin ve iz miktarda maltoz meydana getirir. Dekstrin ilerleyen aşamada maltoza ve izomaltoza parçalanır. Beta amilaz ise polisakkaritlerin indirgen olmayan ucunda her defasında bir maltoz birimi olmak üzere alfa-1,4 glikozit bağlarını hidrolize eder (Anon, 2008b; Voldrich ve ark., 2009).

Baldaki diğer önemli bir enzim de glikoz oksidaz enzimi olup, glikoz ile tepkimeye girerek hidrojen peroksit (H_2O_2) ve glikonik asiti oluşturmaktadır. Balın,

yara, ülser, hazımsızlık, bakteriyel kökenli gastroenterit ve duodenal ülserlerde tedavi amaçlı kullanılmasında yardımcı olan antimikrobiyel özelliği genel olarak içerdiği hidrojen peroksitten ileri gelmektedir. Katalaz enzimi de H₂O₂'yi oksijen ve suya dönüştürmektedir (Anon, 1999a).

Türk Gıda Kodeks'inde (TGK) diastaz (amilaz) sayısı 8'den az olmamakla beraber 40°C'de 1 saatte 100 gram baldaki enzim tarafından hidrolize edilebilen nişasta çözeltisinin miktarı olarak tanımlanmaktadır (Anon, 2012b).

1.3.6. Balın Vitamin ve Mineralleri

Balda yapılan bazı kimyasal ve biyolojik araştırmalarda farklı gruplarda bulunan tiamin (B₁), riboflavin (B₂), niasin (B₃), biotin (B₇), folik asit (B₉), C, E ve K vitaminleri değişik düzeylerde saptanmıştır (Watt ve Merril, 1975; Anon, 2014). Balın 100 g'ında bulunan bazı vitaminlerin düzeyi çizelge 1.5'de verilmiştir (Stern, 1999).

Çizelge 1.5. Balın 100 g'ında bulunabilen bazı vitaminler (Stern, 1999).

Vitaminler	100 g/mg
Tiamin	< 0,006
Riboflavin	< 0,06
Niasin	< 0,36
Piridoksin	< 0,32
Askorbik Asit (Vit C)	2,2- 2,4

Balda esansiyel element miktarı % 0,02 - %1,0 arasında değişmekte olup, en fazla miktarda kalsiyum, potasyum, fosfor ve daha az miktarda ise sodyum, klor, kükürt ve magnezyum bulunmaktadır (Şahinler ve ark., 2001; Hernandez ve ark., 2005; Anon, 2014).

1.3.7. Balın Diğer Madde veya Bileşenleri

Balların muhafazasında özellikle saklama işlemleri veya koşullarına bağlı olarak, özellikle ısı etkisi sonucunda hidroksimetilfurfural oluşurken, bunun yanında bazı balda bulunabilen mikroorganizmaların (özellikle maya sporları) gelişimleri sonucunda toksik maddeler, lipidler, karboniller, esterler gibi madde ve bileşenler açığa çıkabilmektedir (Buratti ve ark., 2007; Anon, 2008b).

1.3.7.1. Balda Hidroksimetilfurfural (HMF) Oluşumu.

Hidroksimetilfurfural (HMF), ısı işlemi sonucunda indirgen şeker ile aminoasitler arasındaki tepkime ile oluşan Maillard (enzimatik olmayan esmerleşme) reaksiyonunun temel ürünü olup, birçok üründe yüksek ısı uygulamasını engellemek için miktarı kısıtlanan bir maddedir. Balda ısı işlemi, bozulmaya sebep olan mikroorganizmaların özellikle şekere dirençli ozmofilik mayaların gelişimini engelleme ve sayısını azaltma, baldaki su miktarını fermentasyon işlemini geciktirecek düzeye kadar azaltmak ve balın vizkozitesini düşürmek için uygulanmaktadır (Khalil ve ark., 2010). Fakat, ısı işlemi değerleri kontrol edilmediği zaman, bal kalitesi bozulabilmektedir. Özellikle hidroksimetilfurfural (HMF) içeriği ısı işleminden etkilenmektedir. Balın 45°C'yi geçen sıcaklıklarda ısıtıldığı durumlarda tüm canlılarda zararlı ve kanserojen olan HMF oluşmaktadır. Uygun olmayan şartlarda depolanan ballarda HMF miktarı önemli ölçüde yükselir. Işık, depolama sıcaklığı ve nisbi nem depolanan ballarda önemlidir. Karanlık ortamda, 10°C'nin altında sıcaklık ve nisbi nemi % 60 olan depolar HMF oluşumunu engellemektedir (Güney, 2010).

Yapısında bulunan yüksek orandaki şekerlerin (glikoz, fruktoz) varlığı ve içerdiği asitler sebebiyle bal HMF oluşumu için uygun bir gıdadır. Sıcaklık, pH, ısıtma süresi ve şeker konsantrasyonu balda HMF oluşumunu etkilemekte ve bu nedenle HMF balın kalite standartlarını belirlemede ön plana çıkmaktadır. Bu sınır balda en çok 40 mg/kg'dır (Anon, 2012b). HMF'nin mutajenik, karsinojenik ve

sitotoksik biyolojik yan etkileri olduğu bildirilmiştir (Vagnarelli ve ark., 1991; Yen ve ark., 1993).

Taze ballarda HMF az miktarda bulunmaktadır. Balın uzun süreli depo şartlarında tutulması ve yüksek sıcaklık uygulanması sonucu bu oran 30-40 mg/kg'a kadar yükselirken, bu düzey 150 mg/kg'dan fazla ise bala invert şeker katıldığının bir göstergesidir (Tosi ve ark., 2002; Dokuzlu, 2004; Ünal ve Küplülü, 2006).

Bal üreticiler tarafından süzme işlemini kolaylaştırmak ve kristalleşmeyi geciktirmek için ısı işlemine tabi tutulmaktadır. Bu da diastaz aktivitesinde düşmeye neden olmakta ve balın tağşış edildiği 55°C'nin üstünde ısı işlemi uygulandığının belirtisidir (Yıldız ve ark., 2010).

1.4. Balın Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal (Organoleptik) Özellikleri

Balın kendine özgü fiziksel, kimyasal ve organoleptik özellikleri bulunmaktadır.

1.4.1. Balın Rengi

Balın rengi, yapısındaki çeşitli pigmentler ve bileşenlerden dolayı beyazdan koyu amber rengine kadar değişebilmekte olup, rengin özelliği Pfund skalası ile değerlendirilmektedir. Balın renk oluşumunda önemli olan bazı pigmentler, klorofil, karoten, ksantofil ve bileşimi tanımlanmamış bazı bitkisel maddelerden oluşmaktadır (White, 1931; Negueruela ve ark., 2000; Anon, 2008b). Diğer taraftan balda bulunan polenler de balın renk gelişiminde etkili olabilmektedir.

Ayrıca balın renk gelişiminde balın florası ile birlikte balların endüstriyel işlenmesi sırasındaki ısıl işlemler, depolama sıcaklığı ve süresi gibi faktörlerde etkili olmaktadır. Yine balda bulunan mineral maddelerin düzeyleri de balın rengine etkili olmakta olup, mineral madde içeriği yüksek balların renginin koyu, düşük olan balların renginin ise açık olduğu belirtilmektedir (Sorkun ve ark., 2010).

1.4.2. Balın kokusu

Balın kokusu; orijinine ve içerdiği polenlerin özelliğine göre değişmektedir. Düşük zincirli alifatik aldehytler, ketonlar, alkoller ile alifatik ve aromatik asitlerin esterleri bala aromatik özelliği veren maddelerdir. Bunlar içerisinde en çok bilinenlerden biri, bala doğal kokusunu veren alfa-diketon olan diasetoldür (Ruoff ve ark., 2006; Anon, 2008b).

1.4.3. Balın Lezzet ve Aroması

Balın kendine özgü bir tatlı olup, bu aroma ve lezzet özellikle früktoz, glikoz, glukonik asit ve prolin karışımından meydana geldiği belirtilmektedir (Maeda ve ark., 1962). Çiçeklerin nektarında bulunan karakteristik esterlere göre balın aroması değişebilmektedir. Esterler, aldehytler, ketonlar, alkoller ve serbest asitler baldaki aromanın esas maddeleridir. Bu maddeler arasında en önemli kısım alkollerdir (Anon, 2008b). Örneğin, White ve Braynt (1996) yaptıkları araştırmada, narenciye balına kendine özgü lezzeti veren madde ve bileşiğin metil antranilat olduğunu bildirmişlerdir.

1.4.4. Balın Viskozitesi

Balın viskozitesi, balın akışkanlığa karşı direnci olup, ballarda viskozite 2.652–2.914 centipoise (cps) arasında değişmektedir. Arıcılık endüstrisinde balın viskozitesi yerine “bünye” terimi kullanılmaktadır (Anon, 2008b).

Genel olarak, koyu renkli, yavaş akan, kıvamlı yapıdaki balların viskozitesi yüksek, açık renkli, akışkan yapıları balların viskozitesi ise düşüktür. Viskozitesi yüksek olan kıvamlı balların süzme esnasında petekten çıkışı zor olmakta, boşaltma ve bal kaplarının temizlenmesi güçleşmektedir (Dokuzlu, 2004; Anon, 2008b; Anon, 2010e).

Balda viskozite, balın kovandan alınmasından başlayarak, süzülmesi, karıştırılması, işlenmesi ve paketlenmesi sürecinde üretimin her aşamasında önemli bir kriterdir (Sorkun ve ark., 2010). Yüksek ısı işlemi uygulamalarının balda viskoziteyi azalttığı bildirilmektedir (Yanniotis ve ark., 2006).

1.4.5. Balın Özgöl Ağırlığı

İçerisindeki su miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak, balın özgül ağırlığı 20°C’de 1,41 -1,45 g/cm³ olarak değişmekte olup, ortalama 1,42 g/cm³ olarak bildirilmiştir (Anon, 2008b).

1.4.6. Balın Kırılma İndisi

Balın kırılma indisi 20°C’de refraktometre ile ölçülen bir özelliktir. Baldaki rutubet miktarı bu özellikten faydalanılarak tayin edilmektedir (Anon, 2008b). Bu amaçla bir miktar bal refraktometrenin prizma yüzeyleri arasına konur ve balın optik kırılma indisi okunur. Bu değer 20°C’de nem içeriği %20 iken 1,4765 olarak belirtilmektedir (Anon, 2010f).

1.4.7. Balın Higroskopik Özelliği

Bal, bulunduğu ortamdaki havanın nemini çekme özelliğine sahiptir. Bal bu nedenle higroskopik bir madde olup, bu özelliği başta içerdiği şeker ve su miktarı olmak üzere içerdiği bileşimlerine göre değişebilmektedir (Anon, 2008b).

Balın higroskopik özelliğine bağlı olarak ortamdaki nemi alması, bal ve havadaki nem oranı eşdeğer olana kadar devam eder. Bu özelliğinden dolayı ballar fırıncılık ve pastacılıkta pişirilmiş ürünleri ve şekerleri taze ve yumuşak tutmak amacıyla kullanılmaktadır (Sorkun ve ark., 2010).

1.4.8. Balın Polarizasyon Özelliği

Balın polarize ışığı çevirme yönü ve düzeyi bal çeşitlerine göre değişmektedir. Çiçek balları polarize ışığı sola, salgı balları ise polarize ışığı sağa çevirmektedir. Balın bu özelliği balların çeşitleri hakkında bize bilgi verebilmektedir. Polarizasyon doğal ve olgunlaşmış ballardan hazırlanan taze solüsyonlarda polarize ışığın yönü sola doğru çevrilirken, sakkarozu fazla olgunlaşmamış veya içine yabancı maddeler karıştırılmış ballar ile dekstrince zengin olan bal özütlerinden alınan örneklerde polarizasyon sağa doğrudur (White, 1931; Anon, 2008b).

1.4.9. Balın Kristalizasyonu

Balda kristalizasyon, bal yapısında bulunan glikozun sudan ayrılması ve glikoz moleküllerinin baldaki diğer partikülleri aralarına katarak küçük kristaller halinde çökmesi ve buna bağlı olarak akışkan özelliğini az veya çok kaybetmesi olarak tanımlanmaktadır. Balın doğal bir özelliği olan kristalleşme birçok balda gözlemlenebilir. Kristalleşmeyi, balın içerisinde bulunan su, glikoz ve fruktoz oranları ile muhafaza koşullarındaki sıcaklık ve önceden uygulanan ısı işlemleri de etkileyebilmektedir. Genellikle bal içindeki fruktoz, glikozdan fazla olup, fruktoz/glikoz oranı arttıkça balın şekerlenme özelliği azalır. Fruktozun glikoza oranı 1,0-1,2 arasındayken kristalleşme hızlı, oran 1,3 veya daha yüksek olduğunda ise kristalleşme gecikmektedir (Ruoff ve ark., 2006). Fakat günümüzde yapılan araştırmalarda kristalleşmenin (şekerlenme) daha çok glikoz/su oranından kaynaklandığı üzerinde durulmaktadır. Glikoz/su oranı 1,7 ve daha düşük ise şekerlenmenin olmadığı 2,1 ve/veya üzerinde ise balın hızlı şekerlendiği bildirilmektedir. Muhafaza sıcaklığına bağlı olarak ise balın kristalizasyonu 5-7°C’de başlamakta olup, daha düşük derecelerde kristalizasyon gecikmektedir (Ruoff ve ark., 2006; Anon, 2008b).

Kristalize olmuş balı sıvılaştırmak için ısı işlemleri uygulanabilir ancak bu ısı 45°C’yi aşmamalıdır. Bu yöntemler arasında; su banyosunda ısıtma, elektrikli tabakalar ile ısıtma, hava ile ısıtma ve pastörizasyon (70-78°C’de kısa sürede ısıtılıp

hemen soğutma) gibi uygulamalar yapılabilmektedir (Subramanian ve ark., 2007; Bogdanov, 2008).

1.4.10. Balın Fermentasyonu

Balın mayalanması (bozulması) anlamına gelen fermentasyon, su oranı fazla olan ballarda ozmofilik mayaların şekeri parçalayarak etil alkol ve karbondioksit oluşturması ve gaz çıkışına bağlı olarak balın köpürmesidir. Etil alkol, oksijen yardımıyla asetik asit ve suya yıkımlanır, bu süreçte bal fermente olmaya başlar ve tadı bozulabilir. Sırlanmış ve olgunlaşmış balların şeker konsantrasyonu yüksek ve su oranı daha az olduğundan fermentasyonu daha zordur (Anon, 2008b; Sorkun ve ark., 2010).

Balın fermentasyonunda özellikle mayalar aktif rol oynarken, çeşitleri ise oldukça sınırlıdır. Çünkü yüksek şeker konsantrasyonu mayaların üreme gelişimini azaltmaktadır. Fermentasyona sebep olan *Saccharomyces spp.* ve *Zygosaccharomyces rouxi* balda en çok rastlanan maya türleridir. Baldaki asitliğin yüksek olması da bakteriyel fermentasyonu etkiler (Sorkun ve ark., 2010).

1.5. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine Göre Balın Bazı Ürün Özellikleri

Bal, kendine has yapısı nedeniyle önemli birtakım özellikleri yapısında barındırmaktadır. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre balın bazı ürün özellikleri çizelge 1.6'da görülmektedir (Anon, 2012b).

Çizelge 1.6. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine Göre Ürün Özellikleri (Anon, 2012b).

	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Nem (en fazla)	%20	%20	%20	%23
Sakaroz (en fazla)	5 g/100 g	5 g/100 g	5 g/100 g	5 g/100 g
Fruktoz+Glikoz (en az)	100 g'da 60 g	100 g'da 45 g	100 g'da 45 g	-
Fruktoz/Glukoz	0.9 - 1.4	1.0 - 1.4	1.0 - 1.4	-
Suda çözünmeyen m.(en fazla)	0.1 g/100 g	0.1 g/100 g	0.1 g/100 g	0.1 g/100 g
Serbest asitlik (en fazla)	50 meq kg ⁻¹	50 meq kg ⁻¹	50 meq kg ⁻¹	80 meq kg ⁻¹
Elektrik iletkenliği (en fazla)	0.8 mS/cm	0.8 mS/cm	0.8 mS/cm	0.8 mS/cm
Diastaz sayısı (en az)	8	8	8	-
HMF (en fazla)	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg	-
Prolin miktarı (en az)	300 mg/kg	300 mg/kg	300 mg/kg	180 mg/kg
Naftalin miktarı (en fazla)	10 ppb	10 ppb	10ppb	10 ppb

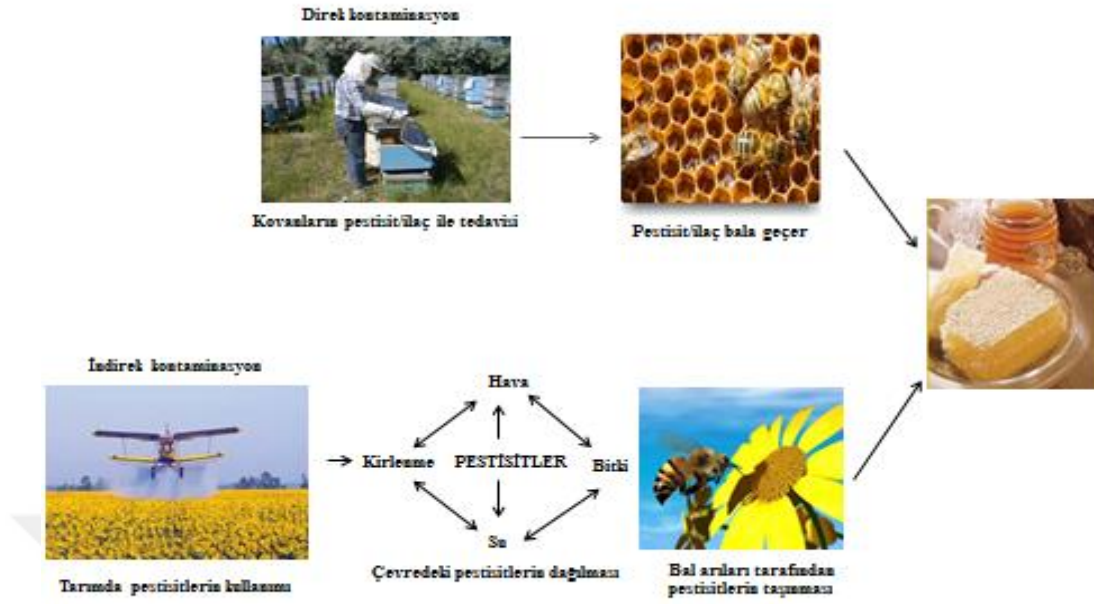
1.6. Balda Bulunan Kalıntı ve Kontaminasyonlar ile Mikrobiyolojik Kirlilikler

Balda bulunan kirlilikleri, kalıntı ve kontaminant ile mikrobiyolojik kirlilikler olarak iki gruba ayırabiliriz.

