



**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**ANKARA VE ÇEVRE BAZI İLÇELERİNDEN
TOPLANAN BALLARDA METAL DÜZEYLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Ece ÇAĞIRICI ALİM

FARMAKOLOJİ VE TOKSİKOLOJİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ender YARSAN

ANKARA

Aralık (2016)

Ankara Üniversitesi

Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Doktora tezi olarak hazırlayıp sunduğum 'Ankara ve Çevre Bazı İlçelerinden Toplanan Ballarda Metal Düzeylerinin Araştırılması' 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: Ece ÇAĞIRICI ALİM

Tarih: 28.12.2016

İmza:

Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Farmakoloji ve Toksikoloji Doktora Programı çerçevesinde yürütülmüş olan bu çalışma, aşağıdaki jüri tarafından Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: //2016

imza

Ünvanı, Adı ve Soyadı

Üniversitesi

Jüri Başkanı

İmza

Ünvanı, Adı ve Soyadı

Üniversitesi

Raportör

İmza

Ünvanı, Adı ve Soyadı

Üniversitesi

İmza

Ünvanı, Adı ve Soyadı

Üniversitesi

İmza

Ünvanı, Adı ve Soyadı

Üniversitesi

İÇİNDEKİLER

Etik Beyan	i
Kabul ve Onay	ii
İçindekiler	iii
Önsöz	iv
Simgeler ve Kısaltmalar	v
Şekiller	vi
Çizelgeler	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Arıcılığın Tarihçesi	1
1.2. Dünyada ve Ülkemizde Arıcılık	2
1.3. Arı Ürünleri	9
1.4. Bal	9
1.4.1. Balların Sınıflandırılması	9
1.4.2. Balın Fiziksel Özellikleri	11
1.4.3. Balın Bileşimi	12
1.4.3.1. Balda Mineral Maddeler	14
1.4.4. Bal Standardı ve Tebliği	16
1.4.5. Balın İnsan Sağlığı Açısından Önemi ve Kullanımı	18
1.5. Arı ve Arı Ürünlerinde Bulaşma Kaynakları	19
1.5.1. Çevresel Kaynaklı Kirleticiler	20
1.5.2. Arıcılık Kaynaklı Kirlilik Etkenleri	23
1.6.Çalışmanın Amacı	24
2. GEREÇ VE YÖNTEM	25
2.1.Gereç	25
2.1.1. Bal Numuneleri	25
2.1.2. Araçlar	25
2.1.3. Kimyasal Maddeler ve Standartlar	26
2.1.4. Örneklerin Hazırlanması	30
2.2. Yöntem	30
2.3. İstatistik Hesaplamalar	31
3. BULGULAR	32
4. TARTIŞMA	37
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	43
ÖZET	44
SUMMARY	45
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	54

ÖNSÖZ

Bal, binlerce yıldır hem enerji değeri yüksek bir gıda olarak, hem de yanık ve yaralar olmak üzere, çok sayıda hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda çevre kirliliğinin belirlenmesi ve değerlendirilmesinde de biyoindikatör olarak ayrı bir önemi vardır. Bal ve diğer arı ürünleri temiz, sağlıklı ve doğal bir imaja sahiptir. Buna karşın doğal dengeyi, insan ve hayvan sağlığını tehdit eden çevre kirliliği çoğu gıdayı olduğu gibi balı da etkilemektedir. Arı ürünlerinde pestisitler, ağır metaller gibi çevre kaynaklı kirleticiler, akarisit, naftalin, antibiyotik gibi arıcılık faaliyetleri sonucu oluşan kirleticiler bulaşmaya yol açmaktadır.

2012 yılında Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi'nden mezun olduktan sonra, aynı yıl doktora eğitimime başladığım Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı'nda, gerek doktora eğitimim, gerek tez dönemimde her aşamada yanımda olan, desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyerek bana en iyi şekilde rehberlik yapan, tez danışmanım Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ender YARSAN hocama gönülden teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda bana çok büyük yardımları dokunan Yrd. Doç. Dr. Hüsamettin EKİCİ hocama ve değerli katkılarından ötürü jüri üyesi hocalarıma çok teşekkür ederim. Tezim için örneklerimi topladığım dönemde, bana evlerini, işyerlerini açan Ankara İli Kalecik İlçesi'nde Doğal Bal işletmesi sahipleri Sayın Nezaket OSAN ve Tahsin OSAN ile, Ayaş İlçesi'nde profesyonel anlamda arıcılık yapan Sayın Metin ÇETİN'e tezime ve bu bağlamda bilime sunmuş oldukları katkılardan ötürü çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren çok sevgili annem, babam ve ablama, fedakarlıkları ve sabırla her zaman en büyük destekçim olan kıymetli eşim Cengiz Kemal ALİM'e candan ve yürekten bir teşekkürü borç bilirim.

Kazandığım Doktor unvanını, bunca ömrünü çocuklarına adayan, yeryüzünün en fedakarı, sevgili annem Vildan ÇAĞIRICI'ya ithaf ediyorum.

SİMGELER ve KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Atomic Absorption Spectrometry)
°C	Santigrat derece (Celsius)
Cd	Kadmiyum (Cadmium)
Cu	Bakır (Copper)
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization of the United Nations)
F-AAS	Alevli Atomik Spektrometre (Flame Atomic Absorption Spectrometry)
Fe	Demir (Ferrum)
g	Gram
GF-AAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)
GDO	Genetiği Değiştirilmiş Organizma (Genetically Modified Organism)
HMF	Hidroksimetil furfural
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
Kg	Kilogram
Km	Kilometre
L	Litre
LANL	Los Alamos Ulusal Laboratuvarı (Los Alamos National Laboratory)
m	Metre
mg	Miligram
mL	Mililitre
Mn	Mangan
MÖ	Milattan Önce
MRL	Maksimum kalıntı limiti (Maximum Residue Limit)
N	Normal
nm	Nanometre
PCB	Poliklorlu Bifenil (Polychlorinated biphenyl)
TKDK	Tarım ve Kırsal Kalkınmayı Destekleme Kurumu
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
%	Yüzde
Zn	Çinko (Zincum)

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Yıllara göre dünyada kovan varlığı	3
Şekil 1.2. Ülkeler bazında bal üretimi (ton)	4
Şekil 1.3. Ülkeler bazında kovan varlığı	4
Şekil 1.4. İllere göre bal üretimi dağılımı (ton)	6
Şekil 1.5. Yıllara göre Türkiye’de bulunan kovan sayısı grafiği	7
Şekil 1.6. 1991- 2014 yılları arası Türkiye’deki bal üretimi (ton)	8
Şekil 2.1. Kadmiyum için kalibrasyon eğrisi	27
Şekil 2.2. Kobalt için kalibrasyon eğrisi	28
Şekil 2.3. Bakır için kalibrasyon eğrisi	28
Şekil 2.4. Demir için kalibrasyon eğrisi	29
Şekil 2.5. Mangan için kalibrasyon eğrisi	29
Şekil 3.1. Bakır yönünden ilçelere göre tespit edilen ortalama değerler ($\mu\text{g/g}$)	34
Şekil 3.2. Demir yönünden ilçelere göre tespit edilen ortalama değerler ($\mu\text{g/g}$)	34
Şekil 3.3. Mangan yönünden ilçelere göre tespit edilen ortalama değerler ($\mu\text{g/g}$)	35
Şekil 3.4. İlçelere göre ortalama metal düzeylerinin değişimi ($\mu\text{g/g}$)	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bal üretimi sıralamasında ilk 10 ilimiz	7
Çizelge 1.2. 2002 yılından itibaren Türkiye'deki arıcılık alanındaki veriler	8
Çizelge 1.3. Ekstrakte edilmiş balda görülebilen renk grupları	11
Çizelge 1.4. Balın bileşimi	13
Çizelge 1.5. Açık ve koyu renkli ballarda bazı minerallerin ortalama düzeyleri	15
Çizelge 1.6. Çiçek balına ait kriterler	17
Çizelge 1.7 Arı ve arı ürünlerinde kirletici kaynakları	20
Çizelge 2.1. Kadmiyum, kobalt, bakır, demir ve mangan için tespit limitleri	27
Çizelge 3.1. Numunelerde tespit edilen metallerin ilçelere (Ankara Merkez, Kalecik, Kazan, Kızılcahamam, Ayaş) göre düzeyleri ($\mu\text{g/g}$)	33

1. GİRİŞ

Arıcılık, Apidae familyasına mensup böcek türlerinden biri olan bal arılarının bitkisel kökenli kaynakları kullanarak, bu kaynaklardan arı sütü, polen, bal vb hayvansal kökenli besin maddelerini üretme faaliyetlerini içeren, dünya çapında ve ülkemizde uzun yıllardan bu yana yapılan, önemli bir sosyal ve ekonomik faaliyettir. Arıcılık, hem bitkisel hem de hayvansal üretime katkıda bulunur. Arıcılık faaliyetleri sonucunda, arı sütü, propolis, arı zehiri, ve polen gibi hayvansal ürünler elde edilirken aynı zamanda, bal arılarının polen toplama faaliyeti sırasında da bitkiler arasında tozlaşmayı sağlayarak, bitkisel hayata da verim ve katkı sağlanmaktadır. Arıcılık, bütün bu saydığımız faydaları yanında, belirli bir araziye bağlı kalmaksızın, az iş gücü ve az bir sermaye ile yapılabilmesi gibi önemli avantajlara da sahip olan bir geçim kaynağıdır. Bu avantajları sebebiyle de ülkemizde ve dünyada tarihin çok eski dönemlerinden bu yana uzanan eski bir geçmişe sahiptir. (Sandal ve ark., 2013, Sarıözkan ve ark.,2009).

1.1. Arıcılığın Tarihçesi

Arıcılığın tarihçesi, insanların mağaralarda yaşadığı eski taş devrine kadar uzanmaktadır. MÖ 7000 yıllarında mağara duvarlarına çizilmiş olan resimler, daha eski çağlara ait olan bal arısı fosilleri ve bağlantılı bazı tarihi kalıntılar bu bilgileri doğrulamaktadır. Tarihte yaşamış ilk insanlar kaya oyukları ve ağaç kovuklarına yuvalanmış arıları öldürerek, bu arıların ürettiği ballarından yararlanmışlardır (Gökçe ve ark., 2001).

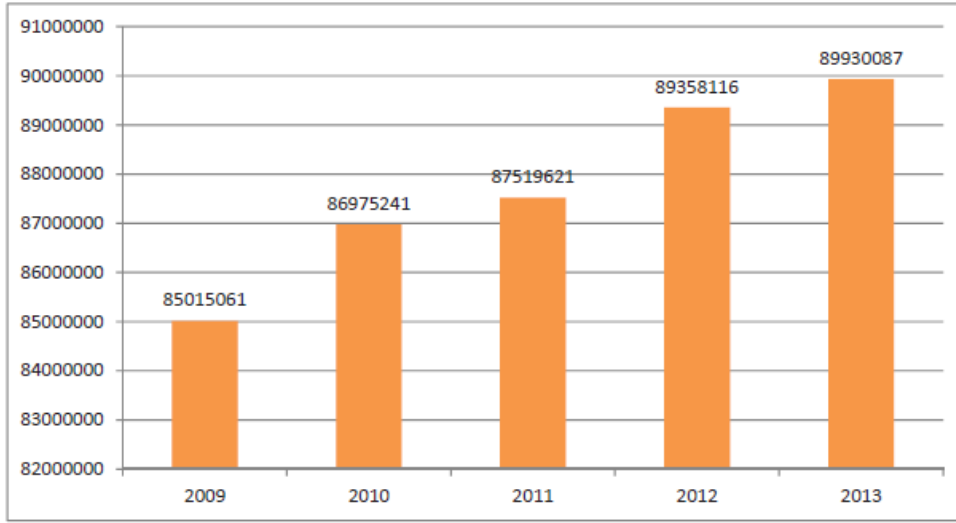
Tarihi gelişimi içinde taş devrinden bu yana; öncelikle ağaç oyukları, daha sonra toprak ve kilden oluşturulmuş kaplardan kovanlar yapılmış ve zamanla gelişerek bugün kullandığımız modern anlamdaki kovanlara kadar gelinmiştir. Gerçek

anlamda arıcılık aslında, insanların ağaç kovuklarına yuvalamış olan arıları öldürmeden balın bir kısmını alıp, diğer bir yarısını arıya bırakması şeklinde başlamıştır. Arılar, genetik olarak Orta Doğu ülkelerinden köken aldıklarından ötürü de, arıcılık ilk olarak bu ülkelerde ortaya çıkmıştır (Gökçe ve ark., 2001).

Bal arıları, 100 milyon yıl öncesinden bu yana bal yapmaktadırlar. İspanya'nın Valencia şehrindeki kazılar sonucunda elde edilen bilgilere göre, arıcılık tarihine ait bulunmuş olan en eski bulgular, MÖ 7000 yıllarına dayanmaktadır. M.Ö. 3000 yıllarında Mısır'da gezgin arıcılık yapılmaktaydı. 3200 yıllık tarihe sahip olan Firavun mezarında da, kurumuş bal kalıntılarına rastlanmıştır. Anadolu'da yaşamış eski kavimlerden biri olan Sümerler, ilaç olarak balı kullanmışlardır. Osmanlı'da arıcılık ile ilgili yaşanan sorunlar ve arıcılığın oluşturduğu ekonomik faaliyetleri düzenlemek amacıyla, özel yasalar çıkarılmıştır. Bal vergisi olarak bilinen Öşr-i asel ile kovan vergisi olarak bilinen Öşr-i kovan, devletin önemli gelir kaynakları arasında sayılmaktaydı (Korkmaz, 2015).