1.6.1. Balda Bulunan Kalıntı ve Kontaminantlar

Dünyamız küreselleşme yönünde hızla ilerlerken, ekonomik ve teknolojik gelişmeyle beraber çevresel kirlilikler ve buna bağlı olarak da gıda kirliliği günümüzde önemini giderek arttırmaktadır. Türkiye gelişmekte ve bu gelişime paralel olarak da çevresel kirliliğe maruz kalmakta, denetimsizlik veya denetim yetersizliği sebebiyle gıdalar birçok kirlilikle karşı karşıya kalmaktadır. Ayrıca sağlık şartlarına uygun olmayan bir şekilde üretilen ve pazarlanan gıdalarda bu riski taşımaktadır (Karaali, 1996).

Balda bulunan kalıntı ve kontaminantları; pestisit kalıntıları, ilaç kalıntıları, metal kalıntıları ve diğer kalıntılar olarak 4 gruba ayırabiliriz. Bal bu kalıntı ve kontaminantlar ile doğrudan veya dolaylı olarak kontamine olur. Doğrudan bulaşma, kovanların bakımı sırasında varroa ve yavru çürüğü hastalıkları, bal mumu güvesi kontrolü ve kovan koruyucularının kullanılması sırasında bala geçmesi ile olurken, dolaylı kontaminasyonda tarımda kullanılan ilaçların, fabrika atıklarının, metallerin (su, duman vs) havaya ve suya geçmesi ile buradan bitkilere bulaşması sonucunda, bal arılarının bunları bitkilerden alması ile olmaktadır. Balın pestisit/ilaç ile doğrudan ve dolaylı kontaminasyonu şekil 1.1’de gösterilmiştir (Janson, 2000; Rial-Otero ve ark., 2007).



Şekil 1.1. Balın pestisit/ilaç ile doğrudan ve dolaylı kontaminasyonu (Rial-Otero ve ark., 2007).

1.6.1.1. Ballarda Pestisit Kalıntıları

Türkiye’de tarım faaliyetleri oldukça önemli konumda olup, tüm tarımsal ürünlerde fazla ve kontrolsüz kullanılan pestisitlere bağlı olarak gıda kirliliği gün geçtikçe artmaktadır. Kullanılan bu pestisitler dolaylı kontaminasyon ile bala bulaşabilmektedir. Ayrıca arı yetiştiricileri tarafından bilinçsizce, yanlış zaman ve dozlarda kullanılan çeşitli ilaçlar bala bulaşmakta ve insan sağlığını tehdit etmektedir (Tolon ve Altan, 1999). Yine arılar çevrede bulunan pestisitlere karşı çok duyarlıdır ve indikatör olarak da rol oynamaktadır. Arılarda pestisitlerin etkilerini azaltan sitokrom P450 monooksidaz enzimleri, diğer insektlere göre daha az olması pestisitlere duyarlılıkta rol oynamaktadır. Bu nedenle, bitkilerde pestisit kullanımı arılarda akut veya kronik zehirlenmelere neden olur. Bal arılarında zehirlenmenin düzeyi çok büyük olabilmekte ve önemli ekonomik kayıplara yol açabilmektedir (Hashimoto ve ark., 2003; Thompson, 2010).

En önemli pestisit kalıntısı, arı yuvalarında bulunan *Varroa jacobsoni* adlı parazite karşı kullanılan ilaçlardan kaynaklanan kalıntı olup, bununla beraber çiçeklenmiş tarla ürünlerinde, meyve ve sebzelerde kullanılan pestisitler de önemli kalıntı nedeni oluşturmaktadır (Janson, 2000; Kolankaya, 2004). Çok sayıda akarisit (amitraz, flumetrin, kumafos, fluvalinat vb.) *Varroa jacobsoni* parazitinin yol açtığı ciddi zararları önlemek ve kontrol altına almak için kullanılmaktadır (Albero ve ark., 2001). Avrupa Birliği (AB), onaylanmış bazı antivarroa ilaçları dışındaki hiçbir ilacın arıcılıkta kullanılmasına yasal olarak izin vermemektedir. Bu yüzden AB’de lisanslı olan bu ilaçların dışındaki diğer ilaçlar için belirlenmiş Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL) yoktur ve kalıntılarının balda ve diğer arıcılık ürünlerinde bulunmasına izin verilmemektedir. AB’ye bal ihracatı yapan ülkelerin, MRL belirtilmemiş ilaçların kalıntıları için, günümüz teknolojisinde kabul edilen tespit limiti olan 10 µg/kg (ppb) sınırına dikkat ederek uymaları önerilmektedir (Martin ve ark., 2002).

Türkiye’nin Karadeniz Bölgesi’ndeki ballar üzerinde yapılan bir çalışmada, arı yetiştiricilerinden toplanan 209 adet örnekten 44 adedinde (% 21) amitraz ve 73 adedinde (% 34,9) flumetrin kalıntısı GC-MS yöntemi ile tespit edilmiştir (Derebaşı ve ark., 2014). Konya ve çevresinde ticari ve açık 109 adet bal örneğinde 24 çeşit organik klorlu pestisit kalıntısının GC-MS ile tespitinin araştırıldığı bir çalışmada, aldrin, cis-klordan, trans-klordan, oxy-klordan, 2,4-DDE ve 4,4-DDE tüm bal örneklerinde tespit edilmiştir. Toplam 109 bal örneğinin 55 tanesinde ise, oxy-klordan seviyesi TGK’nde yeralan MRL’nden yüksek düzeylerde bulunmuştur (Yavuz ve ark., 2010). Türkiye’de arıcılığın yoğun olarak yapıldığı Çukurova Bölgesinden toplanan 135 adet süzme bal örneğinde %15,54 oranında organik fosforlu insektisit tespit edilmiştir (Filazi ve ark., 1999).

İngiltere’de yapılan bir çalışmada, toplanan 49 bal örneğinde nitrobenzen, toluen, o-ksilen, etilbenzen ve naftalin yönünden analiz edilmiş ve örneklerin 2’sinde toluen saptanmıştır (Castle ve ark., 2004). Aynı şekilde, incelenen 50 bal numunesinde İspanya ve Portekiz’de 42 farklı pestisite (OK, OF, karbamatlı)

rastlanmıştır (Blasco ve ark., 2003). AB ülkelerinde varroa kontrolünde kullanılan ilaçların yasal limitleri çizelge 1.7’de verilmiştir (Bogdanov, 2006).

Çizelge 1.7. AB Ülkelerinde Varroa Kontrolünde Kullanılan İlaçların Yasal Limitleri (Bogdanov, 2006).

Aktif Madde	MRL mg/kg
<i>Cymiazol</i>	1.0
<i>Fluvalinat</i>	önemsiz
<i>Amitraz</i>	0.2
<i>Flumethrin</i>	önemsiz
<i>Kumafos</i>	0.1

1.6.1.2. Ballarda Antibiyotik Kalıntıları

Balda antibiyotik kalıntısı çoğunlukla, Amerikan yavru çürüğü ve Avrupa yavru çürüğü gibi hastalıkların tedavisi amacıyla kullanılan antibiyotiklerden kaynaklanmaktadır. Antibiyotikler için MRL düzeyi Avrupa ülkelerinin çoğunda bulunmamaktadır. Çünkü bu ülkelerde antibiyotik kullanılmasına izin verilmemektedir. Bununla beraber İsviçre, Belçika ve İngiltere gibi ülkelerde, maksimum kalıntı limiti olarak 0,01–0,05 µg/kg düzeylerinde antibiyotik kalıntısına izin verilmektedir (Bogdanov, 2006).

Çizelge 1.8. Balda Bulunabilen Bazı Antibiyotikler (Bogdanov, 2006).

Antibiyotikler	
Sülfonamidler	Sülfathiazol, Sülfamerazin, Sülfamethazin, Sülfamethaksazol, Sülfadiazin, Sülfanilamid, Sülfamethoksipiridazin, Sülfadoksin, Sülfadimidin
Aminoglikozidler	Streptomisin, Dihydrostreptomisin
Tetrasiklinler	Tetrasiklin, Oksitetrasiklin, Klortetrasiklin

Fenikoller	Kloramfenikol
Makrolitler	Tylosin, Eritromisin
Beta-laktamlar	Penisilinler
Nitrofuraneler	3-amino-2-oksazolidinon (AOZ), Semikarbazid (SC)

Arıların bakteriyel hastalıklarından olan Amerikan yavru çürüklüğü tedavisinde streptomisin, tetrasiklinler, sülfonamidler ve kloramfenikol (CAP) grubu ilaçlar kullanılmaktadır (Forti ve ark., 2005). Arjantin, Avustralya, Küba, Taylan ve Çin gibi farklı coğrafi ülkelerden temin edilen ballarda kloramfenikol 0,1-75 µg/kg arasında tespit edilmiştir (Verzegnassi ve ark., 2003). Balda bulunan sülfonamidlerin analizi ile ilgili yapılan bir çalışmada 64 ticari bal örneğinde %42 oranında streptomisin kalıntısı saptanmıştır (Elder ve ark., 1999).

Avrupa ülkelerinden Fransa, Belçika ve İsviçre'ye ithal edilen ballarda yapılan analizlere göre başta streptomisin, sülfonamidler ile tetrasiklinler ve kloramfenikol kalıntıları balların %20-50'sinde rastlanmıştır. Diğer taraftan başka bir araştırmada İsviçre, Almanya ve Belçika'da üretilen ballarda yapılan kalıntı analizlerinde %1-7 arasında antibiyotik kalıntısına rastlanmıştır (Bogdanov, 2006). Yine Yunanistan'da 251 bal örneğinde tetrasiklin grubu yönünde yapılan analizlere göre örneklerin %29'unda tetrasiklin kalıntısı tespit edildiği bildirilmiştir (Saridaki ve ark., 2006).

Türkiye'de 22 farklı yörenin bal üreticilerinden alınan 1714 bal tetrasiklin, streptomisin ve sülfonamid kalıntısı açısından incelenmiş ve örneklerin %10'unda sülfadimidin, % 15'inde tetrasiklin grubu ve %5'inde streptomisin kalıntısına rastlandığı bildirilmiştir (Sunay, 2006).

Karadeniz Bölgesinde arı yetiştiricilerinden toplanan 209 adet örnekten CHARM II metodu ile ballarda antibiyotik kalıntısı yönünden analizler yapılmış ve örneklerin 13'ünde (%6,2) streptomisin, 7'sinde (%3,4) tetrasiklin ve 59'unda ise

(%28,2) sulfonamid kalıntısının tespit edildiği ifade edilmiştir (Derebaşı ve ark., 2014).

Çizelge 1.9. Türkiye’de Pestisit ve Veteriner İlaçlarıyla İlgili MRL düzeyleri (Anon, 2012b; Anon, 2012d).

Maddeler	MRL µg/kg
Naftalin	10
Pestisitler (toplam)	10
Amitraz	200
Koumafos	100
Flumetrin	Hiçbir seviyede bulunamaz.
Aristolochia spp. ve bundan hazırlananlar	Hiçbir seviyede bulunamaz.
Kloramfenicol	Hiçbir seviyede bulunamaz.
Kloroform	Hiçbir seviyede bulunamaz.
Kolşisin	Hiçbir seviyede bulunamaz.
Dapson	Hiçbir seviyede bulunamaz.
Dimetridazol	Hiçbir seviyede bulunamaz.
Ronidazol	Hiçbir seviyede bulunamaz.
Metronidazol	Hiçbir seviyede bulunamaz.
Nitrofuran ve Furazolidon	Hiçbir seviyede bulunamaz.

1.6.1.3. Ballarda Bulunabilen Naftalin Kalıntıları

Arıcılıkta balmumu güvesine (*Galleria mellonella* L.) karşı naftalin sıklıkla kullanılan bir maddedir. Kullanılan naftalinin, bal mumu güvesine etkisi olduğu gibi, balmumunun absorbe edici özelliği nedeniyle, balmumunda naftalin kalıntısı oluşmasına neden olmaktadır. Bu kalıntı, balmumunun yeni sezonda tekrar üretim amaçlı kullanılması durumunda ise naftalin bala geçebilmekte ve halk sağlığı açısından risk olabilmektedir.

Bogdanov ve ark. (2004), 1997-2002 yılları arasında 173 adet İsviçre ve 287 adet ithal toplam 460 adet bal numunesinde naftalin kalıntısı incelenmiş olup, analizi yapılan sadece 2 adet balda naftalin kalıntısı tespit etmişlerdir. *Galleria mellonella* L. (bal mumu güvesi)'den bal arısı peteklerinin korunması için kullanılan kimyasal madde kalıntısının araştırıldığı bir çalışmada, 3 yıl süre ile 115 adet ticari bal ve 1060 adet arıcılardan toplanan bal örneklerinde GC-MS yöntemi ile naftalin analizi yapılmıştır. Naftalin, ilk yıl ticari ballarda %15, arıcılardan temin edilen ballarda %5 oranında tespit edilmiş olup, sonraki iki yıl boyunca bir azalma (sırayla %4 -%1) olduğu bildirilmiştir (Tananaki ve ark., 2006).

Ülkemizde 2003 yılında Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığının kalıntı izleme programı kapsamında yürüttüğü çalışmada, tüketime sunulan ballardan analiz edilen 118 adet bal örneğinin 26'sında (%22) naftalin kalıntısı tespit edilmiştir (Daş, 2004). Yunanistan'da yapılan bir çalışmada 90 adet balda naftalin bakılmış olup, bunlardan %78.9'unda naftalin iz miktarda bulunurken, %5.6'sında ise bulunan naftalin miktarı maksimum kalıntı düzeyinin üzerinde çıkmıştır (Harizanis ve ark., 2008). Romanya'da 103 bal örneğinde GC-MS metodu ile naftalin kalıntısının incelendiği başka bir araştırmada, örneklerin 16 tanesinde (%15,5) naftalin kalıntısı tespit edilmiştir (Zugravu ve ark., 2008).

Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan 53'ü market ve 47'si pazar balının HPLC yöntemi ile yapılan incelemesinde, 1 adet bal örneğinde 1.13 µg/kg naftalin olduğu tespit edilmiştir (Beyoğlu ve Omurtag, 2007). Toptancı (2013), Türkiye genelinde arıcılardan topladığı 98 adet bal örneğini GC-MS yöntemi ile naftalin kalıntısı yönünden incelemiş olup, çalışmada 68 adet numunede (%69) naftalin kalıntısı tespit ederken, 29 adedinde (%29) ise bulunan naftalin miktarının Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde yer alan 10 ppb'nin üzerinde olduğunu tespit etmiştir.

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) balda bulunan kalıntısının GC-MS yöntemi ile incelendiği bir çalışmada, Niğde ilinde toplam 67 adet bal örneğinden 24 adedinde (%35,8) naftalin kalıntısına rastlanırken, bunlardan 3 adedinde naftalin miktarının Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde yer alan 10 ppb'nin

üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 67 adet bal örneğinden, 6 örnekte benzo(a)piren ve 8 örnekte ise antrasen kalıntısına rastlandığı belirtilmiştir (Yakupoglu, 2010). Karadeniz Bölgesinde yer alan illerde yapılan bir çalışmada, arı yetiştiricilerinden toplanan 209 adet örnekte GC-MS yöntemi ile ortalama naftalin oranı $4,04 \pm 0,48$ ppb düzeyinde bulunurken, incelenen örneklerden 20 tanesinde (%9,5) TGK naftalin değeri olan 10 ppb'den daha yüksek oranda naftalin tespit edilmiştir (Derebaşı ve ark., 2014).

Bal üreticilerinin balmumu güvesine karşı naftaline alternatif koruma yolları kullanması amacıyla eğitilmesi önemlidir. Balmumu güvesine karşı fiziksel mücadele (soğuk havada depolama, ergin güvelerin imhası), kültürel mücadele (kolonilerin iyi bakım ve beslemesi), kimyasal mücadele (etilen dibromid, etilen oksit, kükürt dioksit, karbon dioksit vb.) ve biyolojik mücadele (Bacillus thuringiensis adlı bakteri ile larvaların bağırsaklarında toksik etki) yöntemleri günümüzde kullanımı yaygınlaşan korunma yöntemleri arasındadır.

1.6.1.4. Ballarda Bulunabilen Metaller

Balda bulunan metaller değerlendirilirken, metallerin toksisitesi ve arı ürünlerinin çevresel kirlilikten etkilenmesi dikkate alınmalıdır. Arı kovanları endüstri bölgeleri ve karayollarına yakın yerlerde bulunduklarında havadan aldıkları kirlilikten ötürü balın içerdiği toksik metallerin içeriği değişir (Munoz ve Palmero, 2005). Kurşun (Pb), Kadmiyum (Cd), Civa (Hg) ve Nikel (Ni) balda bulunması muhtemel başlıca elementlerdir. Ancak balda metallerle ilgili dünyada spesifik bir MRL düzeyi bulunmamaktadır (Anon, 2012b).

Kayseri ve yöresinde toplanan bal örneklerinde Cd, Pb, Ni, Zn ve Cu içeriği incelenmiş ve ağır metal konsantrasyonunun kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu bildirilmiştir (Demirezen ve Aksoy, 2005). Türkiye genelinde toplanan 610 adet bal örneği mineral madde ve metaller yönünden incelenmiş ve bölgelere göre mineral madde ve metal içeriği değerlendirildiğinde en fazla Ege ve Akdeniz bölgesinde toplandığı belirtilmiştir (Gül, 2008).

Şireli ve ark. (2015) 100 bal örneğinin Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS) yöntemi ile Cd, Pb, Fe, Zn, Al, Hg ve Cu yönünden analiz ettikleri çalışmalarında, ballardaki metallerin ortalama değerlerini Cd 0.343, Pb 1.101, Fe 41.13, Zn 6.76, Al 1.490, Hg 0.618, Cu 0.06 mg/kg olarak saptamışlardır. Bu değerler perakende satılan ballardaki metal düzeylerinin kabul edilebilir seviyede olduğunu ve Türkiye’de bal üretiminin genel olarak yasal düzenlemelere uygun yapıldığını göstermektedir (Şireli ve ark., 2015).

1.6.1.5. Ballarda Bulunabilen Diğer Kalıntılar

Balda rastlanan bisfenol A (BPA) ve bisfenol F (BPF) daha çok paketlemeden dolayı kontaminasyonla bulaştığı bildirilmekte olup, yapılan bir çalışmada BPA %14,5 ve %16,4 değerlerinde bulunmuştur (Inoue ve ark., 2003).

1.6.2. Ballarda Mikrobiyal Bulaşmalar

Balın mikroflorasının oluşmasında esas kaynak polenlerdir. Genelde nektar mikroorganizma içermez. Balın mikroorganizma ile primer kontaminasyonu arıların gastrointestinal kanalında, sekonder kontaminasyonu ise işleme sırasında insan, ekipman, su, çevresel faktörler ve insektisitlerden kaynaklanmaktadır. Balın mikroflorasında sporlu bakteriler, maya ve küfler bulunur. Balın başlangıç mikroflorasında bulunan *Gluconabacter* ve *Lactobacillus* su seviyesinin %18’e düşmesi ile canlılıklarını kaybeder. Balda asite dirençli olan *Saccharomycess* ve ozmofil *Zygosaccharomycess* gibi mayalar ile *Aspergillus* ve *Penicillium* soyunda yer alan bazı küfler, bakterilerden daha fazla bulunurlar. *Zygosaccharomycess rouxi*, balın bozulmasına sebep olan en önemli faktörlerden biridir. *Clostridium botulinum* sporları balda bulunabilen en önemli mikrobiyolojik tehlikedir ve bu sporlar balda uzun süre canlılığını sürdürebilir. *Clostridium botulinum* sporlarını içeren balı tüketen 1 yaş altı çocuklarda infant botulismusu ortaya çıkabilir (Anon, 2010).

Mikrobiyolojik kirlilikte en belirgin olan, *Clostridium botulinum* tarafından üretilen toksinlerden kaynaklanan problemlerdir. Bu nedenle, Amerikan İlaç ve Gıda

Dairesi (FDA) ve Amerikan Hastalık Koruma ve Kontrol Merkezi (CDC) bir yaşımdan küçük çocuklarda bal tüketimini tavsiye etmemektedir. Yapılan bir çalışmada 48 adet bal örneği incelenmiş ve %12,5 oranında *Clostridium botulinum* sporu kontaminasyonu tespit edilmiştir (Küplülü ve ark., 2006).

1.7. Balın İnsan Sağlığı Açısından Önemi ve Kullanım Alanları

Bal tarihin ilk zamanlarından itibaren faydaları bilinen ve insanlar tarafından istekle tüketilen bir gıdadır. Bal ve arı ürünleri (polen, arı sütü, propolis, arı zehri) yetişkin ve çocuk sağlığı açısından oldukça önemli gıdalar arasında yer almaktadır. Bal bu yararlarını başlıca antibakteriyel, antiinflamatuvar, antifungal, antiviral, antioksidan, antikarsinojenik, antiparaziter ve prebiyotik etkileri ile ortaya çıkarmaktadır (Bogdanov, 2011). Günümüzde balın terapötik amaçla kullanımına dair birçok çalışma yapılmaktadır. Ülser, yara ve yanık sebepli deri enfeksiyonları ile yatak yaralarında bal terapötik amaçlı kullanılabilir (Malika ve ark., 2004; Mohapatra ve ark., 2011).

Bal, arı sütü ve propolis yapımı için arılar çiçeklerden topladıkları nektarlar ile birlikte fenolik bileşikler de toplamaktadırlar. Bu fenolik bileşiklerin antioksidan, antibakteriyel, antiviral, antiinflamatuvar etkileri vardır. Bal ve diğer arı ürünleri içerdikleri bu fenolik bileşikler sayesinde fonksiyonel gıda olarak kullanılabilir. Bal içediği şeker haricinde aminoasit, protein, karoten, fenolik bileşikler, flavonoidler, askorbik asit ve organik asitler sayesinde yüksek antioksidan özelliğe sahiptir. Propolis de içediği aminoasitler, fenolik bileşikler, flavonoidler, terpenler, steroidler, aldehit ve ketonlar sayesinde bal gibi antioksidan etkiye sahiptir (Alvarez-Suarez ve ark., 2010).

Bal ve arı ürünlerinin bakteri, virüs, maya ve mantarlar üzerine inhibitör etkisi bulunduğu, topikal bal uygulamasının bakteriyel enfeksiyonları azaltmada, yara iyileşmesini hızlandırmada ve deri hücreleri tarafından sitokin yapımında etkili olduğu bildirilmiştir (Al-Waili, 2004).

Balda antibakteriyel etki, pH, içerdği H₂O₂, ozmotik etki ve yapısında bulunan fitokimyasal ajanlardan kaynaklanmaktadır. Sahip olduğu bu etkenlerden dolayı yara iyileşmesini sağlar ve genel enfeksiyonların iyileşmesine katkıda bulunur (Çelimli, 2004; Özmen ve Aklın, 2006; Simon ve ark., 2007). Yine balın antibakteriyel etkisi doğal olarak meydana gelen glikoz oksidaz ve fenolik içerikler tarafından üretilen H₂O₂ ile birlikte yüksek molarite, düşük rutubet ve balın asidik karakteri ile de ilişkilendirilmiştir (Sönmez, 2004). *E. coli*, *S. typhimurium*, *S. sonnei*, *L. monocytogenes*, *S. aureus* ve *B. cereus* gibi besin kaynaklı patojen mikroorganizmalara karşı, koyu renkli balların daha fazla miktarlarda flavonoid içermesi nedeniyle antibakteriyel aktiviteleri açık renkli ballara göre daha yüksektir (Taormina ve ark., 2001, Alvarez-Suarez ve ark., 2010; Brudzynski ve Kim, 2011). Avusturalya ve Yeni Zelanda’da elde edilen manuka balının, anaerob, aerob, gram negatif ve gram pozitif bakterilerin yaklaşık 60 farklı türüne karşı antibakteriyel etki gösterdiği yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Mandal ve Mandal, 2011).

Yine *E. coli*, *S. aureus*, *Entreobacter aerogenes* vb. bakteriler ile *Candida albicans* üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, patojen bakterilerden 12’si bal ile inhibe edilirken, *Candida albicans*’ın inhibe olmadığı bildirilmiştir (Lusby ve ark., 2005). Bununla beraber, bal ve propolis extratlarının Gram (-) ve Gram (+) bakterilere karşı antibakteriyel ve mantarlara karşı antifungal aktivitelerinin olduğu bildirilmiştir (Aksoy ve Dığrak, 2006; George ve Cutting, 2007).

Balın higroskopik yapısı ve mukozaya uygulandığında bakteri üremesini asidik pH ile önlemesi, besleyici minerallere ve vitaminlere sahip olması, dokunun doğrudan yenilenmesine yardımcı olmaktadır (Biswal ve ark., 2003). Yapılan bir çalışmada, bal ile yara pansumanı yapılan sıçanlarda enfeksiyon gözlemlenmediği, greft ve flep aralarında nekroz gelişmediği ve 10–12 günde iyileşme olduğu gözlenirken, klasik yara pansuman yapılan grupta ise iyileşme süresinin 12–14 günde olduğu bildirilmiştir (Gürdal ve ark., 2003).

Yapılan çalışmalarda, balın antibakteriyel etkisinin yanında virüs, mantar ve parazitlere karşı da inhibe edici özellikleri olduğu bildirilmiştir. Bal ve diğer arı

ürünlerinin antiviral etkileri viral polimeraz, viral nükleik asit veya viral kapsid proteinlerinin inhibisyonu ile gerçekleşmektedir. Bazı çalışmalarda propolis ve balın birlikte tüketilmesi ile içerdikleri apigenin ve kamferolün *Herpes simplex* virüsü üzerinde sinerjik etki gösterdikleri belirtilmiş ve bu sinerjik etki sayesinde bal ve propolisin birlikte tüketilmesinin daha etkili olduğu bildirilmiştir (Viuda-Martos ve ark., 2008). Balın %10'luk konsantrasyonunun *Echinococcus granulosus*'u 3. dakikadan itibaren etkilediği bildirilmiştir (Kılıçoğlu ve ark., 2006). Rubella virüsünün *in vitro* şartlarda bala maruz bırakılması ile etkisiz hale geldiği de yapılan başka çalışmalarla bildirilmiştir (Zeina ve ark., 1996).

Balın antioksidatif etkisi yapısında bulunan tokoferol, askorbik asit, flavonoidler ve diğer fenolik-enzim bileşikleri (glukoz oksidaz, katalaz, peroksidaz) tarafından sağlanmaktadır. Bu etki sayesinde insanları oksidatif olaylar sonucunda oluşabilecek kanser, kardiyovasküler kollaps ve şeker hastalığı gibi birçok hastalığa karşı koruduğu bildirilmiştir (Beretta ve ark., 2005; Bognadov ve ark., 2008).

Bal ve propolisin bir diğer fonksiyonel etkisi içerdikleri fenolik asit ve özellikle flavonoidlerden kaynaklanan antiülseratif özellikleridir. Flavonoidler mukozaların prostaglandin içeriğini düzenleyerek antiülseratif etki gösterir. Bal ve arı ürünlerinin mide ülserine neden olan *Helicobacter pylori*'nin gelişimi üzerine inhibe edici özelliği olduğu ve hastalığın gerilemesini sağladığı bildirilmektedir (Manyi-Loh ve ark., 2013). İnsanlarda balın, diyare durdurucu etkisini bağırsak florasını yararlı bakteriler açısından kuvvetlendirerek gösterdiği ve bu şekilde hastalığın iyileşmesine yardımcı olduğu bildirilmiştir (Bogadov ve ark., 2008). Farklı unifloral ballarda insan bağırsağında bulunan 5 bifidobakter türünün kültürü yapılmış ve bifidobakter türleri tarafından üretilen fermentasyon ürünleri olan laktik asit ve asetik asit miktarları değerlendirilmiştir. Bal örneklerinin 5 bifidobakter türünün gelişimini ve aktivitesini arttırarak prebiyotik etki gösterdiği bildirilmiştir (Shin ve Üstünol, 2005).

İmmun sistemi aktive etme özelliğinin kanser ve metastaza karşı balın koruyucu etki göstermesini sağladığı bildirilmiştir (Wang ve ark., 2002). Deneysel

amaçlı oluşturulan tümörlerin inokulasyonundan önce, sıçan ve farelere 10 gün boyunca, bal oral yolla verilmiş (sıçanlar için 1 g/kg, fareler için 2 g/kg) ve bu uygulamanın antimetastazik etki gösterdiği saptanmıştır (Bogdanov ve ark., 2008). Sıçan ve fare tümörlerinde balın antitümör etkinliği ve animetastatik etkilerinin olduğu ve balın kemoterapötik ilaçlardan 5- fluourasil ve siklofosfamidin antitümör etkisini de potansiyelize ettiği bildirilmiştir (Swellam ve ark., 2003).

Bal ve arı ürünlerinden olan polen, arı sütü, propolis ve arı zehirinin insan sağlığına fonksiyonel ve biyolojik açıdan birçok yararları bulunmaktadır. Bu yararlar genel olarak çizelge 1.10'da gösterilmiştir (Bogdanov, 2011).

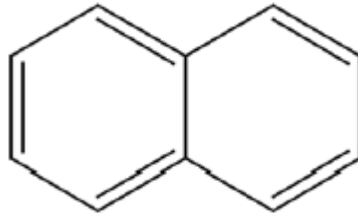
Çizelge 1.10. Bal ve arı ürünlerinin fonksiyonel ve biyolojik özellikleri (Bogdanov, 2011).

Ürün	Bal ve Arı Ürünlerinin Fonksiyonel ve Biyolojik Özellikleri
Bal	Antibakteriyel, Antifungal, Antiviral, Antioksidan, Prebiotik, Antiinflamatuvar, Antikarsinojenik
Polen	Antibakteriyel, Antifungal, Antioksidan, İmmun Sistem Aktivatörü, Radyasyona Karşı Koruyucu, Karaciğer Koruyucu (Hepatoprotective)
Arı Sütü	Antibakteriyel, Antifungal, Antiviral, Antioksidan, Biositimulan, İmmun Sistem Aktivatörü, Radyasyona Karşı Koruyucu, Antikarsinojenik
Propolis	Antibakteriyel, Antifungal, Antiviral, Antioksidan, Antiparazitik, İmmun Sistem Aktivatörü, Antiinflamatuvar, Analjezik, Karaciğer Koruyucu, Antikarsinojenik
Arı Zehiri	Antibakteriyel, Antiinflamatuvar, İmmun Sistem Aktivatörü, Analjezik, Radyasyona Karşı Koruyucu, Antikarsinojenik

1.8. Naftalinin Tanımı ve Genel Bilgiler

1.8.1. Naftalinin Tanımı

Naftalin (CAS 91–20–3) doğal olarak bulunduğu petrol ya da kömür katranının distilasyonu ve fraksiyonundan üretilen, kimyasal formülü $C_{10}H_8$ olan aromatik bir hidrokarbondur. Şekil 1.2’de naftalinin kimyasal formülü gösterilmiştir (O’Neil, 2001).



Şekil 1.2. Naftalinin Kimyasal Yapısı (O’Neil, 2001).

1.8.2. Naftalinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Naftalin, molekül ağırlığı 128,17 g/mol olan beyaz renkli, parlak kristal yapılı ve kendine has kokusu ile süblimleşme özelliğine sahip bir maddedir. Naftalinin yoğunluğu 1,15 g/cm³ olup, erime sıcaklığı 80 °C’dir. Naftalin, 217 °C’de kaynamaya başlar ve hava ile temas ederse yanıcı özellik kazanır. Naftalin değişik çözücülerde farklı düzeylerde çözünebilir bir maddedir; 1 g naftalin 13 ml etanol ya da metanolde, 3,5 ml benzen veya toluende, 8 ml zeytinyağında ve aynı miktar petrol yağında, 2 ml kloroform veya karbon tetraklorürde, 1,2 ml karbon disülfürde çözünürken, suda hiç çözünmez (O’Neil, 2001; Anon, 2002b).

1.8.3. Naftalinin Kullanım Alanları

Naftalin, ticari ve endüstriyel uygulamalarda ve evlerde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Fitalik anhidrit ve antranilik asitlerin, naftollerin, naftil-aminlerin, sülfonik asitin ve hidronaftalenlerin ara sentezinde kullanılmaktadır. Fitalik anhidrit, fitalik plastizerlerin reçinelerin, boyaların ve böcek kovucuların üretiminde,

antrakinon, indigo, salisilik asit ve 1-naftil-N-metilkarbamat insektisitlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Naftalin, antiseptiklerin bileşiminde hayvan yaralarının yıkanmasında ve kümes hayvanlarında biti kontrol altına almak amacıyla dışarıdan uygulanmaktadır. Oda ısısında kolaylıkla buharlaştığından haşere ile mücadelede kullanılmakta olup, güveleri uzaklaştırmada, yünlü kumaş ve kürkleri korumakta kullanılmaktadır. Sanayide yakıt ve boya hammadresi olarak kullanılırken, eczacılık ve parfümeri alanında ara madde olarak kullanılır. Tıp alanında da çeşitli ilaçların yapımında naftalin ve türevleri kullanılmaktadır (Cho ve ark., 1994; Anon, 1998a; Anon, 2000).

1.8.4. Naftalinin Metabolize Olması

Naftalin toksik belirtileri, naftalinin hidroksillenmiş ürünleri olan 1-naftol, 2-naftol ve 1,2-dihidroksinaftalin'e dönüşmesi ya da 1,2 ve 1,4 naftakinonlara dönüşmesi ile ortaya çıkmaktadır (Miller ve ark., 1986; Cho ve ark., 1994). Yapılan hayvan deneylerinde, domuzlar, tavuklar ve ineklerin akciğer, karaciğer, böbrek, kalp ve dalaklarında naftalin ya da metabolitleri bulunmuştur. Ayrıca ineklerin sütlerinde ve tavuk yumurtalarında kalıntılar saptanmıştır (Eisele, 1985; Faust, 1993).

Naftalin metabolizmasının ilk basamağı oksidatifdir ve mikrozomda P450 monooksijenazlar ile katalize edilerek elektrofilik bir epoksit ara ürünü olan 1,2- naftalin oksit meydana gelmektedir. Memeli hayvanlarda en fazla sitokrom P450 aktivitesi karaciğerde olmasına rağmen naftalinin diğer organlarda da metabolize olduğu gösterilmiştir (Buckpitt ve Franklin, 1989; Wells ve ark., 1989).

Naftalinin memelilerdeki birinci metabolik yolu birinci basamakta sitokrom P450 monooksijenaz sistemi tarafından 2-naftalin 1-2 oksit enantiyomerlerinin oluşumu şeklindedir. Bu ara bileşikler ayrıca epoksit hidrolaz ile dihidrodiollere metabolize olurlar ve nonenzimatik olarak 1-naftol'e dönüşürler. Bunlar makromoleküllere kovalent bağ ile bağlanırlar veya glutatyon S-transfraz ile glutatyon konjugatlarını oluştururlar (Wilson ve ark., 1996).

1.8.5. Naftalinin Organizmadan Eliminasyonu

Organizmaya bir şekilde alınan naftalinin önemli düzeyi idrarla atılırken, düşük oranda dışkı ile atılır (Anon, 1998a). Yapılan bir çalışmada, radyoaktif olarak işaretlenmiş naftalinin sıçanlarda oral olarak uygulanmasını takiben, 24 saat içinde %77-93 oranında idrar ile % 6-7 oranında ise dışkı ile atıldığı saptanmıştır. (Bakke ve ark., 1985). 1-Naftol glukuronil transferaz aracılığıyla glukuronik asit ile konjugasyona tabi tutulur, glukuronid konjugatı, naftalinin önemli bir üriner metabolitidir. Radyoaktif işaretlenmiş naftalinin uygulanması sonucunda, kemirgenlerde üriner radyoaktivitenin %12'sinin glukuronid konjugasyonu olduğu bildirilmiştir (Chen ve ark., 1979). 1-naftol, naftokinonlara da metabolize olabilmekte olup, naftokinonların hücrel makromoleküllere kovalent olarak bağlandığı ve oksidan hasar meydana getirdiği ve potansiyel olarak sitotoksikite oluşturabileceği yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Wells ve ark., 1989; Xu ve ark., 1992a).

Yine oral olarak naftalin zehirlenmesi sonucunda yapılan değerlendirmede, 4 gün sonra hastanın idrarında naftol olduğu, 5'inci günden itibaren giderek azaldığı ve sonrasında ise hiç bulunmadığı bildirilmiştir (Zuelzer ve Apt, 1949).