1.2. Dünyada ve Ülkemizde Arıcılık

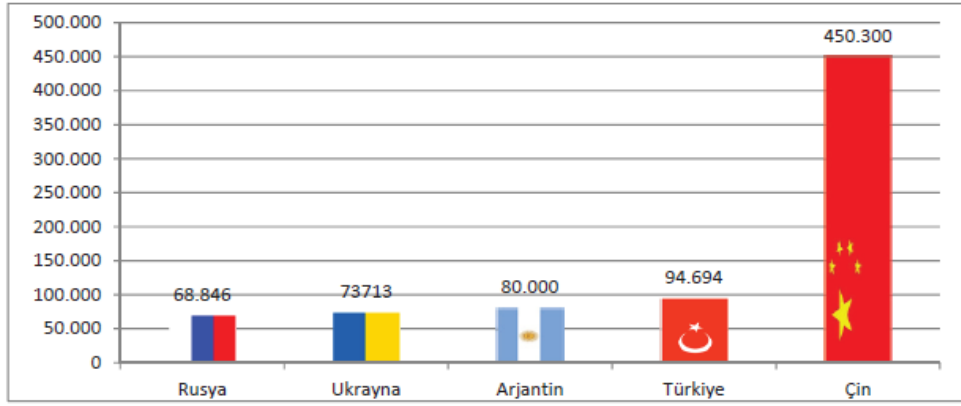
Bal arılarının faaliyetleri sonucunda ürettikleri hayvansal ürünler olan arı sütü, arı zehiri, propolis, bal mumu, bal dünyada ve ülkemizde insan sağlığı için kullanılan önemli ürünlerdir. Bu yönüyle arıcılık, her geçen gün gelişim gösteren bir sektör konumundadır. Birleşmiş Milletler Gıda- Tarım Örgütü'nün (FAO) 2013 yılında açıkladığı verilere göre dünya genelinde 89.930.087 adet kovan varlığı mevcuttur ve bu rakam bir önceki yıla göre % 0,64 oranında artış göstermiştir (TKDK, 2016).



Şekil 1.1. Yıllara göre dünyada kovan varlığı (FAO, 2013).

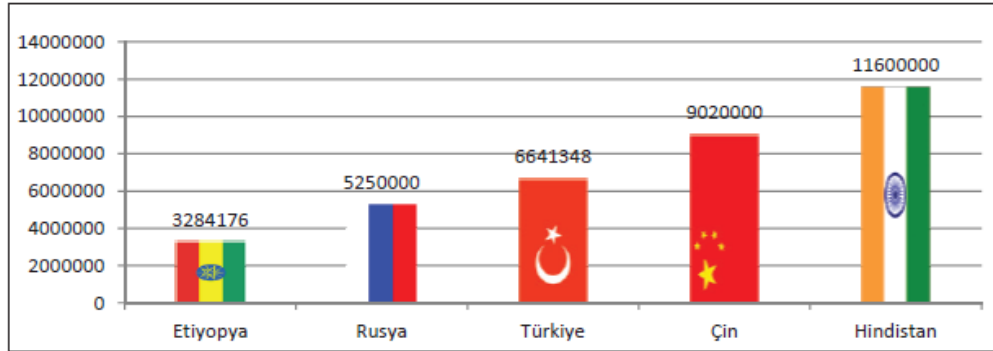
Arıcılık tüm dünyada yapılan bir hayvancılık faaliyetidir. Ayrıca bir istihdama gerek duyulmaması, belirli bir arazide bulunma zorunluluğu olmaması ve düşük maliyetteki ekipmanlarla yapılabilmesi gibi avantajları sebebiyle ülkemizde ve gelişmekte olan pek çok ülkede genellikle kırsal kesimde yapılan bir faaliyet haline gelmiştir. Hindistan, Çin, Türkiye, Arjantin, Ukrayna, bazı Afrika ülkeleri, Etiyopya gibi gelişmekte olan ülkelerin kırsal kesimlerinde yaşayan halk için hem önemli bir besin kaynağı hem de ekonomik olarak bir gelir kaynağı olması sebebiyle önem arz etmektedir (Ertan ve ark., 2015).

FAO'nun 2013 yılı verilerine göre dünya çapında üretilen bal miktarı 1.663.798 tondur. Dünyada 94.694 tonluk bal üretimi ile Türkiye, Çin'den sonra bal üretimin en fazla olduğu ikinci ülke konumunda olup, (Şekil 1.2) sıralamadaki bu konumu gereği, sektörde söz sahibi bir ülkedir (TKDK, 2016).



Şekil 1.2. Ülkeler bazında bal üretimi (ton) (FAO, 2013).

Günümüzde arıcılık, dünya çapında yapılan hayvancılık faaliyetleri içinde, en yaygın olarak gerçekleştirilenlerden biridir. Dünya çapında bulunan 81 milyon kovanın %20'sinden fazlası Hindistan ve Çin'dedir. 6.641.348 adet kovan sayısı ile Türkiye, dünyada üçüncü ülkedir (TKDK, 2016).



Şekil 1.3. Ülkeler bazında kovan varlığı (FAO, 2013).

Ülkeler arası sıralamalarda, arı kovanı sayısı ve bal üretimi sıralamalarında farklılıklar göze çarpmaktadır. Buna göre Hindistan, kovanı sayısında üst sıralarda yer alırken, bal üretiminde ilk sıralara girememektedir (Ertan ve ark., 2015).

Hindistan için görülen bu durumun en önemli sebebi kovan başına düşen bal miktarının düşük olmasıdır. Dünya genelinde, 2008 -2013 yılları arasındaki verilere göre, kovan başına düşen ortalama bal miktarı 20-21 kg'dır. Bu oran, Çin'de en yüksek değer olarak 48,65 kg; Hindistan'da en düşük düzey olarak; 5-5,5 kg'dır. FAO'nun bal ihracatı yapan ülkeler listesinde ilk üç sırada; Çin, Meksika, Arjantin bulunurken, ithalat listesinde Avrupa Birliği ülkeleri ve ABD ön plana çıkmaktadır (FAO, 2013).

Dünya genelinde, özellikle insan sağlığı açısından kovan ürünleri ile gerçekleştirilen Apiterapi, hastalıkların tedavisinde önemli yer tutmaktadır. Bu noktada gelişmekte olan teknolojiyle birlikte arıcılık, sürdürülmesi önemli olan hayvancılık faaliyetlerinin başında yer almaktadır (Gökçe ve ark., 2001).

Ülkemiz, dört mevsimin iç içe yaşandığı ve bu sayede çeşitli tarımsal ürünlerin üretildiği dünyanın en önemli ülkelerinden birisidir. Bu bağlamda ülkemiz çeşitli bitki ve hayvan genlerine ev sahipliği yapmaktadır. Değişik iklimsel özelliklere sahip farklı yörelerde, çeşitli kalitelere ballar üretilmektedir. Türkiye, gerek uygun ekolojisi, gerek arı kolonilerindeki genetik çeşitliliği, gerekse ekolojisi açısından önemli bir arıcılık potansiyeline sahiptir (Sancak ve ark., 2013).

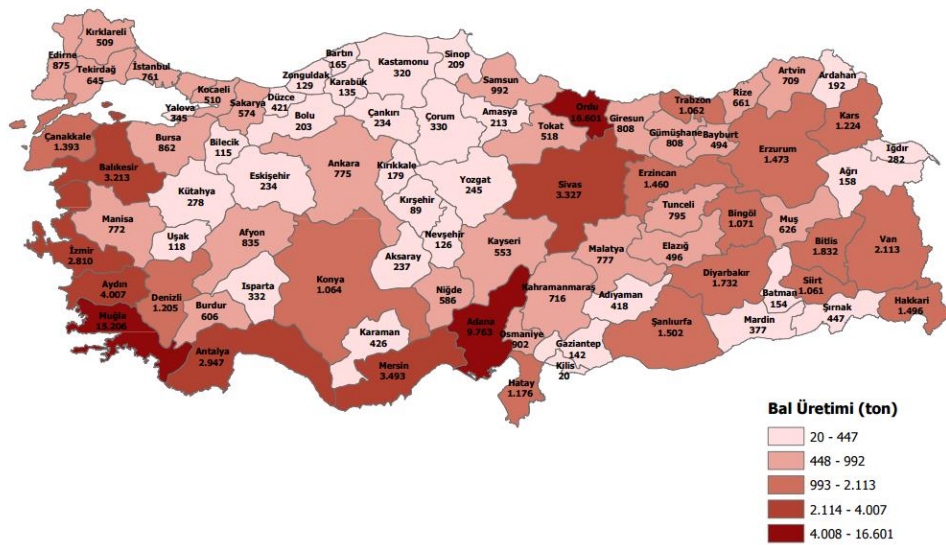
Arı, çevresinde bulunan floradan doğal hammaddeleri toplayarak işler ve polen, propolis, bal gibi arıcılık ürünlerini oluşturur. Bu sebeple arıcılık, doğrudan doğaya bağımlı bir hayvancılık faaliyetidir. Asya ve Avrupa kıtaları arasında bir köprü görevi gören Türkiye, gerek coğrafik konumu, gerekse sahip olduğu doğal zenginliklerden dolayı arıcılık için oldukça önemli ve avantajlı bir konuma sahiptir (Kekeçoğlu ve ark. 2007).

Ülkeler bazında kovan sayısı ve bal üretimi açısından, Türkiye ilk üç ülke arasına girmektedir. Ülkemizde son yıllarda kovan sayısında bir artış olmasına rağmen (Şekil 1.5), yetiştiricilerin teknik bilgilerdeki eksiklikleri, hastalıklarla

mücadelede yetersizlik, ilaçların doğru ve etkin olarak kullanılmaması, kalitesiz ve yaşlanmış kraliçe arılarla kolonilerin devamının sağlanmaya çalışılması gibi uygulamadaki hata ve yetersizlikler sebebiyle, üretilen bal miktarı kovan miktarındaki artışa (Şekil 1.6) paralellik gösterememektedir (TKDK, 2016).

Dünya bitki florasının yaklaşık %75'inin bulunduğu ülkemizde, gerek iklim şartları, gerek bitki örtüsü, gerekse coğrafik özellikler açısından arıcılık faaliyetlerine uyumluluk oldukça üst düzeydedir. Bu doğal zenginlikler, en doğal hayvancılık faaliyeti olan arıcılık için büyük şans olarak görülmektedir (Sıralı, 2010).

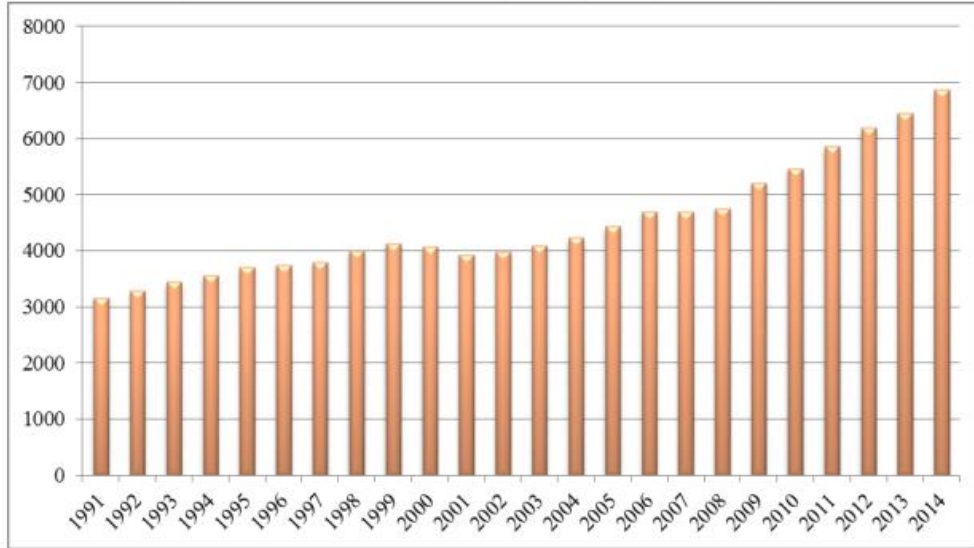
Ülkemizde, 10.000'i aşan çeşit çiçekli bitki ve yöresel iklim ile coğrafik koşullara uyum sağlamış arı ırkları mevcuttur. Ülkemizdeki yedi bölgenin iklimsel özellikleri ve buna bağlı olarak bitki florası birbirinden farklıdır. Dolayısıyla Türkiye bal arısının gen çeşitliliği açısından oldukça zengindir. Ülkemizde başlıca beş farklı arı ırkı (*Apis mellifera carnica*, *A. mellifera syriaca*, *A. mellifera caucasica*, *A. mellifera meda*, *A. mellifera anatolica*) bulunmaktadır (Palmer ve ark., 2000 ve Kandemir ve ark., 2006). Ülkemizde koloni sayısının en fazla olduğu bölge; Ege Bölgesi'dir (TÜİK, 2015).



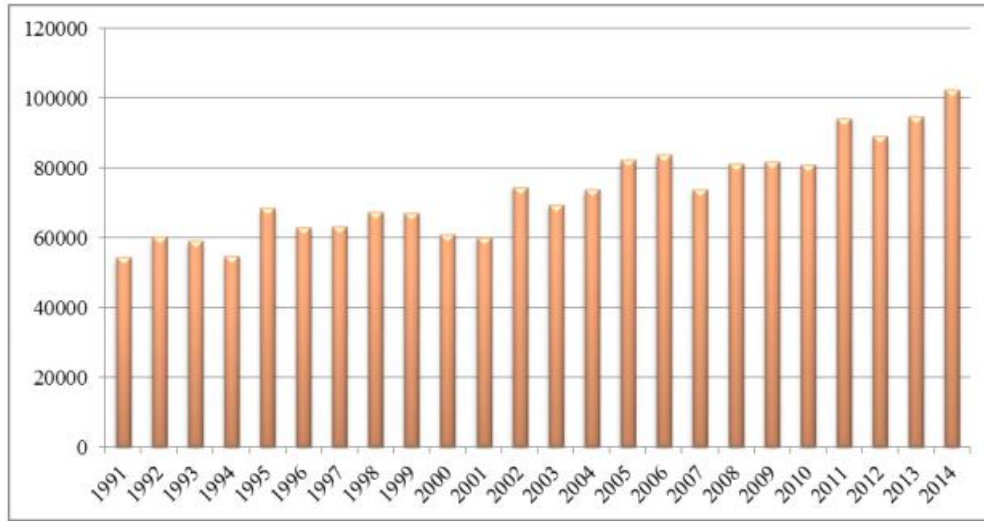
Çizelge 1.1. Bal üretimi sıralamasında ilk 10 ilimiz (TÜİK, 2014).

Sıra	İl	Bal (ton)
1	Muğla	15.282
2	Ordu	15.039
3	Adana	9.715
4	Aydın	3.447
5	Sivas	3.039
6	Mersin	2.884
7	İzmir	2.877
8	Antalya	2.711
9	Balıkesir	2.638
10	Siirt	2.026

Arıcılık faaliyetleri dünya genelinde ve ülkemizde daha çok kırsal kesimde yaşayan insanlar tarafından yapılmaktadır. TÜİK 2014 yılı verilerine göre Türkiye’de arıcılıkla uğraşan işletme sayısı 104.709’dur. Değerli bir besin maddesi olarak tüketilen bal, kozmetik ve tedavi amaçlı olarak da kullanılmaktadır (Ertan ve ark., 2015).



Şekil 1.5. Yıllara göre Türkiye’de bulunan kovan sayısı grafiği (TÜİK, 2015).



Şekil 1.6. 1991- 2014 yılları arası Türkiye'deki bal üretimi (ton) (TÜİK, 2015).

Çizelge 1.2. 2002 yılından itibaren Türkiye'de arıcılık alanındaki veriler (Gıda Tarım Hayvancılık Bakanlığı, Ekim, 2016).

ARICILIK VERİLERİ						
YIL	Arılı kovan			Bal Üretimi (ton)	Bal Verimi (kg/kovan)	Balmumu (ton)
	Eski kovan (adet)	Yeni kovan (adet)	TOPLAM (adet)			
2002	180.232	3.980.660	4.160.892	74.554	18	3.448
2003	190.538	4.098.315	4.288.853	69.540	16	3.130
2004	162.660	4.237.065	4.399.725	73.929	17	3.471
2005	157.059	4.432.954	4.590.013	82.336	18	4.178
2006	146.950	4.704.733	4.851.683	83.842	17	3.484
2007	135.318	4.690.278	4.825.596	73.035	15	3.837
2008	137.963	4.750.998	4.888.961	81.364	17	4.539
2009	128.743	5.210.481	5.339.224	82.003	15	4.385
2010	137.000	5.465.669	5.602.669	81.115	15	4.148
2011	149.020	5.862.312	6.011.332	94.245	16	4.235
2012	156.777	6.191.232	6.348.009	89.162	14	4.222
2013	183.265	6.458.083	6.641.348	94.694	14	4.241
2014	193.825	6.888.907	7.082.732	103.525	14	4.053
2015	223.015	7.486.621	7.709.636	107.665	14	4.750

1.3. Arı Ürünleri

Tarihsel süreç içerisinde bal arısı ve ürettiği değerli ürünleri; besin maddesi, tatlandırıcı ve tedavi amaçlı olarak insanlar tarafından tüketilmiştir. Dengeli beslenme ve sağlık açısından önemli olan bal, polen, propolis, arı zehiri ve arı sütü gibi bal ürünleri aynı zamanda pek çok hastalığın tedavisinde alternatif tıpta kullanılmaktadır (Kumova ve ark., 2002).

1.4. Bal

Bal, arılar tarafından çiçeklerden ve tomurcuklarından toplanan nektarın, invertaz enzimi aracılığıyla kimyasal değişime uğratılmasıyla oluşan tatlı bir gıda maddesidir. Türk Gıda Kodeksi, Bal tebliğinde yapılan tanımlamaya göre bal, *A. mellifera* tarafından toplanan bitkisel özlerin, arının kendisine özgü kimyasal maddelerle birleştirilerek tamamen değiştirildiği ve yapısında bulunan su oranını ise düşürdüğü doğal bir üründür.

1.4.1. Balların Sınıflandırılması

Türk Gıda Kodeksi'nin 28157/3 sayılı Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğine bağlı olarak 2012 yılında hazırlanmış 58 numaralı Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre; bal, kaynağına, üretim ve/veya pazara sunulmuş şekline göre sınıflandırılmaktadır. Kaynağına göre ballar; çiçek balı (bitkilerden salgılanan nektarlardan yapılır) ve salgı balı (çiçeklerin canlı olan kısımlarının salgılarından yapılır) olarak sınıflandırılabilir. Bunun yanında pazarda sunulmuş şekli bakımından; süzme bal, petekli bal, petek içeren süzme bal, fitre edilmiş bal ve pres bal olarak sınıflandırılabilir (Türk Gıda Kodeksi, Bal Tebliği, 2012).

Bal, rengine göre sınıflandırıldığında; su beyazı renkten siyah renge kadar değişik gruplamalar yapılabilmektedir. Renklere göre bir sınıflandırma şu şekilde yapılabilir:

Funda Balı: Açık sarı, açık kahve arası renk skalasındadır. Duru kıvamlı ve aroması oldukça yoğun olan bir baldır.

Yonca Balı: Çok açık sarı renkte ve kremi bir kıvamındadır. Hızlı şekerlenen ve bu esnada matlaşan bir baldır.

Mısır Balı: Kahverenginde, krem kıvamındadır. Yapışkan, oldukça donuk yapıda bir bal çeşididir.

Çiçek Balı: Açık altın sarısı tonu ile kahverengine arasında değişiklik gösteren bir renk skalasında, duru ve akıcı kıvamdadır. Değişik çiçek kaynaklarına bağlı olarak farklı bir koku içeren, uzun bir süre şekerlenmeden muhafaza edilebilen bir baldır.

Akasya Balı: Saydama yakın bir sarı rengi vardır ve akıcı kıvamdadır. Çok tatlı değildir.

Ihlamur Balı: Oldukça açık tonda, altın sarısı renginde olan bu bal, berrak görünüştedir ve oldukça hoş bir aroması vardır. Diğer ballara oranla hızlı şekerlenir.

Ayçiçeği Balı: Açık sarı renkte ve krema kıvamındadır. Donuk kıvamlı ve hızlıca, kısa sürede şekerlenme eğiliminde olan bir baldır (Catsberg ve Kempen-van Dommelen 1990).

1.4.2. Balın Fiziksel Özellikleri

Renk: Pfund skalası, balın renginin saptanmasında kullanılan bir skaladır. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre bal, su beyazı tondan, koyu amber rengine kadar değişik tonlarda olabilir. Arının polen ve nektarı topladığı çiçek, balın toplandığı peteğin yeni yada eski oluşu, dolaylı olarak balın rengini de etkilemektedir (Karadal ve ark., 2012). Balın rengi, görülebilen düzeydeki ışığı emebilen polifenoller, karotenoidler, terpenler, flavonoidler gibi çeşitli bileşiklerden meydana gelir (Brudzynski ve ark., 2011).

Çizelge 1.3. Ekstrakte edilmiş balda görülebilen renk grupları (Ötleş, 1995).

Renk sınıfı	Renk sınırı, Pfund skalası (mm)	Absorbans
Su beyazı	8'in altı	0.0945
Extra beyaz	8-17	0.189
Beyaz	17-34	0.378
Extra açık amber	34-50	0.595
Açık amber	50-85	1.389
Amber	85-114	3.008
Koyu amber	114'ün üstü	-

Uzun süre boyunca ve yüksek ısıda muhafaza edilen ballarda, zamanla renk koyulaşır. 37 °C sıcaklıkta 90 gün ve 35- 40 °C sıcaklıkta 4 yıl saklanmış ballardan yapılan iki farklı çalışmada, saklama süresinin uzamasına bağlı olarak bal renklerinde yoğunlaşma olduğu gözlemlenmiştir (Gonzales ve ark. 1999, Nombre ve ark. 2010).

Koku: Bal, yapısındaki polenler ve bileşenler nedeniyle, kendine has bir koku ve aromaya sahiptir. Balın sahip olduğu bu spesifik kokusu yenilirken de hissedilir. Isıl işlem uygulanan ballarda aromanın büyük bir kısmını kaybolur. Aynı zamanda muhafaza edildiği ortamda, şiddetli ve baskın kokusu olan maddelerle yan yana olursa, yakınındaki bu maddelerin kokusunu absorbe etme eğilimindedir. Bir

genelleme yapmak gerekirse, koyu renkli ballar, çoğu zaman açık renklilere göre daha keskin kokulu ve daha fazla asidiktir (Güleç, 2007).

Akışkanlık: Bal, içerdiği şekerin bileşimine (disakkaritler akışkanlığı azaltmaktadır), kristallerin yapısına, nem miktarına ve hava kabarcıklarının yoğunluğuna bağlı olarak değişik akışkanlıkta olabilir (Karadal ve ark. 2012). Yüksek ısı işlemi uygulanmasının, akışkanlığı artırdığı bilinmektedir (Yanniotis ve ark., 2006).

Özgül Ağırlık: 20 °C sıcaklıkta, 1.4226 g/mL'dir. Muhafaza edildiği ortamın sıcaklığı ile balın yapısındaki su miktarı balın özgül ağırlığını değiştirebilir (Ateş, 2014).

Kırılma indeksi: Ölçümler, refraktometre ile yapılır. Aynı zamanda, balın bu özelliğinden yararlanılarak, balın bileşimindeki su miktarı da tayin edilebilir (İnci, 2001).

Tat ve Aroma: Balın aroması ve tadı, yapısında bulunan polen çeşidine göre, monofloral veya polifloral yapıları olarak isimlendirilir. Monofloral yapıdaki ballarda, içerikteki asıl nektarın miktarı % 51 veya daha fazladır, ya da bir çeşit bitki türüne ait polen miktarı % 45'ten fazladır (Alvarez-Suarez ve ark. 2010).

1.4.3. Balın Bileşimi

Bal, arı tarafından polen veya nektarın toplandığı çiçeğin çeşidine göre, farklı lezzet, koku, tat, kimyasal içerik ve renktedir (Karadal, 2012). Dünya genelinde salgı balının üretildiği en önemli ülkelerden birisi de Türkiye'dir (Turhan ve ark., 2008). Balın bileşiminde bulunan maddeler, Çizelge 1.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. Balın bileşimi (Karadal, 2012).

	Çiçek balı		Salgı balı	
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 Oligosakkaritler	3.1		10.1	
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

Balların içeriği arının nektarı topladığı bitkilerin çeşidine ve çevre koşullarına göre değişiklik arz etmektedir. Balın içeriğinde farklılık olabilir. Standart bir balda ortalama nem oranı % 18, şeker oranı % 80, kül oranı % 0.18 ve toplam protein, polifenol gibi bileşenler ile koruyucu olarak askorbik asit, flavonoidler, α -tokoferol, peroksidaz, glukozoksidaz, katalaz gibi enzimler ile hidrosimetilfurfural (HMF) toplam % 1 oranında bulunur (White, 1979, Anklam, 1998). Enzimler belli bir oranda bitkilerden toplanan nektarlardan, yaprak bitlerinin yaprakta bıraktıkları salgılardan ve büyük oranda ise bal arılarının kendi tükürük bezinden salgıladıkları sıvılardan oluşmaktadır (Korkmaz, 2006).

HMF, uygulanan ısı işlemleri sonucunda şeker ve aminoasitler arasında tepkimeler sonucunda oluşur. Pek çok mamulde fazla ısı uygulamasının önüne

geçmek amacıyla, miktarı kısıtlanan bir bileşiktir. HMF ısıtılma işleminin uygulandığı sırada oluşabildiği gibi raf ömrünün üzerinde bir süredir stoklanan ballarda da şekillenebilmektedir. Taze ballarda, HMF miktarı çok az olmakla birlikte ve HMF oluşumu sıcaklık, pH, bekleme süresi ve şeker içeriğine bağlıdır. HMF, balın kalitesinin belirlenmesi için oldukça önemli bir kriterdir. Depolama süresi fazla olan ballar ve yüksek sıcaklıkta ısıtılma işleme maruz kalmış ballarda HMF oranı 30-40 mg/kg'a kadar çıkarken bazı durumlarda bu seviyeyi de geçebilmektedir. HMF oranının 150 mg/kg'ın üzerinde çıkması, bala invert bir şeker katıldığını gösteren önemli bir belirtidir (Tosi ve ark., 2002).

Türk Gıda Kodeksi, Bal Tebliği (2012)'ne göre balda bulunabilecek HMF miktarı nicelik olarak 40 mg/kg'dan fazla olmamalıdır.