1.8.6. Naftalinin Toksik Etkileri

Naftalinin toksisitesi; naftalinin alınan doza, etki süresine ve alınma şekline (deri, oral, inhalasyon) bağlı olarak değişmektedir. Naftalinin insanlarda ve deney hayvanlarında, gastrointestinal semptomlar, bronşiyal hasar, katarakt, hemolitik anemi, böbrekle ilgili semptomlar, letarji ve kansere neden olabileceği belirtilmektedir (Koch ve ark., 1976; Warren ve ark., 1982; Honda ve ark., 1990; Anon, 1998a; Anon, 2002b; Siddigui ve ark., 2002).

Naftalinin vücuda teması ve alınımı çoğunlukla düşük dozda kronik inhalasyon, dermal temas veya besin zinciri ile olmaktadır. Toksik açıdan naftalinin en çok etkilendiği doku ve organlar akciğer ve gözlerdir. Bunun yanında karaciğer, beyin ve böbrekler de etkilenmektedir. Naftalinin oral, inhalasyon ve dermal yolla

absorbsiyonu insanlarda sistemik toksik etkilere neden olmaktadır (Stohs ve ark., 2002). Naftalinin yağlı gıdalarla veya su ile alınması durumunda oral absorpsiyon artmaktadır (Anon, 1986).

Organizmaya absorbe edilen, naftalin veya metabolitleri vücuda kan yolu ile dağılmaktadır. İnsanlarda naftalinin dokularda bulunuşu ile ilgili veriler sınırlı olup, hayvan deneylerinde naftaline farklı dokularda rastlanmıştır. Deneysel olarak oral yolla radyoaktif olarak işaretlenmiş naftalin verilen domuzlarda 24 ve 72 saat sonra yapılan incelemelerde naftalinin organizmada 24 saatte en yüksek düzeyde (3,48 doz/mg) yağ dokuda bulunduğu, bunu sırası ile böbrek (0,96 doz/mg), karaciğer (0,26 doz/mg), akciğerler (0,16 doz/mg), kalp (0,09 doz/mg) ve dalak (0,07 doz/mg) takip etmiştir. Araştırmada 72 saat sonunda ise yağ dokuda (2.18 doz/mg), karaciğer (0.34 doz/mg), böbrek (0.96 doz/mg) ve akciğerlerde (0.96 doz/mg) düzeyinde naftalin saptanmıştır (Eisele, 1985).

Deneysel olarak letal dozun belirlenmesine yönelik yapılan toksitite çalışmalarında; Letal Doz (LD₅₀) erkek sıçanlar için 2200 mg/kg, dişi sıçanlar için ise 2400 mg/kg olduğu belirtilirken, erkek ve dişi fareler için bu dozun sırasıyla 533 ve 710 mg/kg olduğu belirtilmektedir (Gaines, 1969; Shopp ve ark., 1984).

Yine deneysel olarak yapılan toksitite çalışmalarında naftalinin 200 mg/kg dozda intrapulmoner olarak uygulanmış farelerde, 24 saat sonra bronşiyal clara hücreleri üzerinde ve bronşiyal siliyer hücrelerinde patolojik bozukluklar meydana geldiği bildirilmiştir (Honda ve ark., 1990).

Naftaline akut veya subakut maruziyet, genellikle güve kovucuların kaza sonucu veya intihar amaçlı alınması ile meydana gelmektedir. Naftaline akut oral maruziyet sonrası oluşan etkiler gastrointestinal semptomlar (bulantı, kusma, karın ağrısı ve diyare), renal semptomlar (artmış kreatinin ve kan üre azotu, hematüri, tübüler nekroz ve renal yetmezlik), nörolojik semptomlar (konvülzyon, letarji, baş dönmesi, kas seyirmesi, serebral ödem ve koma), hepatik semptomlar (sarılık, hepatomegali, yükselen serum enzim düzeyleri) ve oküler semptomlar (sınırlı görsel

alan, optik atrofi ve bilateral katarakt) olarak bildirilmiştir (Faust, 1993; Anon, 1998a; Anon, 2003a).

On iki yaşındaki bir erkek çocuğun 4 g naftalini oral yolla alması durumunda 20 saat sonra hastada hematüri, anemi, huzursuzluk ve karaciğerde büyüme semptomları gözlenmiştir (Manchanda ve Sood, 1960). Yine güve kovucu olarak kullanılan naftalini yanlışlıkla oral olarak alan 17 yaşındaki bir erkekte, gastrointestinal kanama, hematüri şekillenmiş ve komaya giren hasta beş gün sonra hayatını kaybetmiştir (Gupta ve ark., 1979). Benzer bir olayda, naftalin ile intihara teşebbüs eden bir kişide önce mikroanjiopatik hemolitik anemi şekillenmiş ve hasta akut renal yetmezlik sonucu komaya girerek sekiz gün içinde hayatını kaybetmiştir (Frandin ve ark., 2005). Naftalinden kaynaklanan vakaların büyük çoğunluğunda yüksek dozda oral yolla toksik maddenin alınması sonucu ölümlerin şekillendiği belirtilmektedir (Gupta ve ark., 1979; Kurz, 1987).

Uzun süreli temas ve soluma sonucunda naftalinin subkronik ve kronik etkileri ortaya çıkmaktadır. Bu madde deri, göz mukozası ve solunum yolları için irritandır ve solunum yollarından iyi emilmektedir. Uzun süreli deri teması veya sürekli solunum yolları ile naftalin alınması sistemik zehirlenmelere veya optik nevrit'e neden olduğu bildirilmiştir (Shichi ve ark., 1980). Naftaline uzun süreli maruz kalınması sonucunda baş ağrısı, alerjik dermatoz, göz ve solunum yolları irritasyonu, katarakt ve optik nevrit oluşumu yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Anon, 2003a).

Endüstride boya üretim alanlarında yaklaşık beş yıl naftalin dumanına maruz kalmış 21 işçiden 8'inde gözlerde katarakt ve opasitesitenin olduğu bildirilmiştir (Ghetti ve Mariani, 1956). Çalıştığı işyerinde naftaline maruz kalmış 44 yaşındaki erkek işçide katarakt ve retinal hemoraji, bir başka çalışanda ise koryoretinit geliştiği bildirilmiştir (Van Der Hoeve, 1906).

Sıçanlar üzerinde yapılan bir çalışmada, 10 erkek ve 10 dişi sıçana 0, 25, 50, 100, 200 ve 400 mg/kg, 5 gün /hafta dozunda 13 hafta süresince mısır yağı içinde

naftalin oral olarak verilmiş ve 400 mg/kg doz verilen iki erkek sıçan son hafta ölmüş ve her iki cinsiyetten sıçanlarda diyare, letarji, kamburlaşma ve tüylerde sertleşme olduğu bildirilmiştir. 200 mg/kg doz uygulanan erkek sıçanlarda ve 100 mg/kg doz uygulanan dişi sıçanların vücut ağırlığında %10'dan fazla azalma olduğu tespit edilmiştir (Faust, 1993; Anon, 1980a).

Naftalinin göz üzerine etkisi incelendiğinde retina toksik olduğu ve katarakt oluşumuna sebebiyet verdiği görülmüştür. Naftalinin kendi veya metabolik ürünleri kan akımı yoluyla gözü aşıp, lense etki etmekte ve lensin bütünlük ve saydamlığına zarar vermektedir. Naftalinin deneysel çalışmalarda tavşan, fare ve sıçanlarda oküler lenste katarakta neden olduğu bildirilmiştir (Pandya ve ark., 2000). Naftalin göze dışarıdan direkt etki ettiğinde rahatsızlık meydana getirmekte olup, inokuler etkisi sistemik alımlarda ortaya çıkmaktadır. Hayvanlarda naftalinin neden olduğu katarakt evreleri insanlarda yaşlılarda oluşan katarakt gelişimine benzemektedir (Potts, 1991).

Murano ve ark. (1993) yaptıkları bir çalışmada 6 hafta boyunca 1 g/kg naftalini diyetle beraber 12 adet erkek fareye uygulamışlar ve bütün farelerde katarakt gelişimi görüldüğünü bildirmişlerdir. Diğer bir çalışmada 28 gün boyunca oral yolla 1g/kg naftalin diyeti uygulanan 10/16 adet pigmentli ve 11/12 adet albino tavşanda katarakt gelişimi gözlenmiş olup, ilk doz uygulamanın ikinci gününde katarakt gelişimi bildirilmiştir (Van Heyningen ve Pirie, 1976; Van Heyningen, 1979).

1.8.7. Naftalinin Karsinojenik, Mutajenik ve Reprodüktif Etkileri

Avrupa Topluluğu (EC) ve Çevre Koruma Örgütü (EPA) naftalini insan karsinojeni olarak C grubuna dahil ederken, Uluslararası Kanseri Araştırma Merkezi (IARC) 2B grubunda, yani insanlarda yeterli karsinojenik kanıt olmayan, ancak hayvan deneylerinde yeterli karsinojenik kanıt olan maddeler olarak değerlendirmiştir (Anon, 2002a; Anon, 2012c; Anon, 1998b). Rodentlerde iki sene boyunca yapılan kimyasal güvenlik testi çalışmalarında, insanlara ana maruziyet yolu olan inhalasyon ile naftaline maruz kalan erkek ve dişi hayvanlarda naftalinin

kansere neden olduğu rapor edilmiştir. Çalışmada 49 erkek ve 49 dişi sıçandan oluşan gruplara 0, 10, 30, 60 ppm konsantrasyonlarında naftaline 6 saat/gün, 5 gün/hafta sürelerinde 105 hafta inhalasyon yolu ile maruz bırakılmıştır. Bu çalışma sonucunda 10 ppm, 30 ppm ve 60 ppm dozunda inhalasyon yoluyla naftalin verilen grupla kontrol grubu karşılaştırıldığında genel olarak solunum epitel adenomu, nazal epitel nöroblastomu, alveolar/bronşiyal adenomu ve karsinomu görülme sıklığı daha fazla olduğu bildirilmiştir (Anon, 2000). Uluslararası Kansere Araştırma Merkezi (IARC), yapılan çalışmalarda naftalinin hayvanlarda kansere neden olduğuna dair yeterli veri ve delil olduğundan, insanlarda da karsinogenik etkileri olabileceğini bildirmiştir, fakat insanlardaki etkileri hakkında yeterli bilgi ve çalışma yoktur (Anon, 2002). İşyerinde naftaline solunum yolu ile maruz kalmış işçilerde larenks karsinomları meydana geldiği bildirilmiştir (Anon, 1999b).

Naftalinin fetus ve bebekler üzerine etkileri incelendiğinde ise, hamile kadınlarda son trimesterde kaza ile oral veya inhalasyon yolu ile alınması sonucunda bebeklerde hemolitik anemiye neden olduğu bildirilmiştir (Zinkham ve Child, 1958; Faust, 1993). Naftalinin plasenta bariyerini geçtiği ve fetus üzerine toksik etkisi olduğu gösterilmiştir (Dökmeci, 1998). Yapılan bir çalışmada, hamileliğin 7 ve 14 günlerinde, 0 ve 300 mg/kg-gün naftalin oral olarak 40 kontrol/33 denek naftalin diyeti verilen farelerde, 33 denek grubunda 5 fare ölmüştür. Ayrıca denek grubu gebe farelerde belirgin ağırlık kaybı olduğu bildirilmiştir. Doğan yavrular değerlendirildiğinde ise, naftalin oral uygulanan grupta doğan yavruların yaşama oranlarında belirgin bir düşüş olduğu değerlendirilmiştir (Plasterer ve ark., 1985).

Sonuç olarak, dünya bal üretiminde ilk beşte bulunan Türkiye, çam balı üretiminde ise birinci sırada yer almaktadır. Bütün bu olumlu verilere rağmen, ülkemizde kaliteli ve verimli bal üretimi yapılamadığından ihracatımız istenilen seviyeye ulaşmamakta ve özellikle ballarda bulunan ilaç ve naftalin kalıntıları bal ihracatını engellemekte ve ekonomik kayıplara neden olmaktadır.

Türkiye’de geçen zaman içerisinde balda naftalin kalıntısı ile ilgili araştırmalar halen yeterli düzeylerde değildir. Bu çerçevede konu ile ilgili daha fazla

ve kapsamlı çalışmaların ngrs ve yukarıda bahsedilen gerçekler dikkate alınarak, bu çalışmada farklı firmalara ait 120 adet süzme bal numunesinde GC-MS metodu ile naftalin kalıntısının incelenmesi amaçlanmıştır.



2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Gereç

Bu çalışmada, Türkiye'nin farklı iklim ve coğrafik bölgelerinde üretilip, Ankara ilinde tüketime sunulan, Ocak 2011 - Aralık 2013 döneminde toplanan 21 farklı firmaya ait 120 süzme bal numunesi naftalin kalıntısı yönünden analiz edildi. Toplanan bal örnekleri analiz süresine kadar oda ısısında muhafaza edildi. Bal örneklerindeki naftalin varlığının belirlenmesi için uygulanan GC-MS yöntemi Türk Standartları Enstitüsü (TSE) 3036'ya göre yapıldı.

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Naftalin-D₈ internal standardı (% 99,5) Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Almanya)

Naftalin (C₁₀D₈) analitik standardı (5000 µg/ml-metanol)

Acetone Merck (Darmstadt, Almanya)

18,3 Ω deiyonize su

2.1.2. Çözeltiler

İnternal Standartın Hazırlanması: D₈ katı standardından 0,1 g alınarak, 100 ml'lik balon jojeye konuldu ve asetonla çözerek 100 ml'ye tamamlandı. Elde edilen 1000 ppm'lik standarttan, 1 ml alınarak 100 ml'lik balon jojeye konuldu ve üstü aseton ile tamamlanarak, 10 ppm'lik standart elde edildi. Bu 10 ppm'lik standarttan 10 ml alınarak, 100 ml balon jodede asetonla tamamlanarak 1 ppm'lik standart çalışma çözelti elde edildi. Standartlara ve numunelere bu çözeltiden 50 µl ilave edildi.

Naftalin Standardının Hazırlanması: MeOH (Metanol)'da 5000 µg/ml'lik hazırlanmış standarttan, 100 ppb'lik standart hazırlamak için, bundan 1 ml alınıp, 100 ml'lik balon jojeye konuldu ve aseton ile 100 ml'ye tamamlanarak 50 ppm'e

getirildi. Daha sonra, 50 ppm'lik standarttan 2 ml alıp, 100 ml'lik balon jojeye aktarıldı ve üstü aseton ile tamamlanarak 1 ppm'lik standart elde edildi. Bu 1 ppm (1000ppb)'lik standarttan 100 ppb'lik standart hazırlamak için, 10 ml alıp, 100 ml'lik balon jojeye üstü aseton ile tamamlanarak 100 ppb'lik standart elde edildi. Daha sonra bu 100 ppb'lik standarttan sırası ile 0,5, 1, 2, 5 ve 10 ppb naftalin çalışma standardı hazırlandı.

2.1.3. Alet ve Malzemeler

Gaz Kromatografisi (GC): Agilent Techonologies 6890N Network GC System (Şekil 2.1)

Kütle Spektrometresi(MS) :Agilent Techonologies 5975 Mass Selective Detector (Şekil 2.2)

Gaz Kromatografisi Kolon: J&W Agilent Techonologies 19091S-433 HP-5MS

SPME (Katı Faz Mikroekstraksiyon) Fiber Assembly Supelco-Lot.57330-U

Su banyosu: İntersonik MİMİ 4

Otomatik pipetler: Smart Accumax 10-100 µl, Isolab Laborgerate Gmbh 1-5 ml

Hassas terazi: Precisa 205 A SCS

Vorteks: Fisher Scientific Model 232

Saf su cihazı: Barnstead EASY pure RF

Balon joje: 10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml

Vial: 40 ml

Manyetik karıştırıcı: IKA color squid



Şekil 2.1. Gaz Kromatografisi (GC) Agilent Techonologies 6890N Network GC System.



Şekil 2.2. Kütle Spektrometresi (MS) Agilent Techonologies 5975 Mass Selective Detector.

2.2. Gaz Kromatografi Isı Programı ve Kütle Spektrometre Ayarları

Isı programı, analitlerin birbirlerinden ve matriksten gelen kirleticilerden ayrılmasını sağlayacak ve ölçüme uygun yapıda pikler verecek şekilde ayarlandı. Enjektör ısı 200 °C'ye, kolon ısı başlangıçta 50 °C'ye getirilip, 2 dakika beklendikten sonra, 20 °C /dak artışla 230 °C'ye toplam 29 dakikada gelecek şekilde ayarlandı. Taşıyıcı gaz olarak sabit akış hızı 1,0 ml/dak olacak şekilde Helyum (% 99,995 saflıkta) kullanıldı.

2.3. Yöntem ve Örneklerin GC-MS'de Ölçülmesi

Örneklerin hazırlanmasında, Türk Standartları (TS) 3036 balda naftalin tayini yöntemine uygun olarak katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi kullanılmıştır. Toplanan numuneler temiz ve kuru cam viallere 1 g olacak şekilde tartıldı. Daha sonra örnekler üzerine 10 ml deiyonize su ve 50 µl internal standart ilave edilerek seyreltilti. Bu cam viallere SPME uygulanarak 45 dakika manyetik karıştırıcıda tutularak naftalinin polimetilsiloksan fiber üzerine tutulması sağlandı. SPME fiber üzerinde toplanan naftalin GC kolonuna verilerek, yaklaşık 30 dk beklendikten sonra okundu. Fiber cihaza uygulanarak elde edilen pikler ölçüldü. Bilinen internal standardı pikinin alanı ve derişimi ile naftalin pik alanı arasında doğru orantı kurularak sonuçlar değerlendirildi.

2.4. Yöntem Validasyonu

Yöntemin validasyonu Türk Standartları (TS) 3036'da verilen “Naftalin en çok 10 ppb olacaktır” sınır değerine göre yapılmıştır. Çalışmada geliştirilmiş TS 3036 yöntemi kullanıldığı için yöntemle ilgili sadece validasyon (geçerli kılma) çalışması yapılmış olup, validasyon kriterleri olarak doğrusallık (linearity), tespit limiti (Limit of Detection - LOD), ölçüm limiti (Limit of Quantification - LOQ), özgüllük/seçicilik (specificity/selectivity), tekrarlanabilirlik (repeatability) ve geri kazanım (recovery) parametreleri değerlendirildi.

2.4.1. Özgüllük/Seçicilik (Selectivity/Specifity)

Bir yöntemin özgüllüğü, örnek içerisindeki analitin, diğer analitlerle karışmaksızın ayırt edilebilmesi, seçicilik ise analitin, analiz edileceği matrikste doğru olarak tespit edilmesidir. Özgüllük/seçicilik çalışması için, naftalin içermeyen örneğe 1 ppb naftalin ve internal standardı katılarak elde edilen kromatogram, naftalin içermeyen bal kromatogramı ile karşılaştırılmıştır.

2.4.2. Doğrusallık (Linearity)

Doğrusallık çalışması için naftalin standardından 0,5, 1, 2, 5 ve 10 ppb olacak şekilde 5 farklı seviyede örnek hazırlanarak cihaza enjeksiyonu yapıldı. Konsantrasyona karşı okunan sinyal grafiğe geçirilerek lineer grafik çizilmiştir. Grafiğin kabul edilmesi için $R^2 \geq 0,995$ (korelasyon katsayısı) olması gerekmektedir. Çalışmadan elde edilen grafiğin R^2 'si $\geq 0,998$ olduğundan kalibrasyon grafiği doğrusal olarak kabul edilmiştir.

2.4.3. Tespit Limiti (Limit of Detection – LOD) ve Ölçüm Limiti (Limit of Quantification – LOQ)

En düşük tespit edilebilir sınır (Limit of Detection LOD) ve en düşük ölçüm sınırı (Limit of Quantitation LOQ) değerleri için naftalin içermeyen bal örnekleri ile çalışıldı. LOD ve LOQ hesaplanması amacıyla, 0,1, 0,2, 0,5, 1 ve 2 ppb'lik standartlardan 5'er kez enjeksiyon yapıldı (5×5) ve sonuçların standart sapmasından LOD, 0,1 ppb ve LOQ, 0,5 ppb olarak tespit edildi.

2.4.4. Geri Kazanım (Recovery)

Bal naftalin değeri için TS 3036'da tek bir limit değeri verilmiştir. Dolayısıyla geri kazanım çalışması için bu limit değerinin içinde tek konsantrasyonda çalışma yapılmıştır. Geri kazanım çalışması için naftalin içermeyen bal numunesine 1 ppb standart eklenmiştir. % Geri Kazanım = (Bulunan Konsantrasyon/Teorik

Konsantrasyon) x100 formülüne göre 1 ppb naftalin katılan bal örneklerinin geri kazanım yüzdeleri çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. 1 ppb naftalin katılan bal örneklerinin geri kazanımları.

N (numune)	Geri Kazanım (%)
1	105
2	99
3	125
4	83
5	121
6	95
7	99
ORT=	103,86 ± 14,74

2.4.5. Doğruluk (Accuracy)

Bilinen miktarda naftalin eklenen ve içerisinde naftalin bulunmayan numuneye belirli miktarlarda naftalin eklenerek numunede geri kazanım çalışması yapılmıştır. AOAC (Peer-Verified Methods Program) tablosuna göre maksimum limit olan 10 ppb için naftalin geri kazanım aralığı 80-110’ dur. Yapılan çalışmada doğruluk referans değerlere uygun olarak tespit edilmiştir.

2.4.6. Tekrarlanabilirlik (Repeatability)

Valide edilmiş TS metodu kullanıldığı ve aynı cihazda aynı analizci tarafından yapılan analizler için tekrar üretilebilirlik çalışması yapılmadı. Tekrarlanabilirlik ise; 1 ppb naftalin katılan örneklerde yapılan 7 adet çalışma ile tespit edildi. Naftalin için Relatif Standart Sapma (RSD) %0,14 olarak bulundu.

3. BULGULAR

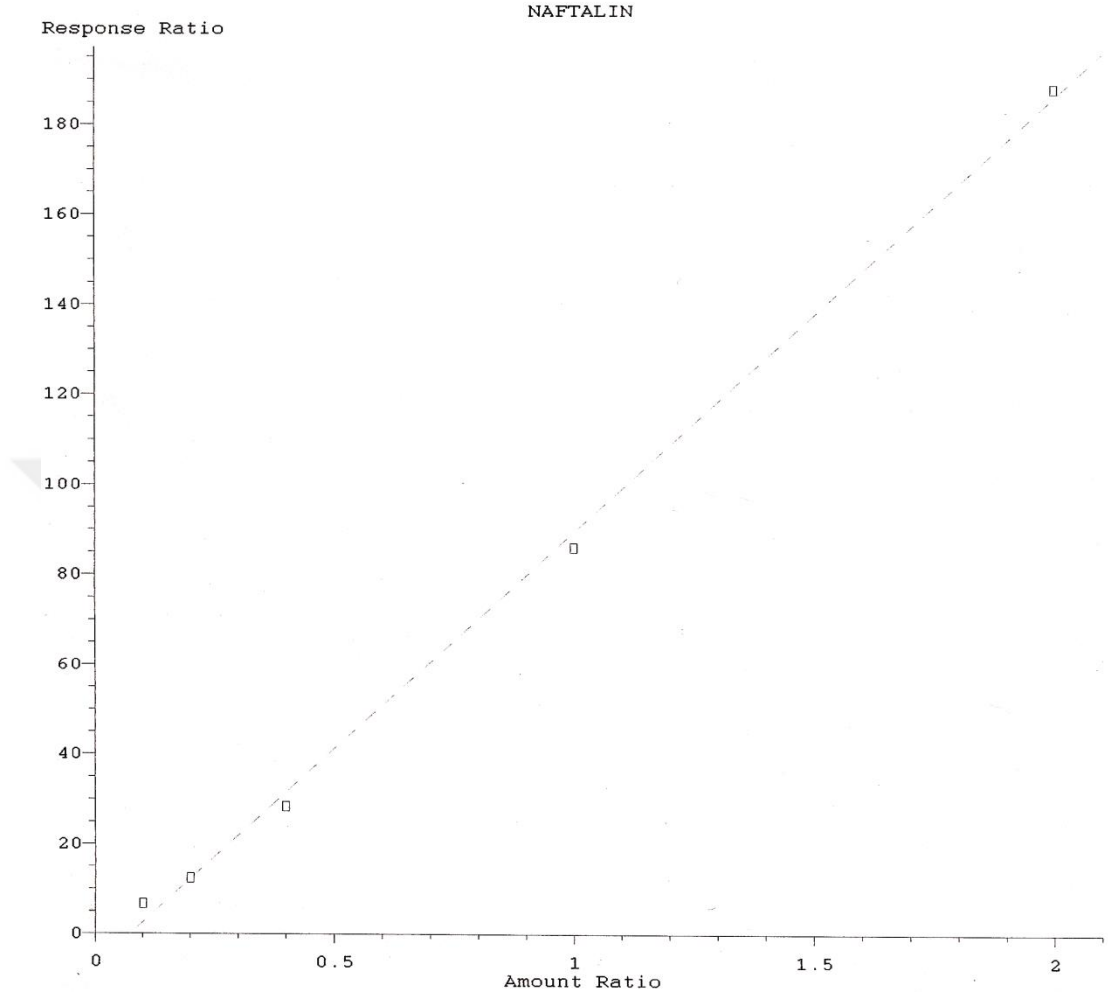
Süzme ballarda naftalin kalıntılarının GC-MS yöntemi ile belirlenmesini amaçlayan bu çalışmada toplanan 120 adet süzme bal örneğinin 11 tanesinde (%9,16) değişik oranlarda naftalin kalıntısı tespit edilmiştir.

Analiz edilen bal örneklerinin kaynağına göre dağılımı ve bulunan naftalin kalıntı düzeyleri incelendiğinde, 98 adet çiçek balının 9 tanesinde (%9,18) ve 22 adet çam balının 2 tanesinde (%9,09) oranında naftalin kalıntısı tespit edilmiş olup, genel değerlendirmede naftalin pozitif çiçek ve çam balı örnekleri arasında oransal bir farklılık gözlemlenmedi. İncelenen bal örneklerinin kaynağına göre oransal dağılımı ve bulunan naftalin kalıntı düzeyleri çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Naftalin bulunan bal örneklerinin oransal dağılımı ve naftalin kalıntı düzeyleri (%).

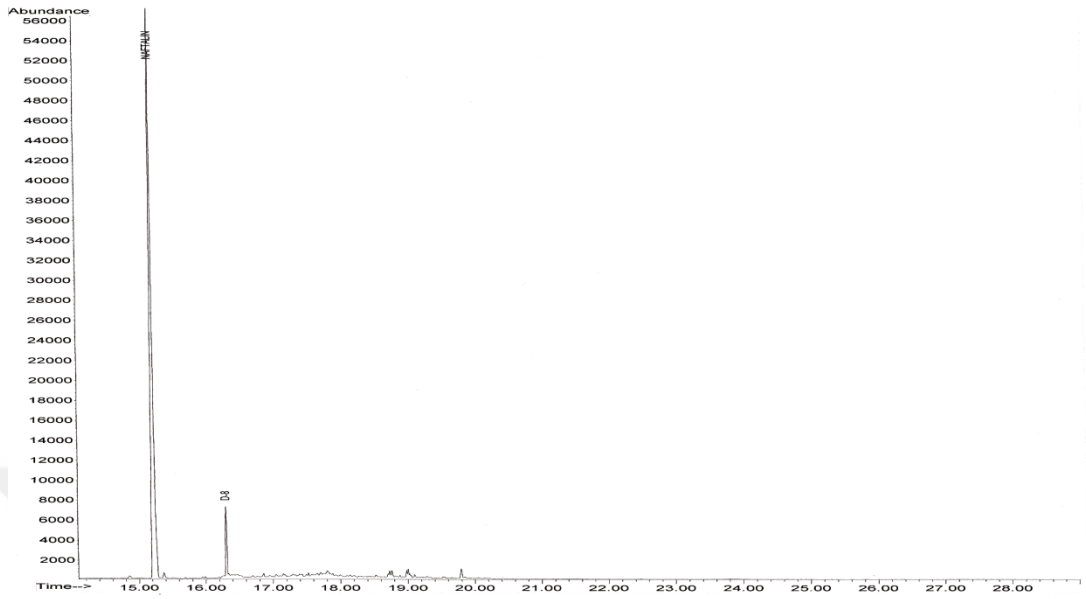
Bal Örnekleri	Örnek Sayısı (n/N)	Pozitif Örnek	Pozitif Örnek Oranı (%)	Pozitif Örneklerin Min-Max (ppb)
Süzme Bal	120	11/120	9,16	1,1-6,2
Süzme Çiçek Balı	98/120	9/98	9,18	1,1 - 6,2
Süzme Çam Balı	22/120	2/22	9,09	1,6 - 2,3

GC-MS’de naftalin kalibrasyon eğrisi şekil 3.1’de gösterilmiştir.



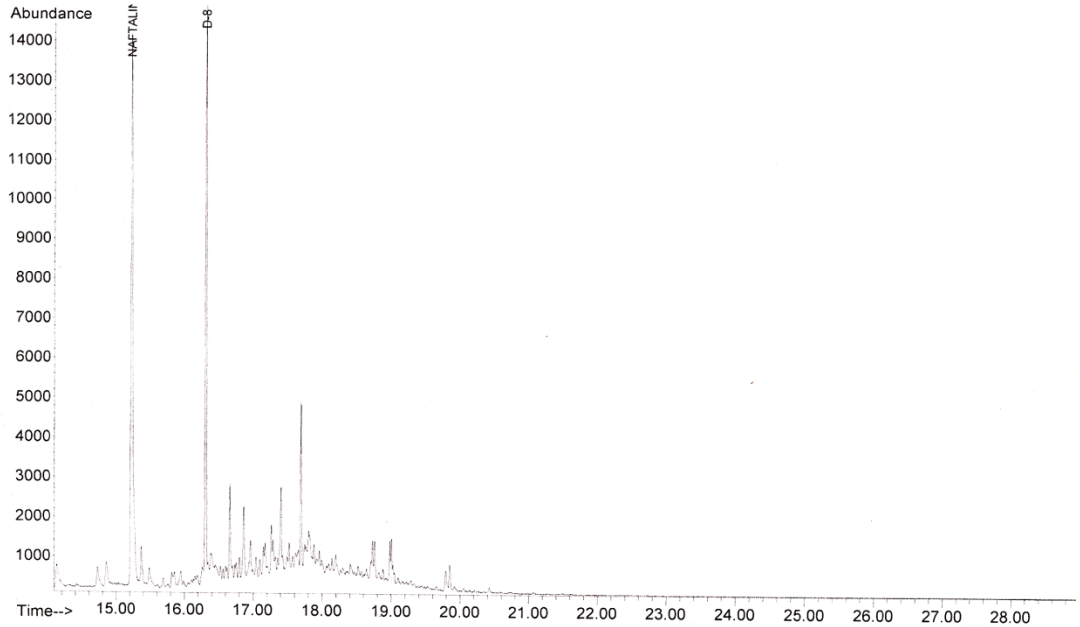
Şekil 3.1. GC-MS’de naftalin kalibrasyon eğrisi.

1 ppb naftalin standardının GC-MS kromatogramı şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. 1 ppb naftalin standardının GC-MS kromatogramı.

Naftalin kalıntısı bulunmayan bala ait GC-MS kromatogramı şekil 3.3’de gösterilmiştir.



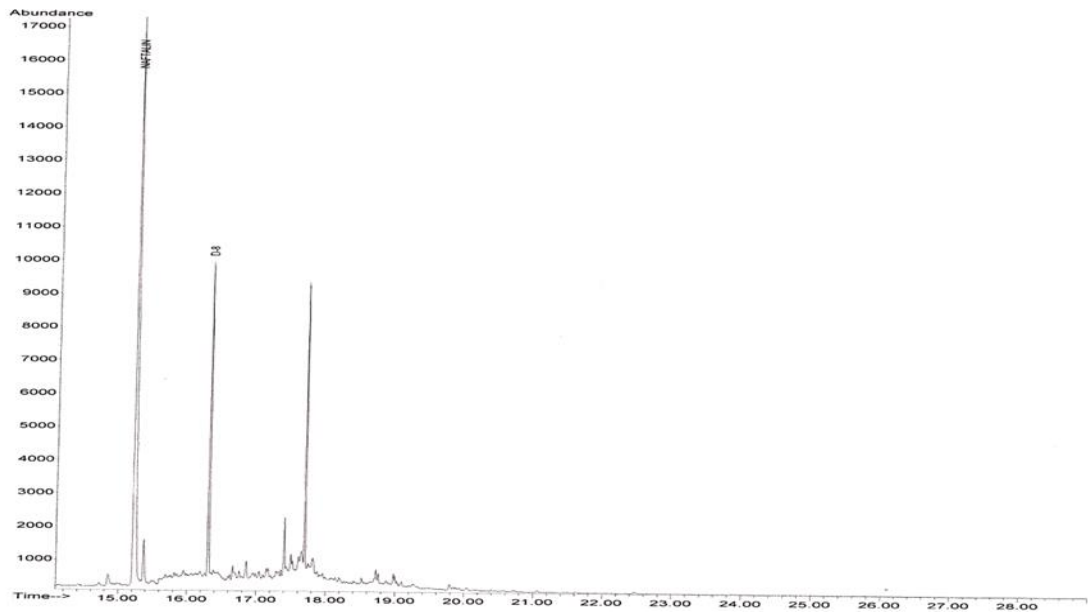
Şekil 3.3. Naftalin kalıntısı bulunmayan bal numunesinin GC-MS kromatogramı.

Naftalin kalıntısı bulunan bal numuneleri, bunlara ait naftalin kalıntı miktarları ve balın kaynakları çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

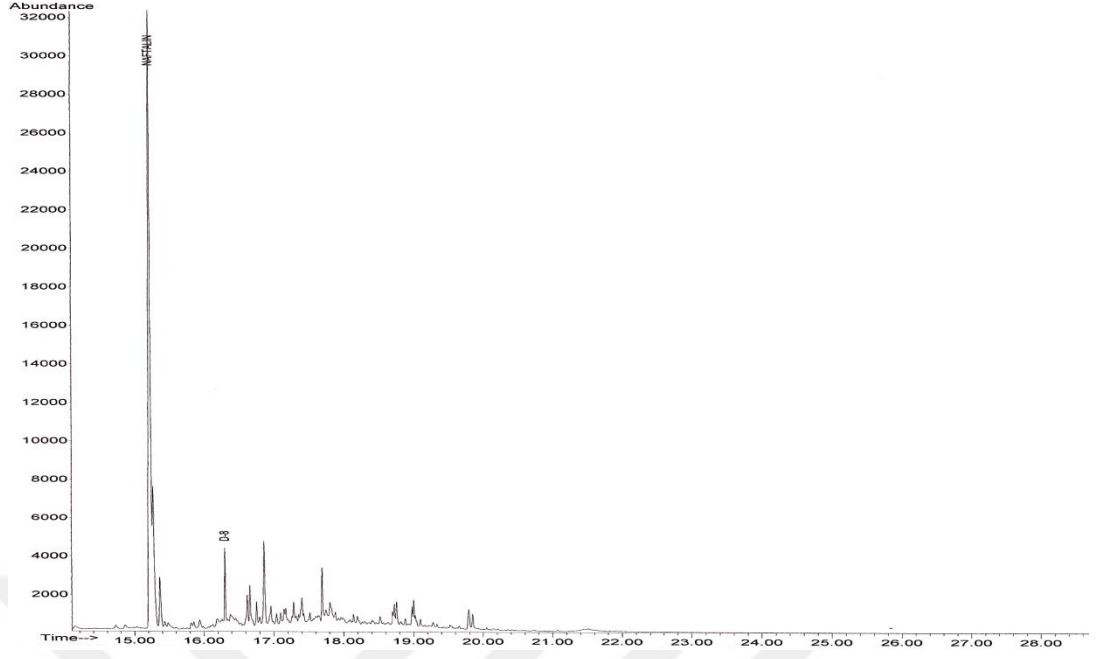
Çizelge 3.2. Naftalin kalıntısı bulunan bal numuneleri, bunlara ait naftalin kalıntı miktarları ve balın kaynakları.

S/N	Numune No	Naftalin Miktarı (ppb)	Balın Kaynağı
1	7	3,7	Çiçek Balı
2	20	1,6	Çam Balı
3	33	1,9	Çiçek Balı
4	37	6,2	Çiçek Balı
5	50	1,1	Çiçek Balı
6	54	1,9	Çiçek Balı
7	69	1,8	Çiçek Balı
8	79	1,1	Çiçek Balı
9	98	1,5	Çiçek Balı
10	107	2,3	Çam Balı
11	112	1,6	Çiçek Balı

Aşağıda numune olarak alınan ballara ait minimum ve maksimum naftalin kalıntılarının çizelgeleri ve bunlara ait naftalin miktarları gösterilmiştir.