1.4.3.1. Balda Mineral Maddeler

Balın yaklaşık % 80'i farklı türdeki şekerlerden (fruktoz, glukoz, sukroz), geri kalan miktarın yaklaşık %17- 18'i ise sudan oluşur (Korkmaz, 2006). Kalan %2-3'lük küçük bir bölüm ise, amino asitler, enzimler, mineraller, fenolik bileşikler, lakton, glukonik asit ve çeşitli vitaminlerden oluşur. Potasyum en fazla bulunan mineral madde olmakla birlikte, bunun dışında sodyum, klor, kalsiyum, kükürt, fosfor, silika, magnezyum, mangan gibi çok çeşitli mineral maddeler de içerir (Köse, 1986, White ve Doner,1980). Ayrıca canlılar için önemli olan iz elementlerden iyot, çinko, bakır ve demir balda eser miktarlarda da olsa bulunmaktadır (Köse 1986). Balın kendine özgü olan tadını ve biyolojik yapısını sağlayan bu içeriklerin çoğu ısıya karşı dayanıklı değildir (Gheldof, 2002, Güleç, 2007, Kahraman ve ark., 2010, Khalil ve ark., 2010, Tosi ve ark., 2008). Balda bulunan bazı minerallerin açık renkli ve koyu renkli ballardaki ortalama değerleri Çizelge 1.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 1.5. Açık ve koyu renkli ballarda bazı minerallerin ortalama düzeyleri (White ve Doner, 1980).

Mineraller	Açık renkli ballar (µg/g)	Koyu renkli ballar (µg/g)
Potasyum	205	1.676
Klor	52	113
Kükürt	58	100
Kalsiyum	49	51
Sodyum	15	76
Fosfor	35	47
Magnezyum	19	35
Silika	22	36
Demir	2.4	9.4
Mangan	0.30	4.09
Bakır	0.29	0.56

Kalsiyum, klor, flor, demir, magnezyum, fosfor, potasyum, sodyum ve kükürt organizmada önemli görevleri olan minerallerdir. Bor, krom, kobalt, bakır, germanyum, iyot, manganez, molibden, nikel, selenyum, silisyum, kalay, vanadyum ve çinko ise önemli mikro (iz) elementlerdir (Langman, 2003). Esansiyel elementlerden bakır, selenyum, molibden ve vanadyum; vücuda yüksek miktarda alındıktan sonra toksik etki oluşturabilmektedirler (Güleç, 2007). Bunlarla birlikte vücut için gerekli olmayan kurşun, kadmiyum, arsenik, cıva gibi elementler son derece zehirlidirler. Bunların bazılarının karsinojenik, bazılarının da mutajenik ve teratojenik etkileri vardır (Kaya ve Pirinççi, 2002).

TUIK verilerine göre, 2015 yılı ulusal bal üretim miktarı 107.665 tondur. 2016 yılı Ulusal Kalıntı İzleme Planı çerçevesinde, bal analiz bilgileri tablosundan elde edilen verilere göre, program dahilinde toplanan numunelerden 61'inde, ICP-OES cihazı ile ağır metal analizi yapılmıştır ve tespit edilen sonuçlar doğrultusunda

izleme metodu tespit limitleri; Pb 6,7 µg/kg; Cu 5,9 µg/kg; Cd 3,6 µg/kg; Zn 12,5 µg/kg. Doğrulama metodu tespit limitleri ise; Pb 8 µg/kg, Cu 18,6 µg/kg, Cd 8 µg/kg ve Zn 60 µg/kg olarak bulunmuştur (GKGM, 2016).

1.4.4. Bal Standardı ve Tebliği

Balın içeriği ve kalitesi, içeriğinde bulunan nektarın cinsine, kovan içi rutubet ve hava oranına, ekstraksiyon ve saklama koşullarındaki uygulamalara ve ortamın coğrafik koşulları ile balın yapıldığı bitkilerin botanik orjinlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Aydın ve ark., 2008). Çiçek balına ait özellikler, Çizelge 1.6'da gösterilmiştir (Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, 2012).

Ülkemizde bal, Türk Gıda Kodeksi'nin 2012/58 sayılı "Bal Tebliği" hükümlerince tanımlanmıştır. Bal Tebliği'nde geçen bazı hükümler şu şekilde özetlenebilir:

- Bala, dışarıdan hiçbir katkı maddesi katılamaz, herhangi bir koku ya da tat maddesi ilave edilemez. Fırın balı haricinde bala, kompozisyonunu bozacağından ötürü, herhangi bir ısı işlem uygulanamaz. Balın doğal olarak yapısında bulunan hiçbir madde balın içeriğinden uzaklaştırılmaz.
- Türk Gıda Kodeksi bünyesinden yayınlanmış şeker ile ilgili tebliğde adı geçen şekerler, bala katılamaz.
- Balın, yalnızca bal arıları tarafından yapıldığı yörenin çiçek florası ve bitki çeşidine bağlı bir tat ve aromaya sahip olması gerekmektedir.
- Balın içeriğine göre rengi şeffaf yapıda su beyazından, koyu tonlardaki amber rengine kadar değişebilir. Pfund skalaya göre rengi ile ilgili değeri en

az 60 olmalıdır.

- Bal içine hiçbir şekilde aroma sağlayıcı farklı bir gıda maddesi katılamaz.

Çizelge 1.6. Çiçek balına ait kriterler (Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, 2012).

	Çiçek Balı
Nem (en fazla)	% 20
	% 23 Püren (<i>Calluna</i>) ballarında
Sakkaroz (en yüksek oranda)	5 g/100 g
	10g/100g
	15 g/100 g
Fruktoz+Glukoz oranı (en az)	100 g'da 60 g
Fruktoz / Glukoz oranı	0,9 - 1,4
	1,0-1,85 Kestane (<i>Castanea sativa</i>)
	1,2-1,85 Akasya (<i>Robiniapseudoacacia</i>)
	1,0-1,65 Kekik (<i>Thymus spp.</i>)
Suda çözünmeyen madde miktarı (en fazla)*	0,1 g/100 g
Serbest asitlik (en fazla)	50 mEq/kg
Elektrik iletkenliği	En fazla 0,8 mS/cm
	En az 0,8 mS/cm (Kestane balında)
	8
Diastaz sayısı (en az)	3 (Narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim bulunan ve doğal olarak HMF miktarı 15 mg/kg'dan fazla olmayan balda)
HMF (en fazla)**	40 mg/kg
Balda protein ve ham bal delta C13 değerleri arasındaki fark	-1,0 veya daha pozitif
Balda protein ve ham bal delta C13 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı (en fazla)	% 7
Prolin miktarı (en az)	300 mg/kg
	180 mg/kg (Kanola, ıhlamur, narenciye, lavanta, okaliptüs ballarında)
	120 mg/kg (Biberiye, akasya ballarında)
Naftalin miktarı (en fazla)***	10 ng/g

1.4.5. Balın İnsan Sağlığı Açısından Önemi ve Kullanımı

Eski dönemlerde yaşamış pek çok medeniyete ait yazıtlarda ve din kitaplarında balın, kutsal ve şifalı bir gıda maddesi olduğundan bahsedilmiş ve balın içeriğinde bulunan birçok maddenin insan sağlığı açısından çok önemli olduğu da bilimsel olarak kanıtlanmıştır (Güneş, 2001).

Bal, binlerce yıldan bu yana çeşitli yaraların ve yanıkların tedavisinde, bunun yanı sıra çeşitli cilt hastalıkları ve mide hastalıklarında sıklıkla kullanılmıştır. Yürütülen pek çok çalışma göstermiştir ki, mide ve bağırsak rahatsızlıklarında, yara ve yanıkların iyileşmesinde bal, antimikrobiyal etkisi nedeniyle tedavide başarı ve koruma sağlamaktadır (Ali, 1991; Ali, 1995; Biglari ve ark. 2012). Ayrıca, bal çeşitli enfeksiyonların giderilmesi, yara bölgesinde bulunan skarlı dokuların ve yabancı maddelerin hızla bertaraf edilmesi, inflamasyonun baskı altına alınması, yara izinin hızla azalması ve aynı zamanda yeni damar oluşumunu sağlayarak, doku granülasyonu ve epitelyum gelişmesini sağlamaktadır. Araştırmalar balın, karaciğer hastalıklarında da tedavi edici özellik gösterdiğini ortaya koymuştur (El Denshary ve ark., 2011). Ayrıca, damarları genişlettiği, kabızlığı engellediği, vücutta dolaşan kanı temizlediği ve kanın sirkülasyonunu kolaylaştırdığı, yara ve yanıkları hızla iyileştirdiği de bilinmektedir (Molan, 2000).

Doğal balın uygun limitlerde, şeker hastaları için tüketilebilir olduğu bilinir. Yüksek şeker içeriğine sahip olmasına rağmen, diabet hastaları için şekerli bir ürünün tüketilmesinden daha güvenli olduğu belirtilmektedir. Aynı oranda bal ve sakkaroz tüketimi arasında bir karşılaştırma yapıldığında, kan şekerinin bal tüketenlerde sakkaroz tüketenlere göre daha düşük oranda arttığı ortaya koyulmuştur. 20 tip I diyabet hastasında yapılan bir çalışmada, balın sakkarozla kıyaslandığında şeker yerine kullanılabileceği rapor edilmiştir (Nemoseck ve ark. 2010; Abdulrahman ve ark. 2011). Balın, diş hekimliği alanında kullanılmasıyla ilgili

araştırmalar da hızla artmaktadır. Balın, diş plağı oluşumunu, oral patolojileri azaltıp, dişte biyofilm birikimlerini kontrol altına almada yararlı olduğu bildirilmiştir. Başka bir çalışmada da AIDS hastalarında oral kaviteden izole edilmiş Candida türlerine karşın, balın antifugal özellik gösterdiği ve bu sebeple oral yaraları önlemede kullanılabileceği belirtilmiştir (Mulu ve ark. 2010). Son dönemlerde, ABD ve Avrupa lkelerindeki yanık tedavi merkezlerinde bal başarıyla kullanılmaktadır. Klinik uygulamalarda, balın kronik yaralarda iyileşme sağladığı ve deri ülserlerinin tedavisi üzerinde etkin olduğu bildirilmiştir. Bölgesel olarak bal uygulamasının, sivilce tedavisinde kullanıldığı ve hatta zorlu bir akne türü olarak da bilinen *Hidradentis suppurativa*'nın oluşturduğu defektlerin iyileşmesini de desteklediği belirtilmiştir (Ulusoy, 2012).

Eski ağlarda, Hindistan, Mısır ve Yunanistan'da enfekte olmuş yara ve yanıklarda balın tıbbi amaçlı olarak kullanıldığı bildirilmiştir. Yanıkların tedavisinde; gres yağı, bal veya hayvansal nitelikli yağlar, 1/3 bal, 2/3 yağ olacak şekilde birleştirilir ve yaranın üzerine topikal olarak uygulanır. Yunanlar bu karışımın içine bal ve yağın yanı sıra sirke, bitki sapı, sodyum karbonat ve düşük bir oranda da safra ekleyerek merhem haline getirmekte ve bu uygulama ile mevcut yaranın enfeksiyon kapmasını da önledikleri bildirilmiştir. Enhemes olarak bilinen bu karışımın, bileşimde bulunan balın ozmotik basıncı, sodyum karbonat ve safradan dolayı alkali pH özelliğinde olması nedeniyle antiseptik niteliğe sahiptir (zmen ve ark. 2006).

1.5. Arı ve Arı rnlerinde Bulaşma Kaynakları

Bal ve bal ürünleri doğal, sağlıklı ve temiz olmalıdır. Ancak günümüzde arı ürünlerinin üretildiği evre, farklı bulaşma kaynakları tarafından kirletilmektedir. Yakın geçmişte bal ile ilgili çıkan haberlerde 'kontamine bal' terimi tüketicileri oldukça rahatsız etmiştir. Bu bilgiler genellikle antibiyotik kalıntısı ile ilgilidir ve bal ile bal ürünlerinin iyi olan imajını bozan unsurlardır. Bu yüzden, arıcıların yerleşim

yerlerine dikkat etmeleri ve bulaşma kaynaklarına karşı ellerinden gelen gayreti göstermeleri gerekmektedir (Bogdanov, 2006).

Bal arıları, yaşadıkları çevredeki kimyasal tehlikeyi iki şekilde gösteren biyolojik indikatörlerdir: Bunlardan birincisi yüksek ölüm oranı (pestisid durumunda), ikincisi ise vücutlarında veya kovan ürünlerindeki pestisid, ağır metal, radyoaktif çekirdeklerle bulaşma sonucu oluşan kalıntılardır. Bu kalıntı miktarları uygun laboratuvar analizleri ile tespit edilebilmektedir (Porrini, ve ark., 2003). Kirlilik kaynakları, genel olarak çevresel ve arıcılıkla ilgili olarak iki ana başlıkta incelenebilir (Bogdanov ve ark., 2003; Bogdanov, 2006). Bunlar Çizelge 1.7’de belirtilmiştir (Bogdanov, 2006).

Çizelge 1.7. Arı ve arı ürünlerinde kirletici kaynakları (Bogdanov, 2006).