Şekil 3.4. 1,1 ppb naftalin kalıntısı tespit edilen 50 nolu bal numunesinin GC-MS kromatogramı.



Şekil 3.5. 6,2 ppb naftalin kalıntısı tespit edilen 37 nolu bal numunesinin GC-MS kromatogramı.

4. TARTIŞMA

Türkiye'nin farklı iklim ve coğrafik bölgelerinde üretilip, Ankara ilinde tüketime sunulan, 21 farklı firmaya ait 120 süzme bal numunesi naftalin kalıntısı yönünden analiz edilen bu çalışmada, naftalin kalıntıları GC-MS yöntemi ile belirlenmiş olup, süzme bal örneklerinin 11 tanesinde (%9,16) naftalin kalıntısı tespit edilmiştir.

Süzme bal numunelerinde naftalin kalıntısı belirlenmesine yönelik yapılan araştırmalarda; Castle ve ark. (2004)'larının İngiltere'de marketlerden temin ettikleri 49 adet bal örneğinde GC-MS yöntemi ile yaptıkları araştırmada, bal örneklerinden 2 tanesinde 19 ve 62 µg/kg toluen, 0,5 µg/kg o-ksilen tespit edildiği, etilbenzen ve naftalin kalıntısına ise rastlanmadığı bildirilmiştir. Bogdanov ve ark. (2004), 1997-2002 yılları arasında 173 adet İsviçre kökenli ve 287 adet ithal olmak üzere toplam 460 adet bal numunesinde naftalin kalıntısı incelemişler, sadece 2 adet balda naftalin kalıntısı tespit etmişlerdir. Castle ve ark. (2004) ve Bogdanov ve ark. (2004) tarafından bildirilen sonuçlar, çalışmamızda elde edilen oranlardan düşüktür. Naftalin kalıntı oranlarının düşük olması bu ülkedeki bilinçli üreticiler ve kaliteli üretim ile ithal edilen ürünlerde kontrol ve yasal düzenlemelerin yeterince uygulandığı ile ilişkilendirilebilir.

Galleria mellonella L. (balmumu güvesi)'den bal arısı peteklerinin korunması için kullanılan kimyasal madde kalıntısının araştırıldığı bir çalışmada, 3 yıl süre ile 115 ticari bal ve 1060 arıcıdan toplanan bal örneklerinde GC-MS yöntemi ile naftalin analizi yapılmıştır. Naftalin, ilk yıl ticari ballarda %15, arıcılardan temin edilen ballarda %5 oranında tespit edilmiş olup, sonraki iki yıl boyunca bir azalma (sırayla %4 -%1) olduğu bildirilmiştir (Tananaki ve ark., 2006). Ülkemizde 2003 yılında Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığının kalıntı izleme programı kapsamında yürüttüğü çalışmada, tüketime sunulan ballardan analiz edilen 118 adet bal örneğinin 26'sında (%22) naftalin kalıntısı tespit edilmiştir (Daş, 2004). Yunanistan'da yapılan bir çalışmada 90 adet balda naftalin bakılmış olup, bunlardan %78.9'unda naftalin iz

miktarda bulunurken, %5.6'sında ise bulunan naftalin miktarı maksimum kalıntı düzeyinin üzerinde çıkmıştır (Harizanis ve ark., 2008). Romanya'da yapılan ve 103 bal örneğinde GC-MS metodu ile naftalin kalıntısının incelendiği başka bir araştırmada, örneklerin 16 tanesinde (%15,5) naftalin kalıntısı tespit edilmiştir (Zugravu ve ark., 2008). Tananaki ve ark. (2006), Daş, (2004), Harizanis ve ark. (2008) ve Zugravu ve ark. (2008) tarafından bildirilen sonuçların, bu çalışmada bulunan sonuçlardan yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum özellikle üreticilerin naftalin kullanımına hala devam ettiğini ve bilinçli bir üretim modeli uygulamadıklarının göstergesi olmakla beraber, yeterli kontrol olmadığı ve yasal düzenleme eksiklikleriyle açıklanabilir.

Balda naftalin tespitine yönelik yapılan diğer bir çalışmada ise, 25 adet bal örneği 1,2-dibrometan, 1,4-diklorbenzen ve naftalin yönünden GC-MS ile incelenmiştir. 1,2-dibrometan incelenen bal örneklerinde tespit edilmezken, sadece bir adet bal örneğinde 1,4-diklorbenzen ve naftalin kalıntısı konsantrasyonunun 10 µg/kg'ı aştığı bildirilmiştir (Tananaki ve ark., 2005). Tananaki ve ark. (2005) tarafından bildirilen sonuçlar, üreticilerin sorunu çözmede gayret sarfettikleri ve *Galleria mellonella* L. (balmumu güvesi)'ne karşı alternatif çözüm yolları bulduklarının bir göstergesi olarak değerlendirilebilir.

Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan 53'ü market ve 47'si pazar balının HPLC yöntemi ile yapılan incelemesinde, 1 bal örneğinde 1.13 µg/kg naftalin olduğu tespit edilmiştir (Beyoğlu ve Omurtag, 2007). Bu çalışmada bulunan sonuçlar, çalışmamızda elde edilen oranlardan düşüktür. Naftalin tespit oranlarının düşük olması özellikle yöntem farklılığı ve buna bağlı olarak tespit edilme sınırının daha yüksek olması ile açıklanabilir.

Türkiye genelinde toplanan 200 üretici ve 10 firma balının naftalin yönünden incelenmesi sonucunda; Ege Bölgesinde 4, Doğu Anadolu Bölgesinde 1, İç Anadolu Bölgesinde 1 ve firma bal örneklerinden 1 bal örneğinde olmak üzere toplam 7 (%3,3) bal örneğinde naftalin kalıntısının GC-MS yöntemi ile tespit edildiği bildirilmiştir (Gül, 2008). Bu durum üreticilerin sorunu çözmede gayret sarfettikleri

ve *Galleria mellonella* L. (balmumu güvesi)'ne karşı alternatif çözüm yolları bulduklarının bir göstergesi olarak değerlendirilebilir.

Toptancı (2013), Türkiye genelinde arıcılardan topladığı 98 bal örneğini GC-MS yöntemi ile naftalin kalıntısı yönünden incelemiş olup, çalışmada 68 adet numunede (%69) naftalin kalıntısı tespit ettiğini, 29'unda (%29) ise bulunan naftalin miktarının Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde yer alan 10 ppb'nin üzerinde olduğunu tespit etmiştir. Toptancı (2013)'nın sonuçları, bu çalışmada elde edilen naftalinin %9,16'lık bulunma sıklığından daha yüksek olmuştur. Bu sonuç, ülkemizde özellikle üreticilerin naftalin kullanımı konusunda hala ısrarcı olduklarının bir göstergesidir.

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) balda bulunan kalıntısının GC-MS yöntemi ile incelendiği bir çalışmada, Niğde ilinde toplam 67 adet bal örneğinden 24 adedinde (%35,8) naftalin kalıntısına rastlanırken, bunlardan 3 adedinde naftalin miktarının Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde yer alan 10 ppb'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Yine 67 adet bal örneğinden, 6 örnekte benzo(a)piren ve 8 örnekte ise antrasen kalıntısına rastlandığı yapılan çalışmada bulunmuştur (Yakupoglu, 2010). Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2005 yılı içerisinde yaptığı bal incelemelerinde, 8 bin 115 denetim yapmıştır. Burada incelenen, 356 numuneden 137'sinin mevzuata uygun olmadığı, 5 firma hakkında suç duyurusunda bulunulduğu, 66'sı hakkında idari para cezası uygulandığı ve 21 bin 285 kilo bala el konulduğu ve naftalin kalıntısı tespit edilen bal üreten firmaların bulunduğu bildirilmiştir (Anon, 2009). Karadeniz Bölgesinde yer alan illerde yapılan bir çalışmada, arı yetiştiricilerinden toplanan 209 örnekte naftalin kalıntısı GC-MS yöntemi ile incelenmiştir. Bu örneklerde ortalama naftalin oranı $4,04 \pm 0,48$ ppb düzeyinde bulunurken, incelenen örneklerden 20 tanesinde (%9,5) ise TGK bal tebliğinde belirtilen 10 ppb'den daha yüksek miktarda naftalin tespit edilmiştir (Derebaşı ve ark., 2014). Yakupoglu, (2010), Anon, (2009) ve Derebaşı ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmalarda bulunan naftalin kalıntısı, bu çalışmanın sonucundan yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ülkemizde yapılan bu çalışmalarda tespit edilen naftalin düzeyinin oldukça yüksek olması, arı yetiştiricilerinin bu etken

maddeye kolay ulaştıklarının ve uygulama kolaylığıyla birlikte etkin bir denetim ve kontrol sisteminin uygulanmadığının bir göstergesidir.

Ülkemizde, arı yetiştiriciliğinde naftalin balmumu güvesine karşı hala bilinçsizce kullanılması ve incelenen ballarda oldukça yüksek oranda naftalin tespit edilmiş olması bu balların halk sağlığı ve gıda güvenliği açısından potansiyel bir tehlike oluşturduğunun düşündürmektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Ankara ilinde tüketime sunulan, 21 farklı firmaya ait 120 süzme bal numunesi naftalin kalıntısı yönünden GC-MS yöntemi ile incelenmiş olup, süzme bal örneklerinin 11 tanesinde (%9,16) naftalin kalıntısı olması, bal tüketiminde naftalin kalıntısı riskinin sağlık açısından potansiyel sağlık tehlikesi oluşturabileceğini ortaya koymuştur. İncelenen örneklerde bulunan naftalin kalıntısı miktarı değerlendirildiğinde Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde belirtilen yasal sınırın yani 10 ppb'nin altında olduğu görülmüştür.

Avrupa Topluluğu (EC) ve Çevre Koruma Örgütü (EPA) naftalinin insan sağlığına zararlı olduğunu ve karsinojen olarak C grubuna dahil olduğunu bildirmişlerdir. Uluslararası Kanseri Araştırma Örgütü (IARC) sınıflandırmasında ise, naftalini 2B grubunda insanlarda yeterli karsinojenik kanıt olmayan, ancak hayvan deneylerinde yeterli karsinojenik kanıt olan maddeler grubunda değerlendirmiştir. Naftalin, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) sınıfında yer almakta olup, PAH'lar karsinojenik ve mutajenik etkileri iyi bilinen ve çevrede yaygın bir şekilde bulunabilen çevre kirleticileridir. Dünya Sağlık Örgütü, Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi ve Avrupa Birliği kuruluşları bu tehlikelere karşı ballarda kalıntı ve kontaminantları önlemek için etkili bir koruma ve kontrol yöntemi geliştirmeye çalışmaktadır.

Bal üreticilerinin, naftalin, pestisit ve ilaç kalıntılarına karşı bilinçlendirilmesi, bu kalıntıların tehlikeleri hakkında ve önlenmesi amacıyla alınabilecek tedbirler konusunda eğitilmesi önemlidir. Bununla beraber, bal ve bal ürünlerinde bulunan ve sağlığı doğrudan veya dolaylı etkileyen kalıntı ve kontaminantları inceleyen ve kontrolünü yapan kurumların desteklenmesi gerekmektedir.

Ülkemizde balda naftalin kalıntısı problemi balın ihracatı gündeme geldiğinde ön plana çıkmakta olup, iç tüketime sunulan ballarda günümüzde TGK

Bal Tebliğinde naftalin miktarına sınırlama getirilmiş olmasına rağmen tam ve yeterli bir kalite kontrolü yapılamamakta ve ülkemiz insanının sağığı risk altına girmektedir.

Türkiye’de bu konu ile ilgili yapılan çalışmalar yeterli miktarda değildir. Bu nedenle çalışmaların artması, ballara naftalin bulaşmasının engellenmesi ve ballardaki kalıntı oranlarının düşürölmesi açısından önemlidir. Ballarla ilgili çalışma sayısı artıkça, ülkemizde arıcılığın gelişmesine katkı sağılayacak ve daha kaliteli bal ve bal ürünleri elde edilmesinde yararlı olacaktır.

Sonuç olarak, ülkemizde arı yetiştiriciliğinde naftalin balmumu güvesine karşı halen bilinçsizce kullanılmaktadır. Dünyada ve Avrupa’da olduğı gibi naftalin kalıntısı içeren ballar halk sağığı açısından önemle izlenmeli ve denetimleri yapılmalıdır. Öncelikle ülkemiz insanının sağılıklı ve kaliteli bal ve bal ürünlerini tüketmesi, ikincil olarak da ekonomik fayda bakımından, ülkemizde üretilen balların naftalin kalıntısı açısından incelenmesine daha fazla önem verilerek denetim ve kontrollerinin düzenli bir şekilde yapılması gerekmektedir.

ÖZET

Süzme Ballarda GC-MS Metodu ile Naftalin Kalıntısının İncelenmesi.

Bal, doğanın bal arıları vasıtasıyla bize sunduğu, birçok fonksiyonel özelliğe sahip eşsiz bir gıdasıdır. Tarım alanlarında, yabancı otlara ve tarım ürünlerine zarar veren canlılara karşı kullanılan ilaçlar, kirlenmiş sular, sanayi artıkları ve arı hastalıklarına karşı kullanılan ilaç kalıntıları bal gibi değerli bir gıdada kalıntı bulunmasına sebep olmaktadır. Naftalin, bu bulaşanlar arasında, önceki yıllarda Türkiye’de üretilen ballarda karşımıza çıkan en önemli problemlerden birisidir. Bu çalışma, insanlarda önemli sağlık problemlerine neden olabilecek naftalinin, Türkiye’nin farklı iklim ve coğrafik bölgelerinde üretilen ve Ankara’da tüketime sunulan 120 adet ticari süzme bal (98 adet süzme çiçek balı, 22 adet süzme çam balı) örneğinde olası kalıntısının GC-MS yöntemi ile varlığının belirlenmesi amacı ile yapılmıştır.

Bu araştırma sonucunda, incelenen bal örneklerin %9,16’sının (11/120) naftalin kalıntısı yönünden pozitif olduğu saptanmıştır. Pozitif bal örneklerindeki naftalin kalıntı düzeyinin ise 1,1 ile 6,2 ppb arasında olduğu tespit edilmiştir. Analiz edilen bal örneklerinin orijinine göre dağılımında ise süzme çiçek balı örneklerinin %9,18’inin (9/98), süzme çam balı örneklerinde %9,09’unun (2/22) naftalin kalıntısı yönünden pozitif olduğu saptanmıştır. Pozitif süzme çiçek balı ve çam balı örneklerindeki kalıntı düzeylerinin sırası ile en düşük 1,1-1,6 ppb, en yüksek 6,2-2,3 ppb arasında değiştiği saptanmıştır.

Sonuç olarak, naftalin kalıntısı bulunan pozitif örneklerdeki miktar Avrupa Birliği Direktifi ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde belirtilen yasal limit değerlerin (10 ppb) altındadır. Buna rağmen ballarda naftalin kalıntısı tespit edilmesi Türkiye’de üretilen ballarda bir sorun olarak karşımıza çıkmakta olup, ballarda naftalin kalıntısı ülkemizde halen halk sağlığı ve gıda güvenliği açısından riskler barındırmaktadır.

Anahtar kelimeler: Bal, GC-MS, Kalıntı, Naftalin,

SUMMARY

Determination of Naphthalene Residues in Honey by GC-MS.

Honey is a unique and multi-functional nutrient, that nature granted us by bees. Agricultural chemicals used against pest and organisms detrimental to agricultural products in farmlands, polluted waters, industrial waste and residue of chemical against bee-related disease result to form residue in a valuable nutrient such as honey. Among these contaminants, naphthalene proves to be one of the crucial problems with regard to honey produced in Turkey in recent years. This study is purported to determine the probable existence of residue resulted by naphthalene - that may cause serious health problems- via application of GC-MS method based on samples of 120 commercial products of honey (98 extracted-flower, 22 extracted-pine).

In this study, 9.16% (11/120) of the samples proved to be positive with regard to naphthalene residue. The level of residue turned out to be between 1,1 and 6,2 ppb. As per the percentage of honey samples due to their origin, extracted-flower samples corresponding to 9.18% (9/98) and extracted-pine samples corresponding to 9.09% (2/22) proved to be positive regarding the naphthalene residue. Positive results of extracted-flower and -pine samples regarding the residue have been noticed to vary between 1,1-1,6 ppb at minimum, 6,2-2,3 ppb at maximum.

As a result, the naphthalene residue level ascertained in the positive samples remains below the legal value-limit prescribed in the EU Directive and Turkish Food Codex, Communiqué on Honey (10 ppb). Nonetheless, the ascertainment of naphthalene residue is a constant problem regarding the honey produced in Turkey while the naphthalene residue in honey still implicates risks endangering public health and food security.

Key Words: Contaminant, GC-MS, Honey, Naphthalene

KAYNAKLAR

- AKSOY Z, DIĞRAK M (2006). Bingöl ve yöresinde toplanan bal ve propolisin antimikrobiyal etkisi üzerine in vitro araştırmalar. *Fırat Üni. Fen ve Müh. Bil. Derg.* **18(4)**: 471–478.
- ALBERO B, SANCHEZ-BRUNETTE C, TADEO JL (2001). Multiresidue determination of pesticides in honey by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography with electron-capture detection. *J AOAC Int.* **84**: 1165–1171.
- ALBERO B, SANCHEZ-BRUNETTE C, TADEO JL (2003). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in honey by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography/mass spectrometry. *J AOAC Int.* **86**: 576–582.
- ALI AT, CHOWDHURY MN, AL HUMAYYD MS (1991). Inhibitory effect of natural honey on *Helicobacter pylori*. *Trop. Gastroenterol.* **12(3)**: 139–143.
- ALVAREZ-SUAREZ J, TULIPANI S, ROMANDINI S, BERTOLI E, BATTINO M (2010). Contribution of honey in nutrition and human health. *Mediterr. J. Nutr. Metab.* **3**: 15-23.
- AL-WAILI NS (2004). An alternative treatment for pityriasis versicolor, tinea corporis and tinea faciei with topical application of honey, olive oil, and beeswax mixture: an open pilot study. *Complement Ther. Med.* **12**: 45–47.
- ANON (1880a). National Toxicology Programe (NTP): Unpublished subchronic toxicity study: naphthalene (C52904), Fisher 344 rats. Prepared by Battelle's Columbus Laboratories under subcontract No.76-34-106002.
- ANON (1986). US Enviromental Protection Agency. Heallth and enviromental effects profile for naphthalene. EA/600/X-86/241. Enviromental criteria and assesment office, office of research and development, Cincinati, OH, 1986.
- ANON (1998a). US Enviromental Protection Agency. Toxicological Review of Naphthalene, August, 1998.
- ANON (1998b). US Enviromental Protection Agency. Toxicological Review of Naphthalene (CAS No. 91-20-3) in Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). National Center For Enviromental Assesment Cincinati, OH, 1998.
- ANON (1999a). www.airborne.co.nz/enzmes.shtml
- ANON (1999b). US Enviromental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Naphthalene. National Center For Enviromental Assesment, Office of Research and Development, Washington, DC, 1999.

- ANON (2000). NIH, Public Health Services: Toxicology and carcinogenesis studies of naphthalene in F344/N rats (Inhalation studies), NIH Publication No. 01-4434, NTP TR 500, p.1-11, December 2000.
- ANON (2001c). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Teşkilatlanma ve Destekleme Genel Müdürlüğü, Çiftçi Eğitimi ve Yayım Serisi. No:33.
- ANON (2002a). www.epa.gov/tri/trichemicals/Naphthalene.pdf
- ANON (2002b). Naphthalene, International Agency for Research on Cancer (IARC) Summaries & Evaluations. **82**: 367.
- ANON (2003a). US Enviromental Protection Agency. Helth Effects Support Document for Naphthalene, February, 2003.
- ANON (2004). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı: Arıcılık. Çiftçi Eğitim Serisi Yayınları No: 2004/2, 1-93, Ankara
- ANON (2005). www.zmo.org.tr.
- ANON (2006a). www.fao.org
- ANON (2006b). Honey, Carribean Food and Nutrition Institue. Nyam News. 1-2
- ANON (2007). www.beevenom.com/Apitherorganizations.html
- ANON (2008a). www.docstoc.com/docs/119120290/aricilik-bal-uretimi#
- ANON (2008b). www.gidabilimi.com/makaleler/34-makaleler/2254-bal-ve-balda-kalitekavra
- ANON (2009). www.beyazkovan.com/component/option,com_fireboard/Itemid,27/funcview/catid,8/id,5167/
- ANON (2010a). www.tuik.gov.tr/Tarım İstatistikleri Özeti.
- ANON (2010b). Türk Standartları Enstitüsü, TS 3063, Bal, Ankara, Ocak 2010.
- ANON (2010c). www.aricilik.info/haberler/402-turkiye-ariciligin-guncel-durum-analizi.html
- ANON (2010d). www.belgeler.com/blg/2naw/tez
- ANON (2010e). www.files.smooth_on.com/viscositchart.pdf
- ANON (2010f). www.hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/.../gida/.../Balanalizleri_1.pdf
- ANON (2012a). www.tse.org.tr/docs/standard-ve-ekonomik-teknik-dergi/tse_haziran_web.pdf?sfvrn=2
- ANON (2012b). www.gkgm.gov.tr/mevzuat/kodeks_liste.html
- ANON (2012c). www.epa.gov/opp00001/health/cancerfs.htm

- ANON (2012d). [www.mevzuat.basbakanlik.gov.tr/ Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5. 16155](http://www.mevzuat.basbakanlik.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.16155&Mevzuatilişki=hayvan)
Mevzuatilişki=hayvan
- ANON (2013a). [www.ordutb.org.tr/admin/dosya/aricilik_son\(_2013\)\(1\).pdf](http://www.ordutb.org.tr/admin/dosya/aricilik_son(_2013)(1).pdf)
- ANON (2013b). [www.Kuzey Anadolu Bölgesi Arıcılık ve Arı Ürünleri Sektörü](http://www.KuzeyAnadoluBölgesiArıcılıkveArıÜrünleriSektörü). Dr. Mehmet Ali ÇAKAL. Araştırma ve Planlama Birimi.
- ANON (2014). www.nutritiondata.self.com/facts/sweets/5568/2
- ANON (2015a). www.tarim.gov.tr/sgb/Belgeler/sagMenuVeriler/HAYGEM.pdf
- ANON (2015b). www.disticaret.biz.tr/2015/07/bal-ihracat-ve-ithalati.html
- ARIAS VC, CASTELLS RC, MALACALZA N, LUPANO CE, CASTELLS CB (2003). Determination of oligosaccharide patterns in honey by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. *Chromatographia*. **58**: 797–801.
- ARSLAN I (2008). Kars ve Ardahan yörelerinde üretilen ve satışa sunulan ballarda naftalin kalıntısının araştırılması. TC Kafkas Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kars.
- AYDIN L GİRİŞGIN, O. (2003). Arıcılıkta ilaç kullanımı ve Avrupa Birliğine uyum, II. Marmara Arıcılık Kongresi Bildirileri Kitabı, 28–30 Nisan, 133–139.
- BAKKE K, STRUBLE C, GUSTAFSSON JA, GUSTAFSSON B (1985). Catabolism of premercapturic acid pathway metabolites of naphthalene to naphthols and methylthio-containing metabolites in rats. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **82**: 668–671.
- BERETTA G, GRANATA P, FERRERO M, ORIOLI M, FACINO RM (2005). Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric/fluometric assays and chemometrics. *Anal. Chim. Acta*. **533**: 185–191.
- BEYOĞLU D, OMURTAG GZ (2007). Occurrence of naphthalene in honey consumed in Turkey as determined by high-pressure liquid chromatography. *J Food Prot.* **70(7)**: 1735–1738.
- BISWAL BM, ZAKARIA A, AHMAD NM (2003): Topical application of honey in the management of radiation mucositis. A preliminary study. *Support Care Cancer*. **11**: 242–248.
- BLASCO C, FERNANDEZ M, PENE A, LINO C, SILVEIRA MI, FONT G, PICO Y (2003). Assessment of pesticide residues in honey samples from Portugal and Spain. *J Agric Food Chem.* **51**: 8132–8138.
- BOGDANOV S (2006). Contaminants of Bee Products. *Apidologie*. **37**: 1–18.
- BOGDANOV S (2008). Storage, cristallisation and liquefaction of honey. *Bee Product Sci.* www.bee-hexagon.net; erişim tarihi: 4 Eylül 2011.
- BOGDANOV S (2011). Functional and biological properties of the bee products: a review.

- BOGDANOV S, JURENDIC T, SIEBER R, GALLMAN P (2008). Honey for Nutrition and Health: A Review. *J Am Col Nutr.* **27(6)**: 677–689.
- BOGDANOV S, KILCHENMANN V, SEILER K, PFEFFERLI H, FREY Th, ROUX B, WENK P, NOSER J (2004). Residues of para-dichlorobenzene in honey and beeswax. *J Apicultural Re.* **43(1)**: 14-16.
- BRUDZYNSKI K, KIM L (2011). Storage-induced chemical changes in active components of honey de-regulate its antibacterial activity. *Food Chem.* **126**: 1155–1163.
- BURATTI S, BENEDETTI S, COSIO MS (2007). Evaluation of the antioxidant power of honey, propolis and royal jely by amperometric flow injection analysis. *Talanta.* **71**: 1387–1392.
- BUCKPITT AR, FRANKLIN RB (1989). Relationship between naphthalene and 2-methylnaphthalene metabolism to pulmonary bronchiolar epithelial cell necrosis. *Pharm. Ther.* **41**: 393–410.
- BRUGGINK C, MAURER R, HERRMANN H, CAVALLI S, HOEFLER F (2005). Analysis of carbonhyrates by anion exchange chromatography and mass spectrometry. *J Chromatogr. A.* **1085**: 104–109.
- CASTLE L, PHILO MR, SHARMAN M (2004). The analysis of honey samples for residues of nitrobenzene and petroleum from the possible use of frow mixture in hives. *Food Chem.* **84**: 643–649.
- CHEN KC, DOROUGH HW (1979). Glutathione and mercapturic asit conjugations in the metabolism of naphthalene and 1-naphthyl N-methylcarbamate (carbaryl). *Drug Chem. Toxicol.* **2**: 331–354.
- CHO M, JEDRYCHOWSKI R, HAMMOCK B, BUCKPITT A (1994). Reactive naphthalene metabolite binding to hemoglobin and albumin. *Fund Appl Toxicol.* **22**: 26–33.
- ÇAKMAK I(2001). “Apiterapi (Polen)”. *Uludağ Arıcılık Dergisi.* **1(3)**: 38–39.
- ÇELİMLİ N (2004). Veteriner hekimlikte yara sağaltımında bal kullanımı. *Vet. Cerrahi Derg.* **10(3–4)**: 73–77.
- DAŞ YK (2004). Türkiye’de üretilen ballarda bazı organik fosforlu ve sentetik piretroid insektisit kalıntılarının incelenmesi. A.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- DEREBAŞI E, BULUT G, COL M, GÜNEY F, YASAR N, ERTURK Ö (2014). Physicochemical and residue analysis of honey from Black Sea Region of Turkey. *FEB.No:1:10- 17.*
- DEMIREZEN D, AKSOY A (2005). Determination of heavy metels in bee honey using by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *G U Journal of Science.* **18**: 569–575.
- DOĞAN C, SORKUN K (2001). Türkiye’nin Ege, Marmara, Akdeniz ve Karadeniz bölgelerinden toplanmış ballarda polen analizi. *Mellifera.* Sayı:1

- DOKUZLU C (2004). Gıda Analizleri. 2. Basım, sy, 229–243, Marmara Kitapevi Yayınları, Bursa
- DÖKMECI I (1998). Toksikolojik Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi. 3. Baskı, Nobel Tıp Kitapevleri, İstanbul.
- EDER P, COMINOLI A, CORVI C (1999). Determination of streptomycin residues in food by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with post-column derivatization and fluorometric detection. *J. Chromatogr. A*. **830**: 345–351.
- EISELE GR (1985). Naphthalene distribution in tissues of laying pullets, swine, and dairy cattle, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **34**: 549–556.
- ERGÜN K, BULAKERI N, IŞIK N (2002). Türkiye’de üretilen doğal ve yapay balların ayırt edilmesinde fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik analizler. *Mellifera*. Sayı:4.
- EROL I (2007). Gıda Hijyeni ve Mikrobiyolojisi. Pozitif Matbaacılık, Ankara, Sy 262.
- FARKAS N, LORICZY D, DERGEZ T, KILAR F, BELAGYI J (2004). Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on erythrocyte membranes by DSC and EPR. *Environ Toxicol Pharmacol.* **16**: 163–168.
- FAUST RA (1993). Risk assessment information system, Toxicity summary for naphthalene. Chemical hazard evolution group, biomedical and environmental information analysis section, Health and Safety Research Division.
- FELSNER ML, CANO CB, MATOS JR, ALMEIDA-MURADIAN LB, BRUNS RT (2004). Optimization of thermogravimetric analysis of ash content honey. *J. Braz. Soc.* **15**: 797–802.
- FILAZI A, BILGILI A, ERASLAN G, SELÇUKLUOĞLU E (1999). Türkiye’nin Çukurova Bölgesinden toplanan bal örneklerinde organik fosforlu insektisid kalıntılarının belirlenmesi. *Ekin*. Yıl 3. Sayı 10. Ekim-Aralık 1999.
- FORTI AF, CAMPANA G, SIMONELLA A, MULTARI M, SCORTICHINI G (2005). Determination of chloramphenicol in honey by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* **529**: 257–263.
- FRADIN Z, STEIN GY, VARON M, KANTER P, ZEIDMAN A (2005). Naphthalene induced fatal hemolysis in G6PD deficiency. *Hellenic Society of Hematology (HAEMA)*. **8**: 286-288.
- GAINES TB (1969). Acute toxicity of pesticide. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **14**: 515-534.
- GEORGE NM, CUTTING KF (2007). Antibacterial honey (Medihoney): in vitro activity against clinical isolates of MRSA, VRE, and other multiresistant gram negative organisms including *Pseudomonas aeruginosa*. *Wounds*. **19(9)**: 231–236.
- GHETTI G, MARIANI L (1956). Eyes changes due to naphthalene. *Med. Lav.* **47**: 533-538.
- GUPTA R, SINGHAL PC, MUTHUSETHUPATHY MA, MALIK AK, CHUNG KS (1979). Cerebral edema and renal failure following naphthalene poisoning. *J. Assoc. Physic.* **27**: 347-348.

- GÜL A (2008). Türkiye’de üretilen bazı balların yapısal özelliklerinin gıda güvenliği bakımından araştırılması, Mustafa Kemal Üniversitesi, Doktora Tezi, Hatay.
- GÜNEY F (2010). Isıtma ile balın yapısında meydana gelen olumsuz değişiklikler. *Ordu’da Gıda Güvenliği*. **11**: 30-34.
- GÜRDAL M, KIREÇÇİ S, PİRİNÇÇİ N, SAKIZ D, KARAMAN MI (2003). Greft ve flep tedavisinde doğal balın yara iyileşmesine etkisi. *Türk Üroloji Dergisi*. **29(3)**: 245–249.
- HARIZANIS PC, ALISSANDRAKIS E, TARANTILIS PA, POLISSIOU M (2008). Solid-phase microextraction/gas-chromatographic/mass spectrometric analysis of p-dichlorobenzene and naphthalene in honey. *Food Addit Contam Part A chem Anal Control Expo Risk Assess*. **25(10)**: 1272–1277.
- HASHIMOTO JH, RUVOLO-TAKASUSUKI MCC, TOLEDO VAA (2003). Evaluation of the use of the inhibition esterases activity on *Apis mellifera* as bioindicators of insecticide thiamethoxam pesticide residues. *Socioiology*. **42**: 693-699.
- HERNANDEZ OM, FRAGA JMG, JIMENEZ AI, JIMENEZ F, ARIAS JJ (2005). Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorbtion spectrophotometry. *Food Chem*. **93**: 449–458.
- HONDA T, KIYOZUMI M, KOJIMA K (1990). Pulmonary toxicity of naphthalene, 2-methylnaphthalene, and isopropyl naphthalenes in mice. *Chem. Pharm. Bull.* **38**: 3130–3135.
- INOUE K, MURAYAMA S, TAKEBA K, YOSHIMURA Y, NAKAZAWA H (2003). Contamination of xenoestrogens bisphenol A and F in honey: safety assesment and analytical method of these compounds in honey. *J. Food Compost. Anal.* **16**: 497–506.
- IOANNIDOU MD, ZACHARIADIS GA, ANTHEMIDIS AN, STRATIS JA (2005). Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission pectrometry. *Talanta*. **65**: 92–97.
- JANSSON C (2000). Multiresidue method fort he gas chromatographic determination of pesticides in honey after solid-phase extraction cleanup. *J. AOAC Int.* **83**: 714–719.
- KALPAKLIOĞLU N (2000). Bal Üretiminde Karşılaşılan Sorunlar ve Ülke İhracatına Etkisi. Türkiye III. Arıcılık Kongresi. Bildiri Özetleri, 1–3 Kasım 2000. Adana. S.7.
- KARAALI A (1996). Gıda Güvencesi ve Güvenliği. *Tarım ve Mühendislik*. Sayı 53.
- KESKIN H (1975). Gıda Kimyası. 3. Basım, sy, 571–587, İ.Ü. Yayın Sayı:1980, Kimya Fak. No:21, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul,
- KHALIL MI, SULAIMAN SA, GAN SH (2010). High 5-hydroxymethylfurfural concentrations are found in Malaysian honey samples stored for more than one year. *Food Chem Toxicol*. **48**: 2388–2392.

- KILIÇOĞLU B, KISMET K, KORU O, TANYÜKSEL M, ORUÇ MT, SORKUN K, AKKUŞ MA (2006). The scolical effects of honey. *Adv Ther.* **23**: 1077-1083.
- KOCH HR, DOLDI K, HOCKWIN O (1976). Naphthalene cataract development. *Doc. Ophthal.* **3**: 323-332.
- KOLANKAYA D (2004). Impact of pesticide use on bees and bee products. *Mellifera.* **4-7**: 57-64.
- KURZ JM (1987). Naphthalene poisoning. Critical care nursing techniques. *Dimens. Crit. Care Nurs.* **6**: 264-270.
- KÜPLÜLÜ Ö, GÖNCÜOĞLU M, ÖZDEMİR H (2006). Incidence of *Clostridium botulinum* spores in honey in Turkey. *Food Control* **17**: 222-224.
- LUSBY PE, COOMBES AL, WILKINSON JM (2005). Bactericidal activity of different honeys against pathogenic bacteria. *Arch. Of Medi. Resear.* **36**: 464-467.
- MAEDA S, MUKAI A, KOSUGI N, OKADA Y (1962). The flavor components of honey. *J. Food. Sci. Technol.* **9(7)**: 270-274.
- MALIKA N, MOHAMED F, CHAKIP EA (2004). Antimicrobial activities of natural honey from aromatic and medicinal plants on antibiotic-resistant strains of bacteria. *Int J Agri Biol.* **6(2)**: 289-293.
- MANCHANDA SS, SOOD SC (1960). Accidental poisoning in children: with a case report of naphthalene poisoning. *Ind. Child Health.* **9**: 113-119.
- MANDAL MD, MANDAL S (2011). Honey: its medicinal property and antibacterial activity. *Asian Pac J Tropical Biomed.* doi 10.1016/S2221-1691(11)60016-6.
- MANYI-LOH CE, CLARKE AM, GREEN E, NDIP RN (2013). Inhibitory and bactericidal activity of selected South African honeys and their solvent extracts against clinical isolates of *Helicobacter pylori*. *Pak J Pharm Sci.* **26(5)**: 897-906.
- MARTIN P, CHEM C, CHEM MA (2002). "Imports into the EU from third countries, veterinary and other requirements" European Federation of Honey Packers and Distributors. Third Caribbean Beekeeping Congress.
- MATO I, HUIDOBRO JF, SIMAL-LOZANO J, SANCHO MT (2003). Significance of nonaromatic organic acids in honey. *J. Food Prot.* **66**: 2371-2376.
- MC GREGOR SE (1976). Insect pollination of cultivated crop plants. *Agric Resc Service*, Washinton.
- MEDA A, LAMIEN CE, MILLOGO J, ROMITO M, NACOULMA OG (2004). Therapeutic uses of honey and honeybee larvae in central Burkina Faso. *J. Entnopharmacol.* **95**: 103-107.
- MILLER M, POWELL J, COHEN G (1986). Formation and identification of naphthoquinone glutathione conjugates following microsomal metabolism of 1-naphthol. Eds: Kocsis, J., Jollow, D., Witmer, C., Nelson, J., Synder, R., Biological Reactive Intermediates, Vol. III, S. 391-398, Plenum Press, New York, 1986.