Çevre Kaynaklı Kirleticiler	Arıcılık Kaynaklı Kirleticiler
Pestisitler	Varroa kontrolünde akarisit kullanımı
Ağır metaller	Yavru çürüklüğüne karşı antibiyotik kullanımı
Organik maddeler	Akarların kontrolünde pestisit kullanımı
Bakteriler	Bal hasadı sırasında arı kovucular kullanımı
Genetiği değiştirilmiş organizmalar	Kovanlarda ahşap koruyucular kullanımı
Radyoaktivite	

1.5.1. Çevresel Kaynaklı Kirleticiler

Endüstriyel gelişmeler ve pestisidlerin yaygın bir şekilde kullanılması, son zamanlarda çevresel kirlilik sorunlarını beraberinde getirmiştir. Bu durum, ekosistemi ve dolayısıyla da direk veya indirekt olarak da insan ve hayvan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Bu döngü içinde bal arıları, biyoindikatör olarak da rol almaktadırlar (Greig- Smith ve ark., 1994; Hashimoto ve ark., 2003).

Metaller: Hava ve su kaynaklarının metaller ve diğer elementlerle kirlenmesi; endüstri, madencilik, enerji üretimi ve otomobil egzoz gazları etkisiyle olmaktadır.

Madencilik faaliyetleri sonucu belirli bir çevre bir veya birkaç metalle kirlenirken endüstri faaliyetleri veya enerji üretimi faaliyetleri sonrası çevrenin kirlenmesi çok sayıda element tarafından olmaktadır. Sadece anayol trafiği düşünülduğünde alüminyum, kalsiyum, bakır, demir, kurşun, magnezyum, silikon, çinko (eser düzeyde kirletici, motor yağı gazlarında), baryum (dizel yakıt katkısı), kadmiyum (egzoz gazları ve araba lastiği), krom, nikel, palladium, platin ve diğer bazı metaller çevre kirlenmesine sebep olmaktadır (Tong ve ark., 1975).

Kurşun ve kadmiyum zehirli ağır metal olduğundan sıklıkla çalışılmaktadır. Kurşun havada tutulur, havayı kirletir ve direkt olarak nektar ve salgılara ulaşır. Kadmiyum; metal endüstrisi ve yakma fırınlarından kaynaklanır. Toprakta bitkilere ulaşır, nektar ve salgılara bulaşır. Düşük düzeyde kadmiyum hava yoluyla bala ulaşabilir. AB tarafından ballarda kurşun ve kadmiyum için maksimum kalıntı limitleri (MRL) sırasıyla 1 mg/kg ile 0,1 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir.

AB’nde diğer metallerin ballarda MRL’leri belirlenmemiştir. Bu durum balda metal kalıntılarının toksikolojik yönden değerlendirilmesini zorlaştırmaktadır. Yapılan çalışmalarda kirli ve temiz alanlardan elde edilen ballarda kurşun düzeylerinde önemli derecede farklılık görülmemiştir. Buna karşın en yüksek kurşun değerleri kirli alanlarda elde edilen ballarda bulunmuştur (Güleç, 2007).

Arılar ve ürünleri, toprak ve havanın dışında, özellikle büyük şehirlerden kaynaklı sanayi ve trafikteki ağır metallerle bulaşmaktadırlar. Balda bulunabilecek başlıca elementler; nikel (Ni), kurşun (Pb), civa (Hg), kadmiyum (Cd)’dur. Bunların yanı sıra balda bulunabilecek ağır metallerle ilgili olarak dünya genelinde spesifik bir MRL düzeyi belirlenmemiştir. Bu limitlere göre, balın bileşiminde insan sağlığı için tehlikeli oluşturabilecek miktarlarda ağır metal bulunmamalıdır (Seğmenoğlu ve ark., 2012).

Radyoaktivite: Çevresel kirliliği en iyi şekilde yansıtan bal arıları ve ürünlerinde, 1979-1995 yılları arası Los Alamos Ulusal Laboratuvarı (LANL)'nda yapılan çalışmalarda, çevresel radyonükleer kirliliği yansıtan çeşitli radyoaktif izotoplara (^{22}Na , ^{137}Cs , ^3H , ^{238}Pu , ^{57}Co , ^{239}Pu , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{152}Eu , ^{241}Am , ^{40}K , ^{54}Mn , ^{83}Rb , ^7Be ,) rastlanmıştır (Fresquez ve ark., 1997). 1986 yılında meydana gelen Çernobil kazasından sonra bal içeriğinde ağırlıklı olarak ^{40}K ve ^{137}Cs radyoaktif izotopların bulunduğu radyoaktif elementlere rastlanmıştır. Bunlardan ^{40}K doğal bir izotop olup, ^{137}Cs ise Çernobil kazasının ardından ortaya çıkmıştır. (Borawska ve ark.,2000).

Organik Maddeler: Çevredeki organik kimyasal maddelere poliklorlu bifeniller (PCB) örnek verilebilir. Bunlar 1980 yılından önce üretilmiş olup motor yağlarında ve soğutucularda kullanılmıştır. Bu bileşikler halen çevrede hidrolik sistemlerde, kapasitörlerde, elektrik kablolarında, cila, boya, karbonsuz kağıt vb. ürünlerde bulunmakta, bitkileri kontamine etmekte, böylece arı ve arı ürünlerine de ulaşabilmektedir (Bogdanov ve ark., 2002; Bogdanov, 2006).

Pestisitler: Balda pestisid kalıntıları (balın diğer gıda maddeleriyle karşılaştırıldığında ve daha az miktarda tüketildiği dikkate alındığında) toksikolojik açıdan güvenli düzeyde kabul edilebilir (Bogdanov, 2006).

Genetiği Değiştirilmiş Bitkiler: Kolza ve mısırdaki olduğu gibi genetiği değiştirilmiş organizmalar (GDO) bazı ülkelerde üretilmekte, arılar ve arıcular için problem olabilmektedir. Bu tür bitkiler ABD ve Kanada gibi bazı ülkelerde yaygın bir şekilde üretilmekte ve kabul görmekte iken, AB ülkelerinde GDO içeren gıda maddelerinin tüketimine karşı genel bir tepki vardır. AB ülkelerinde % 1'den fazla GDO içeren gıdaların içeriğinde bunun belirtilmesi zorunludur. Polenler önemli derecede kontamine olabilirken % 0,1'den daha az polen içeren ballarda böyle bir problem yoktur (Bogdanov ve ark., 2002; Bogdanov, 2006).

1.5.2. Arıcılık Kaynaklı Kirlilik Etkenleri

Arı yetiştiriciliğinde ilaç kullanımı hem tüketicilerin, hem de gıda kontrolünden sorumlu mekanizmaların her geçen gün daha fazla üzerine eğildikleri önemli bir husustur. Balın taşınması gereken profile uygun olarak bal, temiz olmalı, doğal yapısında ve sağlıklı olmalıdır. Ancak, son zamanlarda üretilen ballarda en sık karşılaşılan sorunların başında kalıntı sorunu gelmektedir. Arı ürünlerinde, antibiyotik, akarisit gibi ilaç kalıntıları, bunun yanında çevresel kirlilik orjinli ağır metaller, pestisidler, radyoaktif içerikler, organik kirleticiler, patojenik bakteriler ile son yıllarda sıklıkla karşılaştığımız genetiği değiştirilmiş mikroorganizmalardan kaynaklanan kontaminasyonlara rastlanmaktadır. Bal üretimini belirli bir standardizasyon içinde yapmak için, üretici organik bal üretimine teşvik edilmeli ve bu sayede kaliteli bal üretimi sağlanmalıdır (Seğmenoğlu ve ark., 2012).

Akarisit: AB, kullanımına izin evrilmiş bazı anti-varroa ilaçlarının dışında hiçbir ilaç arıcılıkta kullanamaz. Bu sebeple, AB’de lisansa sahip olan bu ilaçların haricindeki hiçbir ilaç için MRL değeri yoktur. Bu ürünlerden kaynaklanacak kalıntıların hiçbir bal ve arıcılık ürününde bulunmasına izin verilmemektedir AB’ye bal ihracat edecek ülkelerin, MRL değeri belirtilmemiş ilaçlar için, kabul edilebilir genel tespit limiti olan 10 mg/kg değerine uymaları gerekmektedir (Martin ve ark., 2002).

Antibiyotikler: Bitkilerdeki bakterilerle mücadele amacıyla antibiyotikler kullanılmaktadır. Özellikle meyve ağaçlarında karşılaşılan *Erwina amylovora* ile mücadele streptomisinle yapılmaktadır. Kalıntıların tespiti ve izlenmesi amacıyla Almanya’da yapılan bir çalışmada 183 örneğin % 21’inde streptomisin kalıntısına rastlanmıştır. Bu bulaşı riskinden ötürü çoğu AB ülkesinde streptomisin kullanılmamaktadır (Seğmenoğlu ve ark., 2012). Antibiyotikler Amerikan ve Avrupa yavru çürüklüğü hastalıklarının sağaltımında kullanılırlar ve ballarda bulaşmaya

neden olabilirler. Antibiyotiklerle sağaltım çok sayıda ÷lkede kabul görürken, AB ÷lkelerinde uygun gör÷lmemektedir. Bu nedenle birçok AB ÷lkesinde ballarda antibiyotikler için belirlenmiş MRL yoktur. Bu durum antibiyotik kalıntısı içeren balların satışını yasaklamaktadır. Buna karşın İsviçre, Birleşik Krallık, Belçika gibi bazı Avrupa ÷lkelerinde en üst kalıntı limitleri belirlenmiştir; antibiyotik grupları için en üst kalıntı limitleri genellikle 0.01-0.05 mg/kg arasındadır (Bogdanov, 2006).

1.6. Çalışmanın Amacı

Ülkemizde üretilen ballarda metal düzeylerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar son derece sınırlıdır. Son dönem içerisinde Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nın yürüttüğü Ulusal Kalıntı İzleme Planında, ballarda bazı metal düzeylerini belirlemeye yönelik analizler yapılmaktadır.

Yapılan çok sayıda çalışmada bal arılarının bazı morfolojik ve etiyolojik özellikleri nedeniyle çevre için bir indikatör olarak kirliliğin belirlenmesi ve izlenmesinde kullanılabileceği bildirilmiştir. Benzer şekilde arı ürünlerinden olan bal da biyolojik indikatör olarak genel bir kabul görmektedir.

Bütün bu değerlendirmelerle birlikte söz konusu çalışmada, ülkemizde yoğun şekilde arıcılık yapıldığı bilinen Ankara ve çevre ilçelerinden toplanan bal örneklerinde bazı ağır metal (Cd, Co, Cu, Fe, Mn) düzeylerinin belirlenmesi amaçlandı. Elde edilecek sonuçların hem çevresel kirlilik hem de halk sağlığı açısından risk analizinde faydalı bilimsel veri olarak kullanılması düşünülmektedir.

2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Gereç

2.1.1. Bal Numuneleri

Çalışmada 100 süzme çiçek balı numunesi kullanılmıştır. Örnekler Ankara Merkez, Ayaş, Kalecik, Kazan, Kızılcahamam ilçelerinden, 2015 yılında en fazla üretimin yapıldığı Temmuz ve Ağustos aylarında, bölgede yerleşik arıcılık faaliyetlerini çoğunlukla yol kenarlarına ve yerleşim yerlerine uzak alanlarda yapan üreticilerden temin edildi. Toplanan bu ürünlerde herhangi bir bal ayırımı yapılmadı.

Numuneler yukarıda belirtilen zamanlarda ve örnek başına 25 g olacak şekilde toplandı. Numune toplama kaplarının kapakları sıkıca kapatılarak balın havayla teması engellendi ve karanlık bir ortamda oda sıcaklığında analiz yapılincaya kadar depolandı.

2.1.2. Araçlar

- Plastik numune toplama kapları
- Mikropipet (100-1000 µL)
- Pipet (1-5 mL)
- Mikropipet ucu
- Süzgeç kağıdı (Whatman no 42)
- Cam huni
- Deney tüpleri (steril edilmiş)

- İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES- Spectroblue, Germany)
- Otomatik örnekleyici, (CETAC ASX-260 Autosampler, USA)
- Mikrodalga cihazı (CEM MARS 6 System 240/50, USA)
- Hassas terazi (Shimadzu ATX 224, JAPAN)
- Ultra saf su cihazı (Merck millipore Direct-Q 3UV, Germany)
- Dispenser 0.5-5 mL (Brand Dispensette, Germany)
- Dispenser 1-10 mL (Brand Dispensette, Germany)
- Çalkalamalı Su Banyosu (NÜVE ST 30, Türkiye)

2.1.3. Kimyasal Maddeler ve Standartlar

- ICP multi-element standard solution IV (Cd, Co, Fe, Cu, Mn, Merck Millipore, 111355, Darmstadt, Germany)
- % 65 nitrik asit (HNO₃, Merck Millipore, 100456, Darmstadt, Germany)
- % 30 hidrojen peroksit (H₂O₂, Merck Millipore, 107298, Darmstadt, Germany)
- Ultra saf su (Merck millipore Direct-Q 3UV, Darmstadt, Germany)

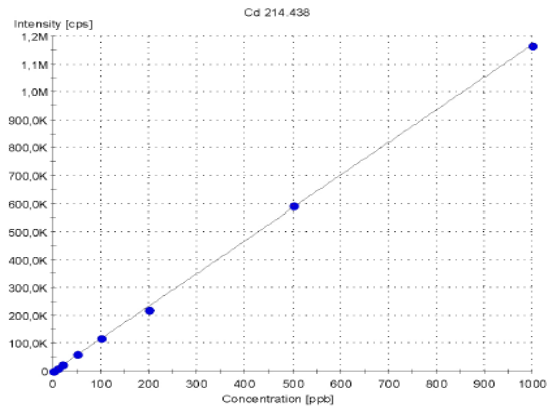
Ana stok solüsyonu (1000 mg/L): Nitrik asit ile seyreltilmiş Cd, Co, Cu, Fe, Mn içeren multi-element standard solüsyonundan hazırlandı.

Kalibrasyon standartları: Ana stok solüsyonundan 0, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 µg/L olacak şekilde hazırlandı. Çalışma kapsamında hazırlanan kalibrasyon eğrileri Şekil 2.1, Şekil 2.2, Şekil 2.3, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5 de gösterilmiştir. Bununla birlikte yine analitik çalışmalar sonunda elde edilen Tespit Limitleri de Çizelge 2.1 de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kadmiyum, Kobalt, Bakır, Demir ve Mangany için tespit limitleri.

Display Name	BEC	DL	Std.Error	Corr.Coeff.	Range	Mat.Corr.	Mat.Conc.	Coef. A0	Coef. A1	Coef. A2
Al 176.641	95.1 ppb	1.77 ppb	4.01 ppb	0.99994	1.77 ppb - 1.2e+003 ppb	No	---	0.83338	0.032977	---
Cd 214.438	5.5 ppb	0.0366 ppb	5.12 ppb	0.99991	0.0366 ppb - 1.2e+003 ppb	No	---	0.76419	0.00085523	---
Co 228.616	15 ppb	0.289 ppb	4.71 ppb	0.99992	0.289 ppb - 1.2e+003 ppb	No	---	2.4188	0.0023727	---
Cr 205.618	11.8 ppb	0.148 ppb	2.77 ppb	0.99997	0.148 ppb - 1.2e+003 ppb	No	---	-0.39154	0.0029087	---
Cu 324.754	35 ppb	0.51 ppb	5.44 ppb	0.99990	0.51 ppb - 1.2e+003 ppb	No	---	-9.8461	0.0010169	---
Fe 259.941	11.5 ppb	0.65 ppb	11 ppb	0.99998	0.65 ppb - 6e+003 ppb	No	---	0.045306	0.0017972	---
Mn 257.611	2.5 ppb	0.375 ppb	4.77 ppb	0.99992	0.375 ppb - 1.2e+003 ppb	No	---	0.92213	0.00036992	---
Mo 202.095	17.9 ppb	1.69 ppb	2.85 ppb	0.99997	1.69 ppb - 1.2e+003 ppb	No	---	-3.2034	0.0042328	---
Ni 231.604	26.6 ppb	0.649 ppb	2.78 ppb	0.99990	0.649 ppb - 600 ppb	No	---	1.4374	0.003619	---
Pb 168.215	76.2 ppb	1.44 ppb	3.75 ppb	0.99995	1.44 ppb - 1.2e+003 ppb	No	---	2.2095	0.046333	---
V 292.402	17.8 ppb	0.737 ppb	2.97 ppb	0.99997	0.737 ppb - 1.2e+003 ppb	No	---	1.1337	0.003215	---
Zn 213.856	6.55 ppb	0.107 ppb	5.17 ppb	0.99991	0.107 ppb - 1.2e+003 ppb	No	---	-1.7549	0.00088103	---

Display Name: Cd 214.438
 BEC: 5.5 ppb
 DL: 0.0366 ppb
 Std.Error: 5.12 ppb
 Corr.Coeff.: 0.99991
 Range: 0.0366 ppb - 1.2e+003 ppb
 Mat.Corr.: No
 Mat.Conc.: ---
 Coef. A0: 0.76419
 Coef. A1: 0.00085523
 Coef. A2: ---
 Coef. A3: ---



Name	Use	Weight	Int.	IEC Delta	Cert.Conc.[ppb]	Calc.Conc.[ppb]	Diff.[ppb]	Rel.Diff.[%]
BLANK	Yes	1	475	0	0.0000	1.17	1.17	---
std 1	Yes	1	11798	0	10.0000	10.8543	0.8543	8.54
std 2	Yes	1	23240	0	20.0000	20.6395	0.6395	3.20
std 3	Yes	1	60048	0	50.0000	52.1189	2.1189	4.24
std 4	Yes	1	117137	0	100.0000	100.9436	0.9436	0.94
std 5	Yes	1	220681	0	200.0000	189.4979	-10.5021	-5.25
std 6	Yes	1	590885	0	500.0000	506.1086	6.1086	1.22
std 7	Yes	1	1166820	0	1000.0000	998.6672	-1.3328	-0.13

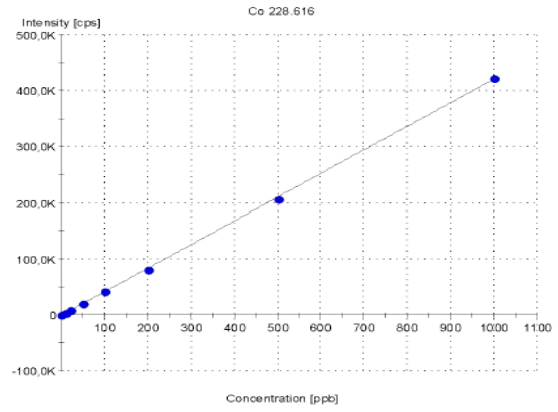
Şekil 2.1. Kadmiyum için kalibrasyon eğrisi.

Display Name: Co 228.616

BEC: 15 ppb
DL: 0.289 ppb
Std.Error: 4.71 ppb
Corr.Coeff.: 0.99992

Range: 0.289 ppb - 1.2e+003
Mat.Corr.: Npb
Mat.Conc.: ---

Coef. A0: 2.4188
Coef. A1: 0.0023727
Coef. A2: ---
Coef. A3: ---



Name	Use	Weight	Int.	IEC Delta	Cert.Conc.[ppb]	Calc.Conc.[ppb]	Diff.[ppb]	Rel.Diff.[%]
BLANK	Yes	1	-368	0	0.0000	1.5451	1.5451	---
std 1	Yes	1	3833	0	10.0000	11.5123	1.5123	15.12
std 2	Yes	1	7638	0	20.0000	20.5426	0.5426	2.71
std 3	Yes	1	20735	0	50.0000	51.6155	1.6155	3.23
std 4	Yes	1	42688	0	100.0000	103.7054	3.7054	3.71
std 5	Yes	1	80972	0	200.0000	194.5413	-5.4587	-2.73
std 6	Yes	1	206387	0	500.0000	492.1126	-7.8874	-1.58
std 7	Yes	1	422307	0	1000.0000	1004.4253	4.4253	0.44

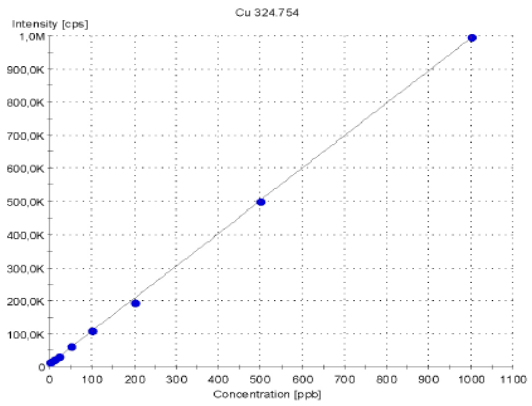
Şekil 2.2. Kobalt için kalibrasyon eğrisi.

Display Name: Cu 324.754

BEC: 35 ppb
DL: 0.51 ppb
Std.Error: 5.44 ppb
Corr.Coeff.: 0.99990

Range: 0.51 ppb - 1.2e+003
Mat.Corr.: Npb
Mat.Conc.: ---

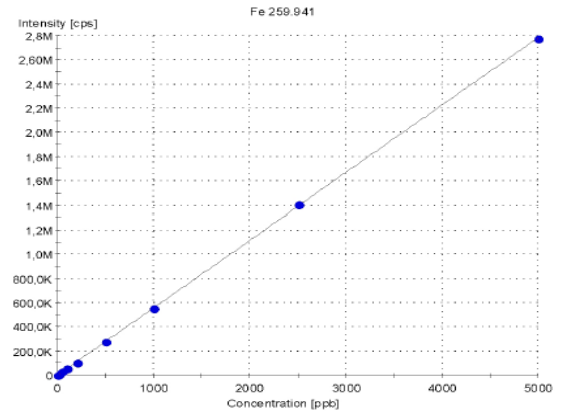
Coef. A0: -9.8461
Coef. A1: 0.0010169
Coef. A2: ---
Coef. A3: ---



Name	Use	Weight	Int.	IEC Delta	Cert.Conc.[ppb]	Calc.Conc.[ppb]	Diff.[ppb]	Rel.Diff.[%]
BLANK	Yes	1	12813	0	0.0000	3.1843	3.1843	---
std 1	Yes	1	21719	0	10.0000	12.2402	2.2402	22.40
std 2	Yes	1	31059	0	20.0000	21.7386	1.7386	8.69
std 3	Yes	1	61532	0	50.0000	52.7279	2.7279	5.46
std 4	Yes	1	109142	0	100.0000	101.1441	1.1441	1.14
std 5	Yes	1	194968	0	200.0000	188.4235	-11.5765	-5.79
std 6	Yes	1	498822	0	500.0000	497.4229	-2.5771	-0.52
std 7	Yes	1	996097	0	1000.0000	1003.1186	3.1186	0.31

Şekil 2.3. Bakır için kalibrasyon eğrisi.

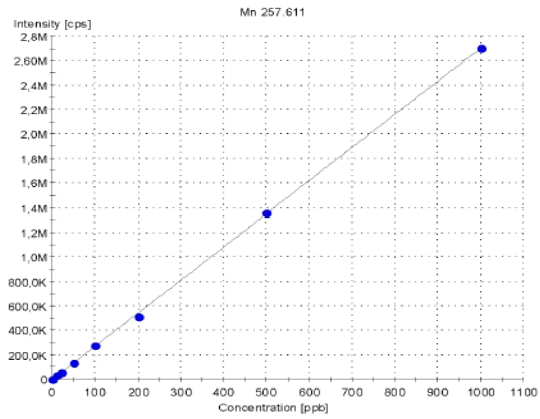
Display Name: Fe 259.941
 BEC: 11.5 ppb
 DL: 0.65 ppb
 Std. Error: 11 ppb
 Corr. Coef.: 0.99998
 Range: 0.65 ppb - 6e+003
 Mat. Corr.: ~~ppb~~
 Mat. Conc.: ---
 Coef. A0: 0.045306
 Coef. A1: 0.0017972
 Coef. A2: ---
 Coef. A3: ---



Name	Use	Weight	Int.	IEC Delta	Cert. Conc. [ppb]	Calc. Conc. [ppb]	Diff. [ppb]	Rel. Diff. [%]
BLANK	Yes	1	1355	0	0.0000	2.4798	2.4798	---
std 1	Yes	1	6432	0	10.0000	11.6053	1.6053	16.05
std 2	Yes	1	11892	0	20.0000	21.4168	1.4168	7.08
std 3	Yes	1	30278	0	50.0000	54.4609	4.4609	8.92
std 4	Yes	1	56545	0	100.0000	101.6688	1.6688	1.67
std 5	Yes	1	105597	0	200.0000	189.8254	-10.1746	-5.09
std 6	Yes	1	275027	0	500.0000	494.3268	-5.6732	-1.13
std 7	Yes	1	550391	0	1000.0000	989.2140	-10.7860	-1.08
std 8	Yes	1	1404540	0	2500.0000	2524.2999	24.2999	0.97
std 9	Yes	1	2776890	0	5000.0000	4990.7022	-9.2978	-0.19

Şekil 2.4. Demir için kalibrasyon eğrisi.

Display Name: Mn 257.611
 BEC: 2.5 ppb
 DL: 0.375 ppb
 Std. Error: 4.77 ppb
 Corr. Coef.: 0.99992
 Range: 0.375 ppb - 1.2e+003
 Mat. Corr.: ~~ppb~~
 Mat. Conc.: ---
 Coef. A0: 0.92213
 Coef. A1: 0.00036992
 Coef. A2: ---
 Coef. A3: ---



Name	Use	Weight	Int.	IEC Delta	Cert. Conc. [ppb]	Calc. Conc. [ppb]	Diff. [ppb]	Rel. Diff. [%]
BLANK	Yes	1	1633	0	0.0000	1.5261	1.5261	---
std 1	Yes	1	28092	0	10.0000	11.3140	1.3140	13.14
std 2	Yes	1	54142	0	20.0000	20.9504	0.9504	4.75
std 3	Yes	1	137827	0	50.0000	51.9069	1.9069	3.81
std 4	Yes	1	273078	0	100.0000	101.9388	1.9388	1.94
std 5	Yes	1	509081	0	200.0000	189.2408	-10.7592	-5.38
std 6	Yes	1	1356880	0	500.0000	502.8576	2.8576	0.57
std 7	Yes	1	2701520	0	1000.0000	1000.2653	0.2653	0.03

Şekil 2.5. Mangan için kalibrasyon eğrisi.

2.1.4. Örneklerin hazırlanması

Ballarda metal düzeylerinin analizleri için özütleme işlemi Yücel ve Sultanoğlu (2013) tarafından bildirilen yöntemle yapıldı ve ölçümler ICP-OES cihazı ile gerçekleştirildi. Buna göre; her bir ilçeden alınan 20 farklı bal örnekleri steril edilmiş tüplere aktarıldı ve kristalleşmeyi gidermek amacıyla 65-70 °C sıcaklıkta çalkalanarak, su banyosunda bir süre karıştırılıp homojen bir duruma getirildi. Bu numunelerden 0.5 g tartılarak üzerine 9 mL HNO₃ (% 65) ve 1 mL H₂O₂ (% 30) eklendi. Numuneler mikrodalga cihazı ile yakıldı. Mikrodalga cihazından alınan örnekler 5 mL deiyonize su ile seyreltildi. Kör (Blank) numunelere de aynı işlem uygulandı.