- MUNOZ E, PALMERO S (2005). Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology. *Food Chem.* **94**: 478–483.
- MOHAPATRA DP, THAKUR V, BRAR SK, (2011). Antibacterial efficacy of raw and processed honey. *Biotechn Res Int.* Article ID 917505, 6 pages doi:10.4061/2011/917505.
- MURANO H, KOJIMA M, SASAKI K (1993). Differences in naphthalene cataract formation between albino and pigmented rat eyes. *Ophthalmic Res.* **25**: 16-22.
- MUTINELLI F, RADEMACHER E (2003). The use of drugs control varroosis in honey bee colonies and European legislation the current situation. *Apiacta.* **84(2)**:55–59.
- NAGAI T, SAKAI M, INOUE H, SUZUKI N (2001). Antioxidative activities of some commercially honeys, royal jelly, and propolis. *Food Chemistry.* **75**: 237–240.
- NEGUERUELA AI, PEREZ-ARQUILLUE C (2000). Color measurement of resemay honey in the solid state by reflectance spectroscopy with black background. *J AOAC Int.* **83**: 669–674.
- NOZAL MJ, BERNAL JL, TORIBIO ML, DIEGO JC, RUIZ A (2004). Rapid and sensitive method for determining free amino acids in honey by gas chromatography with flame ionization or mass spectrometric detection. *J Chromatogr. A.* **1047**: 137–146.
- OMURTAG AC, EVLIYA B, AYDIN A, AKIN A, ERİNÇ N, DOLGUN Y (1973). Yurdumuz zehirli ballarının laboratuvar diyagnostiği üzerine araştırma. *Ankara Eczacılık Fak. Mec.* **3**: 55–70.
- O'NEIL MJ. (2001). The Merck Index. Ed. O'neil M.J. Thirteenth Edition. Merck & Co. INC. Whitehouse Station. NJ, 2001.
- ÖZMEN N, AKLIN E (2006). Balın antimikrobiyal özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Uludağ Arıcılık Dergisi* Kasım 2006.
- ÖZTÜRK AI (2002). 2002 Yılı Hayvancılık Grubu Bilgi Alışveriş Toplantısı Bildirimleri, 167-173.
- PANDYA U, SAINI MK, JIN GF, AWASTHI S, GODLEY BF, AWASTHI YC (2000). Dietary curcumin prevents ocular toxicity of naphthalene in rats. *Toxicol. Lett.* **155**: 195-204.
- PARAMAS AMG, BAREZ JAG, MARCOS CC, GARGIA-VILLANOVA RJ, SANCHEZ JS (2006). HPLC-fluorimetric method for analysis of amino acids in products of the hive (honey and bee-pollen). *Food Chem.* **95**: 148–156.
- PINAR NM (2003). ‘‘ Palinoloji Laboratuvar Klavuzu’’. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, s. 6-32.
- PLASTER MR, BRADSHAW WS, BOOTH GM (1985). Developmental toxicity of nine selected compounds following prenatal exposure in the Mouse; naphthalene, p-nitrophenol, sodium selenite, dimethyl phthalate, ethylenethiourea and four glycol ether derivatives. *Toxicol. Environ. Health* **15**: 25-38.

- POPEK S (2002). A procedure to identify a honey type. *Food. Chemistry*. **79**: 401–406.
- POTTS AM (1991). Toxic response of the eye. Eds: Amdur M.O., Doull J., Klanssen C.D., Toxicology. Fourth Edition, s. 521-565, Pergamon Press, New York, 1991.
- REZİÇ İ, HORVART AJM, BABIÇ S, KASTELAN-MACAN M (2004). Determination of pesticides in honey by ultrasonic solvent extraction and thin-layer chromatography. *Ultrason Sonochem*. **12**: 477–481.
- RIAL-OTERO R, GASPAR EM, MOURA I, CAPELO JL (2007). Chromatographic based methods for pesticide determination of honey. *Talanta*. **71**: 503–514.
- RUOFF K, IGLESIAS MT, LUGINBUHL W, BOSSET J, BOGDANOV S, AMADO R (2006). Quantitative analysis of physical and chemical measurands in honey by mid-infrared spectrometry. *European Food Research and Technology*. **223(1)**: 22–29.
- SARIDAKI-PAPAKONSTADINOY M, ANDREDAKIS S, BURRIEL A, TSACHEV I (2006). Determination of tetracycline in Greek honey. *Tra J Sci*. **4(1)**: 33–36.
- SCHRAMM DD, KARIM M, SCHRADER HR, HOLT RR, CARDETTI M, KEEN CL (2003). Honey with high levels of antioxidants can provide protection to healthy human subjects. *J. Agric. Food. Chem*. **51**: 1732–1735.
- SHICHI H, TANAKA M, JENSEN NM (1980). Genetic differences in cataract and other ocular abnormalities induced by paracetamol and naphthalene. *Pharmacology*. **20**: 229–241.
- SHIN HS, ÜSTÜNOL Z (2005). Carbohydrate composition of honey from different floral sources and their influence on growth of selected intestinal bacteria: An in vitro comparison. *Food Res. Int*. **38**: 721–728.
- SHOPP GM, WHITE KL, HOLSAPPLE MP, BARNES DW, DUKE SS, ANDERSON AC, CODIE LW, HAYES JR, BORZELLECA JF (1984). Naphthalene toxicity in CD-1 mice: general toxicology and immunotoxicology. *Fund. Appl. Toxicol*. **4**: 405–419.
- SIDDIQUI TA, ZAFAR S, IQBAL N, NADEEM A, ZAIDI Z, ALAVI SH (2002). Effect of Kohl-Chinki Dawa-a compound ophthalmic formulation of unani medicine on naphthalene induced cataracts in rats. *BMC Complementary and Alternative Medicine*. **2**: 13.
- SIMON A, TRAYNOR K, SANTOS K, BLASER G, BODE U, MOLAN P (2007). Medical honey for wound care still the ‘latest resort’. 1-9.
- SWELLAM T, MIYAGANA N, ONOZAWA M, HATTORI K, KAWAI K, SHIMAZUI T, AKAZA H (2003). Antineoplastic activity of honey in an experimental bladder cancer implantation model: In vivo and in vitro studies. *Int. J. Urol*. **10**: 213–219.
- SORKUN K, YILMAZ B, ÖZKIRIM A, ÖZKÖK A, GENÇAY Ö, BÖLÜKBAŞI DN (2010). Yaşam İçin Arılar. Önder Matbaacılık, Ankara.
- SÖNMEZ B (2004). Balın insan sağlığındaki yeri ve önemi. *Uludağ Arıcılık Dergisi*. Ağustos 2004.

- SPREAFICO M, EORDEGH FR, BERNARDINELLI I, COLOMBO M (2001). First detection strains of varroa destructor resistant to kumafos result of the laboratory test and field trial. *Apidologie*. **32**: 49–55.
- STERN R (1999). What is glycaemic index? The Australian Beekeeper.
- STOHS SJ, OHIA S, BAGCHI D (2002). Naphthalene toxicity and antioxidant nutrients. *Toxicology*. **180**: 97–105.
- SUBRAMANIAN R, UMESH HEBBAR H, RASTOGI NK (2007). Processing of honey: a review. *Int J Food Prop*. **10(1)**: 127–143.
- SUNAY EA, ALTIPARMAK Ö, DOGAROGLU M, GOKÇEN J (2003). Türkiye ve Dünya’da Bal Üretimi, Ticareti ve karşılaşılan Sorunlar. II. Marmara Arıcılık Kongresi. 28–30 Nisan 2003. Yalova.
- SUNAY AE (2006). Balda antibiyotik kalıntısı sorunu. *Uludağ Arıcılık Dergisi*. Kasım 2006: 143–148.
- ŞAHINLER N, ŞAHINLER S, GÜL Z (2001). Hatay bölgesi ballarının bileşimi ve biyokimyasal analizi. *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*. **6(1–2)**:93–108.
- ŞAHINLER N (2000). Arı Ürünleri ve İnsan Sağlığı Açısından Önemi. *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*. **5(1–2)**: 139–148.
- ŞİRELİ UT, IPLIKÇIOĞLU-ÇİL G, YURDAKÖK-DIKMEN B, FILAZI A, ÜLKER H (2015). Detection of metals in different honey brands. *Kafkas Univ. Vet. Fak. Der.* DOI: 10.9775/kvfd.2015.13554
- TANANAKI C, ZOTAU A, THRASYVOULOU A (2005). Determination of 1,2-dibromoethane, 1,4-dichlorobenzene and naphthalene residues in honey by gas chromatography-mass spectrometry using purge and trap thermal desorption extraction. *J Chromatogr A*. **1083(1–2)**: 146–152.
- TANANAKI C, THRASYVOULOU A, KARAZAFIRIS E, ZOTAU A (2006). Contamination of honey by chemicals applied to protect honeybee combs from wax-moth (*Galleria mellonella* L.). *Food Addit Contam*. **23(2)**: 159-163.
- TAORMINA PJ, NIEMIRA BA, BEUCHAY LR (2001). Inhibitory activity of honey against foodborne pathogens as influenced by the presence of hydrogen peroxide and level of antioxidant power. *Int. J of Food Microbiology*. **69**: 217–225.
- THOMSON HM (2010). Risk assesment for honey bees and pesticides-recent developments and ‘new issues. *Pest Manag Sci*. **66(11)**: 1157–1162.
- TOLON B, ALTAN Ö (1999). Arı ürünlerinin dış alım-satımında yaşanan sorun ve çözüm önerileri. Uluslararası Hayvancılık’ 99 Kongresi. 21–24 Eylül 1999. İzmir. 596–601.
- TOPTANCI I (2013). Çiçek ve salgı ballarında polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH), pestisit ve antibiyotik kalıntılarının GC/MS ve LC/MS/MS ile belirlenmesi. *AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*. Ankara 2013.

- TOSI E, CIAPPINI M, RE E, LUCERO H (2002). Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. *Food Chem.* **77**: 71–74.
- TSIMELI K, TRIANTIS TM, DIMOTICALI D, HISKIA A (2008). Development of a rapid and sensitive method for the simultaneous determination of 1,2-dibromoethane, 1,4-dichlorobenzene and naphthalene residues in honey using HS-SPME coupled with GC-MS. *Anal Chim Acta.* **617**(1–2): 64–71.
- ÜNAL C, KÜPLÜLÜ Ö (2006). Ankara’da tüketime sunulan süzme balların kimyasal kaliteleri. *Ankara Üniv Vet Fak Derg* **53**: 1–4.
- VAGNARELLI P, SARIO AD, CUZZONI MT, MAZZA P, CARLI LD (1991). Cytotoxicity and clastogenic activity of ribose-lysine browning model system. *J Ag Food Chem.* **39**: 2237–2239.
- VAN DER HOEVE J (1906). Chorioretinitis in humans from the effect of naphthalene. *Arch. Augenheilkunde.* **56**: 259–262.
- VAN DER WEYDEN EA (2005). Treatment of a venous leg ulcer with a honey alginate dressing. *Br J Community Nurs Suppl*: 26–27.
- VAN HEYNINGEN R (1979). Naphthalene cataract in rats and rabbits: a resume. *Exp. Eye Res.* **28**: 435–439.
- VAN HEYNINGEN R, PIRIE A (1967). The metabolism of naphthalene and its toxic effect on the eye. *Biochem. J.* **102**: 842–852.
- VAN HEYNINGEN R, PIRIE A (1976). Naphthalene cataract in pigmented and albino rabbits. *Exp. Eye Res.* **22**: 393–394.
- WANG XH, ANDRAE L, ENGESETH NJ, (2002). Antimutagenic effect of various honeys and sugars against Trp-p1. *J Agr Food Chem.* **50**: 6923–6928.
- VERZEGNASSI L, ROYER D, MOTIER P, STADLER RH (2003). Analysis of chloramphenicol in honeys of different geographical origin by liquid chromatography coupled to electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Food Addit. Contam.* **20**: 335–342.
- VIUDA-MARTOS M, RUIZ-NAVAJAS Y, FERNANDEZ-LOPEZ J, PEREZ-ALVAREZ JA (2008). Functional properties of honey, propolis and royal jelly. *J Food Sci.* **73**(9): 117–124.
- VOLDRICH M, RAJCHL A, CIZKOVA H, CUHRA P (2009). Detection of foreign enzyme addition into the adulterated honey. *Czech J Food Sci.* **27**: 280–282.
- YAKUPOĞLU E (2010). Niğde ilinde üretilen ballarda bazı polisiklik aromatik hidrokarbonların tayini. TC Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Niğde.
- YANNIOTIS S, SKALTSI S, KARABURNIOTI S (2006). Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. *J Food Eng.* **72**: 372–377.

- YAVUZ H, GULER GO, AKTUMSEK A, ÇAKMAK YS, OZPARLAK H (2010). Determination of some organochloride pesticide residues in honey from Konya, Turkey. *Env Moni Asses.* **168(1-4)**: 277–283.
- YEN GC, CHAU CF, LII DJ (1993). Isolation and characterization of most antimutagenic Maillard reaktion products derived from xylose and lysine. *Ag Food Chem.* **41**: 771–776.
- YILDIZ O, ŞAHİN H, KARA M, ALIYAZICIOĞLU R, TARHAN Ö, KOLAYLI S (2010). Maillard reaksiyonları ve reaksiyon ürünlerinin gıdadaki önemi. *Akademik Gıda.* **8(6)**: 44–51.
- WARREN DL, BROWN JR, BUCKPITT AR (1982). Evidence of cytochrome P 450-mediated metabolism in the bronchiolar damage for naphthalene. *Chem. Biol. Interact.* **40**: 287–303.
- WATT BK, MERVILL AL (1975). Composition of foods :raw, processed and prepared (Agriculture Handbook No: 8) United States Department of Agriculture. Washington D.C P.190
- WELLS PG, WILSON B, LUBEK BM (1989). In vivo murine studies on the biochemical mechanism of naphthalene cataractogenesis. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **99**: 466–473.
- WHITE JW (1931). Physical charecteristics of honey. Chapter 6. page: 207-239.
- WHITE JW (1994). The role of HMF and diastase assays in honey quality evaluation. *Bee World.* 75(3): 104–117.
- WHITE JW, BARYNT VM (1996). Assessing citrus honey quality ; polen and methly antranilate content. *J. Agric. Food Chem.* **4(11)**: 3423–3425.
- WILSON AS, DAVIS CD, WILLIAMS DP (1996). Characterization of the toxic metabolite(s) of naphthalene. *Toxicology.* **114**: 233–242.
- ZEINA B, OTHMAN O, AL-ASSAD S (1996). Effect of honey versus thyme on Rubella virüs in survival vitro. *J Altern Complement Med.* **2**: 345–348.
- ZINKHAM WH, CHILDS B (1958). A defect of glutathione metabolism in erythrocytes from patients with a naphthalene-induced hemolytic anemia. *Pediatrics.* **22**: 461–471.
- ZUELZER WW, APT L (1949). Acute hemolytic anemia due to naphthalene poisoning: A clinical and experimental study. *JAMA.* **141**: 185–190.
- ZUGRAVU CA, PATRASCU D, PARVU M, DINU C (2008). Honey: Some food safety problems in Romania. *J Agroalimentary Proc Tech.* **14**: 261-265.
- XU GT, ZIGLER JS, LOU MF (1992a). The possible mechanism of naphthalene cataract in rat and its prevention by an aldose reutase inhibitor. (AL1576). *Exp. Eye. Res.* **54**: 63–72.

ÖZGEÇMİŞ

I- Bireysel Bilgiler

Adı : Hüseyin
Soyad : ÜLKER
T.C. Kimlik No : 19418423080
Doğum Yeri ve Tarihi : Bornova/İZMİR 23.02.1973
Uyruğu : T.C.
Medeni durumu : Evli
İletişim Adresi ve Telefonu : Akıncı Mah. 4. Ana Jet Üssü Loj. Küme Evleri
No:57/4 Akıncı/Kazan/ANKARA
E-posta : hulker_73@hotmail.com
Ev : 0312-8112394
Cep : 0532-4565921

II- Eğitim

Sarız İlkokulu Sarız/KAYSERİ (1984)
Dikmen Ortaokulu/Lisesi Dikmen/ANKARA (1987)
Dikmen Lisesi Dikmen/ANKARA (1990)
A.Ü. Veteriner Fakültesi ANKARA (1996)

Yabancı dili İngilizce (KPDS 62)

III- Mesleki Deneyimi ve Ünvanları

Hv.K.K.lığı Veteriner Hekim Teğmen (1997)
Hv.K.K.lığı Veteriner Hekim Üsteğmen (1999)
Hv.K.K.lığı Veteriner Hekim Yüzbaşı (2004)
Hv.K.K.lığı Veteriner Hekim Binbaşı (2010)
Hv.K.K.lığı Veteriner Hekim Yarbay (2015)

IV- Üye Olduğu Bilimsel Kuruluşlar

-

V- Bilimsel İlgi Alanları

Yayınları:

ULKER H, ŞIRELİ UT (2013). Kanatlı eti üretiminde *Salmonella* kontaminasyon kaynakları. *Veteriner Tavukçuluk Derneği*. Cilt:11 Sayı:3

ŞIRELİ UT, IPLIKÇIOĞLU-ÇİL G, YURDAKÖK-DIKMEN B, FILAZI A, ULKER H (2015). Detection of metals in different honey brands. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*. DOI:10.9775/kvfd.2015.13554

ŞİRELİ UT, FILAZI A, ONARAN B, ARTIK N, ULKER H (2015). Etlerdeki kalıntı endişeleri. *T Klinik J Food Hyg Technol*. **1(2)**: 7-16.

Poster:

4. Gıda Güvenliği Kongresi 14-15 Mayıs 2013 Harbiye Askeri Müze ve Kültür Sitesi “Süzme Ballarda GC-MS Metodu ile Naftalin Kalıntısının İncelenmesi” konulu Poster Sunumu.

VI- Bilimsel Etkinlikler

Aldığı Burslar /Projeler:

Süzme Ballarda GC-MS Metodu ile Naftalin Kalıntısının İncelenmesi (Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü tarafından 12H3338002 proje numarası ile desteklenmiştir.)

Verdiği konferans ya da seminerler:

Seminer 1: *Salmonella* Patogenezine Etki Eden Faktörler.
Seminer 2: Kanatlı Kesimhanelerinde *Salmonella* Kontaminasyon ve Kontrolü.