ICP-OES cihazının çalışma şartları:

Cihaz: ICP-OES (Spectroblue)

Plazma Gücü: 1430 W

Pompa Hızı: 30 dev/dk

Soğucutu Akışı: 13 L/dk

Yardımcı Akış: 0.80 L/dk

Nebulizör Akışı: 0.75 L/dk

Mikrodalga cihazının çalışma şartları:

- 70°C 400W'da 5 dk,
- 100°C 800W'da 5 dk,
- 150°C 800W'da 10 dk,
- 200°C 800W'da 10 dk,
- 10 dk havalandırma.

2.2. Yöntem

Bu çalışmada örnekler Ankara Merkez, Ayaş, Kalecik, Kazan, Kızılcahamam ilçelerinden direkt olarak yetiştiricilerden toplanmıştır. Ballarda metal

düzeylerinin analizleri ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz Cd, Co, Cu, Fe, Mn içeren ana stok solüsyonundan hazırlanan kalibrasyon standartları ile kalibre edilmiştir.

2.3. İstatistik Hesaplamalar

Çalışma sonucunda bulunan verilerin istatistiki değerlendirmesi SPSS (11.05) istatistik paket programı kullanılarak yapıldı. Bu amaçla, standart sapma, aritmetik ortalama, en alt ve en üst değerler belirlendi. İlçeler arasında karşılaşılan farklılıkların tayini ise tek yönlü varyans analizi ve Duncan's testi ile yapıldı.

BULGULAR

Çalışma kapsamında Temmuz ve Ağustos aylarında Ankara Merkez, Kalecik, Kazan, Kızılcahamam ve Ayaş ilçelerinden toplanan çiçek balı örneklerindeki Cd, Co, Cu, Fe ve Mn düzeyleri ICP-OES cihazı ile belirlendi ve ilçelere göre ortalama metal düzeyleri ile en alt ve en üst değerler tespit edildi.

Alınan bütün numunelerde Cd ve Co ortalama değeri <LOD olarak tespit edildi.

Cu ortalama değeri $0,746 \pm 3,601 \mu\text{g/g}$ olarak ölçüldü; en düşük Cu değeri <LOD (Kalecik, Ayaş), en yüksek Cu değeri ise $25,27 \mu\text{g/g}$ (Merkez) olarak tespit edildi. İlçelere göre en düşük Cu ortalama değeri <LOD ile Kalecik ve Ayaş'ta, en yüksek Cu ortalama değeri $2,656 \pm 7,345 \mu\text{g/g}$ ile Merkez ilçede tespit edildi.

Fe ortalama değeri $63,310 \pm 23,279 \mu\text{g/g}$ olarak bulundu; en düşük Fe değeri $25,12 \mu\text{g/g}$ (Ayaş), en yüksek Fe değeri ise $125,94 \mu\text{g/g}$ (Kızılcahamam) olarak tespit edildi. İlçelere göre en düşük Fe ortalama değeri $25,12 \pm 51,88 \mu\text{g/g}$ ile Ayaş'ta, en yüksek Fe ortalama değeri $80,97 \pm 125,94 \mu\text{g/g}$ ile Kızılcahamam ilçesinde tespit edildi.

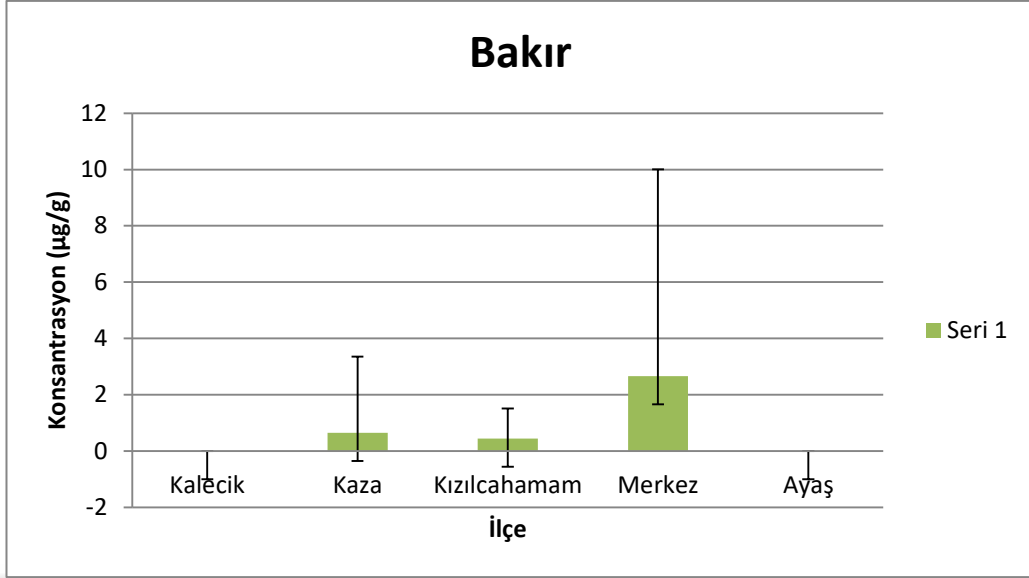
Mn ortalama değeri $8,579 \pm 6,890 \mu\text{g/g}$ olarak bulundu; en düşük Mn değeri $0,17 \mu\text{g/g}$ (Ayaş), en yüksek Mn değeri ise $18,24 \mu\text{g/g}$ (Kazan) olarak tespit edildi. İlçelere göre Mn için en düşük ortalama değer $0,342 \pm 0,146 \mu\text{g/g}$ ile Ayaş ilçesinde, en yüksek Mn ortalama değeri $17,1705 \pm 0,575 \mu\text{g/g}$ ile Kazan ilçesinde tespit edildi. Belirtilen bu sonuçlar Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Numunelerde tespit edilen metallerin ilçelere (Ankara Merkez, Kalecik, Kazan, Kızılcahamam, Ayaş) göre düzeyleri ($\mu\text{g/g}$).

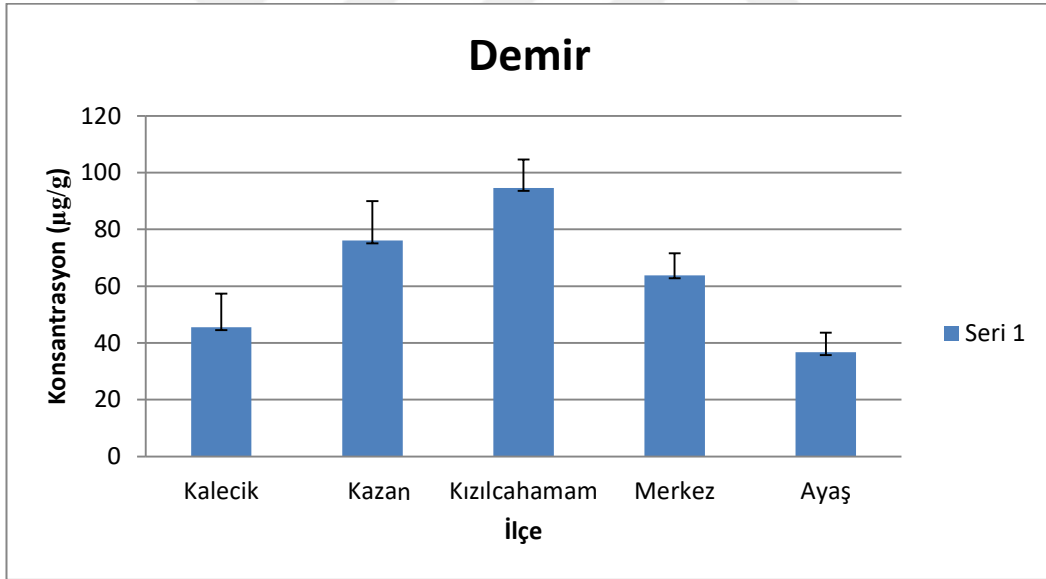
Metaller İlçe	Cd Ortalama \pm SD En alt- En üst	Co Ortalama \pm SD En alt- En üst	Cu Ortalama \pm SD En alt-En üst	Fe Ortalama \pm SD En alt-En üst	Mn Ortalama \pm SD En alt-En üst
Kalecik	<LOD	<LOD	<LOD	45,476 \pm 11,903 ^a (29,38-67,60)	1,873 \pm 0,667 ^a (0,90-3,00)
Kazan	<LOD	<LOD	0,641 \pm 2,707 (0-12,13)	76,062 \pm 13,847 ^b (62,07-114,26)	17,1705 \pm 0,57 ^b (16,19-18,24)
Kızılcahamam	<LOD	<LOD	0,435 \pm 1,076 (0-3,86)	94,567 \pm 10,054 ^c (80,97-125,94)	15,051 \pm 1,005 ^c (13,37-16,64)
Merkez	<LOD	<LOD	2,656 \pm 7,345 (0-25,27)	63,773 \pm 7,765 ^d (52,47-75,81)	8,459 \pm 2,247 ^d (5,86-12,13)
Ayaş	<LOD	<LOD	<LOD	36,671 \pm 6,876 ^e (25,12-51,88)	0,342 \pm 0,146 ^e (0,17-0,77)
Genel	<LOD	<LOD	0,746 \pm 3,601 (0-25,27)	63,310 \pm 23,279 (25,12-125,94)	8,579 \pm 6,890 (0,17-18,24)

^a, ^b, ^c, ^d, ^e: Aynı sütun üzerinde değişik harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir ($p < 0,05$).

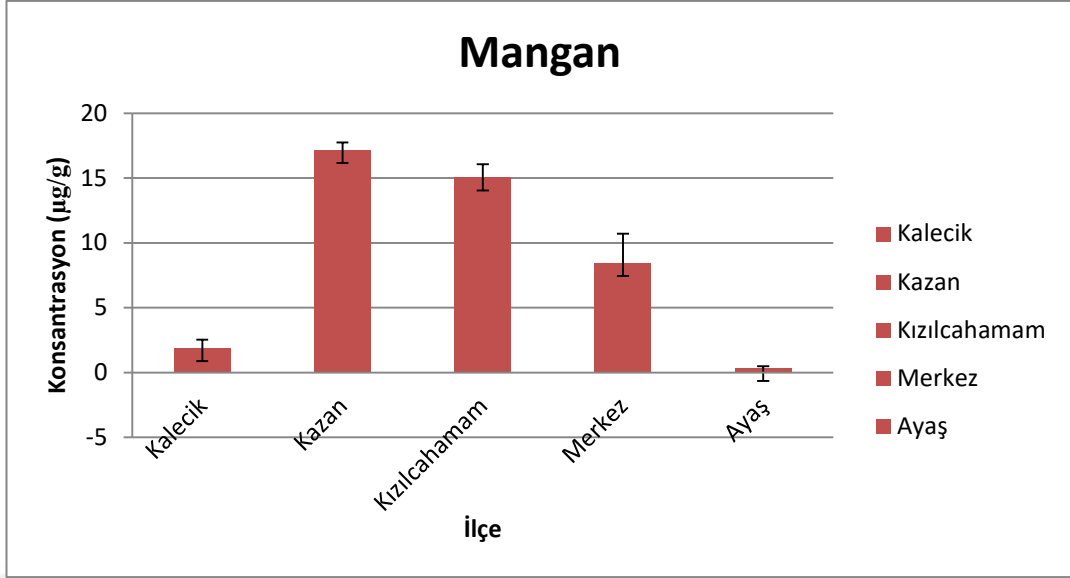
Numunelerde tespit edilen metallerin ortama düzeyleri Çizelge 3.1.'de sunulmuştur. Ayrıca numunelerde tespit edilen Cu, Fe, Mn ortalama değerlerinin ilçelere göre değişim grafiği sırasıyla Şekil 3.1, 3.2, 3.3'te ve ilçelere göre ortalama metal düzeylerinin değişimi grafiksel olarak Şekil 3.4'da gösterilmiştir.



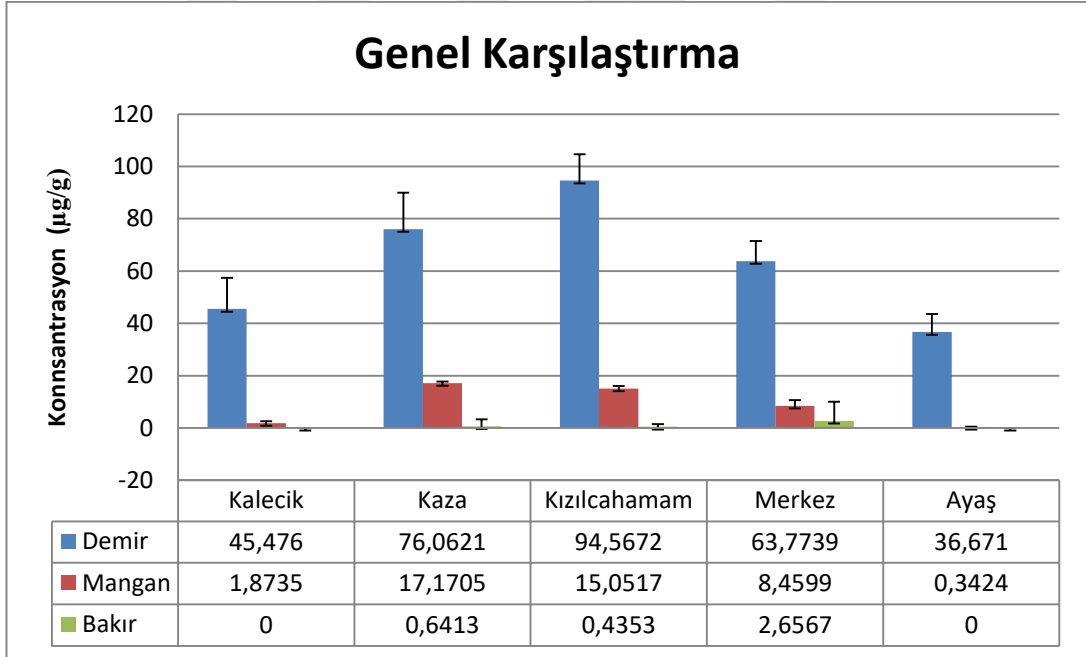
Şekil 3.1. Bakır yönünden ilçelere göre tespit edilen ortalama değerler (µg/g).



Şekil 3.2. Demir yönünden ilçelere göre tespit edilen ortalama değerler (µg/g).



Şekil 3.3. Mangan yönünden ilçelere göre tespit edilen ortalama değerler (µg/g).



Şekil 3.4. İlçelere göre ortalama metal düzeylerinin değişimi (µg/g).

Analiz edilen bütün bal örneklerinde belli seviyelerde Cu, Fe ve Mn tespit edildi; ancak tüm ilçelerden alınan bal numunelerinde Cd ve Co limitlerin altında kaldı.



4. TARTIŞMA

Yaşayan sistemlerdeki dinamik dengenin anlaşılmasına yönelik ekolojik yaklaşımlar, ekosistem ve ekosistemdeki kirlilik faktörlerini değerlendirmeyi gerektirir. Bu noktada, antropogenik aktiviteler çevre dengesinin bozulması ve bitki hayvan türleri üzerinde modifikasyonlar oluşmasından sorumludur. Bitki ve hayvan türleri çevresel kökenli toksik moleküllerin, hedef organ ve bitkisel- hayvansal ürünlerde birikmesine sebep olan vektörler olarak karşımıza çıkmaktadır (Leita ve ark. 1996).

Fabrika baca gazlarından ve maden ocaklarından çevreye, atmosfere, suya ve toprağa dolayısıyla insan ve hayvan besin zincirine toksik maddelerin karışması mümkündür. Toksik element ve ağır metaller; boya, otomotiv ve oyuncak sektörleri, inşaat, trafik ve metal endüstrileri ile tarımsal gübre yapımında yoğun olarak kullanılmaktadır (Vııcıl, 2005).

Bitkiler büyüme ve gelişimleri sürecinde hayvanlarda olduğu gibi Zn, Fe, Mn, Cu, Mo, Co, Ni gibi çeşitli minerallere ihtiyaç duyarlar. Esansiyel olmakla birlikte, bazı elementlerin yüksek düzeyde alınması gerek bitkide gerekse onunla beslenen canlılarda zehirlenmelere neden olabilir. Örneğin, pestisit olarak kullanılan bakır fazla miktarlarda bitkiler için de toksik özelliktedir. Bununla birlikte, bitkiler normal yaşamsal faaliyetleri için gerekli olmayan, ancak toprak veya suda yüksek düzeylerde bulunabilen As, Cd, Pb, Hg gibi bazı ağır metalleri yapısında biriktirebilirler (Güleç, 2007). Gıdalara toksik elementlerin bulaşması farklı kaynaklardan olabilmektedir. Bu kirletici kaynaklardan doğaya saçılan zehirli metaller tabiattan bitkiye taşınmakta, onlar da insan ve hayvanlar tarafından gıda maddeleri yoluyla alınmakta, daha sonra dolaylı olarak tekrar doğaya dönmekte veya canlı vücudunda birikmektedir. Endüstri ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte gereken

tedbirler alınmazsa bu çember içerisinde dolanan metal miktarının gün geçtikçe daha da artacağı bildirilmektedir (Torres ve ark. 2005).

Bu çalışmada elde edilen sonuçların Cd yönünden AB tarafından kabul edilen 0,1 mg/kg olan MRL'yi aşmadığı görüldü. Diğer metaller yönünden herhangi bir kalıntı limiti belirlenmediği için bu yönde bir değerlendirme yapılamadı. Her ilçeye ait ortalama metal düzeyleri miktar yönünden en yüksek değerlerde demir, daha sonra azalan oranda bakır tespit edildi. Kobalt ve kadmiyum değerleri ise limitlerin altında kaldı. Ortalama metal düzeyleri yönünden bakır, mangan ve demir düzeylerinde istatistiki olarak önemli ($p<0.05$) farklılık tespit edildi; ancak kobalt ve kadmiyum yönünden istatistiksel bir fark ($p<0.05$) tespit edilmedi. Genellikle ilkbahardan sonbahara doğru üretim sezonu içerisinde ballarda su miktarı yönünden azalma görülmektedir. Buna bağlı olarak aylar arasında ayrıca bir değerlendirme yapılmamış olmasına rağmen, Ağustos ayındaki metal düzeylerinin daha fazla olması beklenebilir.

Ülkemizin değişik yörelerinde sahip olunan farklı floraya bağlı olarak değişik tipte ballar üretilmektedir. Mineral içeriği, üretimin yapıldığı yere, döneme, üretimin tipine, nektarın alındığı bitkinin yetiştiği ortamdaki toprağın tipine, iklimsel özelliklerine ve bölgenin coğrafik orjinine de bağlıdır (Sultanoğlu, 2011). Bunun yanında balın üretildiği çevresel ve iklimsel şartlar, sezon, bitki florası balın içeriğine etki etmektedir (Tuzen ve ark, 2007). Dünyada pek çok ülkede, baldaki ağır metal içeriğine göre çevre kirliliğini belirlemesinin bir kriter olarak kullanılacağı yönünde çalışmalar yapılmaktadır (Przybylowski ve ark., 2001). Arı kolonilerinin çok değişik türde bitkisel kaynağa yayılmaları nedeniyle son zamanlarda çevresel kirlilik çalışmalarında bal arılarının ve arı ürünlerinin kanıt olarak kullanılması yönünde çalışmalar artmaktadır (Sultanoğlu, 2011).

Tuzen (2002) tarafından yapılan çalışmada, Tokat İli'nden alınan 25 bal örneğinde çevre kirliliğinin izlenmesi amacıyla bazı metal düzeyleri belirlenmiştir.

Araştırma sonucunda, analiz edilen bal örneklerinde Pb düzeyi $40,6 \pm 0,55$ ng/g ($0,0303- 0,0580$ µg/g), Cd düzeyi $0,0071 \pm 0,0006$ µg/g ($0,0055- 0,0098$ µg/g), Cu düzeyi $0,62 \pm 0,08$ µg/g ($0,25- 1,30$ µg/g), Fe düzeyi $5,22 \pm 0,96$ µg/g ($3,45- 8,94$ µg/g), Mn düzeyi $0,49 \pm 0,05$ µg/g ($0,32- 0,70$ µg/g) ve Zn düzeyi $3,45 \pm 0,40$ µg/g ($1,15- 4,95$ µg/g) olarak belirlenmiş, metal düzeylerinin Fe>Zn>Cu>Mn>Pb>Cd şeklinde sıralandığı bildirilmiştir. Bu çalışmada analiz edilen ballarda Pb ve Cd düzeylerinin önemsiz düzeyde bulunduğu ve çevre kirliliği araştırmalarında balın faydalı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Demirezen ve Aksoy (2005) Kayseri’de bulunan Erciyes Dağı ve çevresindeki farklı 6 yerleşim yerinden topladıkları 30 bal örneğinde ağır metal düzeylerinin belirlemeye yönelik yapmış oldukları çalışmada Pb; $0,1- 0,85$ µg/g, Cd; $0,11- 0,18$ µg/g, Cu; $0,15- 0,66$ µg/g ve Zn; $2,2- 11$ µg/g düzeylerinde tespit etmişlerdir. Bu çalışmada Erciyes Dağı ve civarında üretilmekte olan bal örneklerinde tespit edilen ağır metal düzeylerinin kabul edilebilir limitler içerisinde olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca yerleşim yerlerinden uzaklaştıkça ballarda ağır metal düzeylerinde azalma olduğunu da tespit etmişlerdir. Bu sebeple arıcılık faaliyetlerinin kontaminasyon tehdidinden uzak alanlarda yapılmasının daha uygun olacağı sonucuna varmışlardır.

Porrini ve ark., (2002) tarafından İtalya’da şehir alanı, endüstriyel alan ve kırsal lokasyon olmak üzere üç farklı alandan toplanan toplam 178 bal örneğinde metal düzeylerini (Pb, Ni, Cr) belirlemeye yönelik yapılan çalışmada, Pb; $20- 115$ ng/g, Ni; $20- 200$ ng/g, Cr; $5- 250$ ng/g düzeylerinde tespit edilmiştir.

Silici ve arkadaşlarının (2008) Karadeniz Bölgesi’nden toplanan 20 bal numunesi üzerinden yaptıkları çalışmada buldukları sonuçlar Cd; 14 ± 1 ng/g, Co; 89 ± 5 ng/g, Cu; 5.60 ± 0.20 µg/g, Fe; 81.7 ± 4.4 µg/g, Mn; 53.2 ± 2.5 µg/g olarak

tespit edilmiştir.

Tüzen ve Soylak (2005) tarafından yapılan başka bir çalışmada Yozgat ilinden 15 farklı yerden alınan toplam 60 bal örneğinde ağır metal düzeyi analizi yapılmıştır; Pb 17,6- 32,1 ng/g, Cd 10,9- 21,2 ng/g, Cu 0,25-1,10 µg/g, Fe 1,5, 2 µg/g, Mn 0,18-1,21 µg/g ve Zn 1,1-24,2 µg/g arasında dağılım göstermiştir. Bu çalışmada ortalama metal düzeyleri Zn>Fe>Cu>Mn>Pb>Cd şeklinde bulunmuştur.

Jozef ve ark. (2011) tarafından Hollanda'da bal arılarında yapılan bir çalışmada tespit edilen metal düzeyleri şu şekildedir, Co; 0,08-0,33 µg/g, Al; 4,6-15,52 µg/g, Mo; 0,36-1,16 µg/g'dir. Makaleye göre Cr, Cd, Cu, Ni, Mn, Zn konsantrasyonları bulunan çevre şartlarına göre uygun limitler içinde bulunmuştur.

Naggar ve arkadaşlarının (2013) Mısır'da dört farklı bölgede 2010 yılında ilkbahar ve yaz aylarında hasat edilmiş bal örneklerinde yaptıkları analizlerde bahar ve yaz aylarında toplanan taze balların ağır metal içeriklerinde değişiklikler gözlemlenmiştir. Yaz aylarında toplanan ballarda Cd'a rastlanmamıştır. Ancak ilkbaharda toplanan ballarda Cd değeri maksimum seviyesinden (50 ng/g) yüksek bulunmuştur. Yaz aylarında toplanan ballarda Pb değeri maksimum kabul edilen seviyenin (1,5 µg/g) üstünde bulunmuştur.

Erbilir ve Erdoğrul (2005) Kahramanmaraş ilinde muhtemel kirletici kaynaklardan (anayol trafiği gibi) uzak, Şubat-Mart 2004 yılında farklı arıcılardan aldıkları 21 süzme bal örneğinde çevresel ağır metal kirliliğinin belirlenmesi ve balın kalite kontrolü amacıyla yapmış oldukları çalışmada ortalama Cd; 0,32 µg/g (0,31-0,34 µg/g), Cu; 0,01 µg/g (0- 90 ng/g), Fe; 0,36 µg/g (0,04-1,21 µg/g) ve Mn; 30 ng/g (0- 90 ng/g) olarak tespit etmişlerdir.

Üren ve arkadaşları (1998) Türkiye'nin farklı bölgelerinde kirlenmemiş alanlardan topladıkları 74 bal örneğinde (11 çiçek, 63 salgı balı) metal düzeylerini belirlemeye yönelik yaptıkları çalışmada çiçek ballarında ortalama Pb ; 55,2 ng/g, Cd; 4,53 ng/g, Cu; 350 ng/g, Fe; 4,90 µg/g, Mn; 309 ng/g ve Zn; 977 ng/g seviyesinde tespit etmişlerdir. Ortalama metal düzeyleri Fe>Zn>Cu>Mn>Pb>Cd şeklinde belirlenen bu çalışmada Pb, Cd, Fe ve Zn kirliliği tespit edilmemiştir.

Yarsan ve arkadaşlarının 2007 yılında Türkiye'nin altı bölgesinden aldıkları ballarda (Karadeniz, Doğu Anadolu, Ege, Güneydoğu Anadolu, Akdeniz, Orta Anadolu) tespit ettikleri metal miktarları; Fe; $3,71 \pm 2,76$, $5,43 \pm 3,53$ µg/g ve Zn; $6,24 \pm 2,81$ - $11,53 \pm 1,46$ µg/g olarak bulunmuştur.

Yılmaz ve arkadaşları (1999) Türkiye'nin Güney Doğu Anadolu Bölgesi'nde üretilen bal örneklerinde yaptıkları çalışmada, Cu, Fe, Mn, Co değerlerini; 1.8; 6.6; 1.0; 1.0 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Güleç (2007) tarafından Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki birtakım illerden toplanan bal örneklerinden elde edilen ortalama değerler Pb; 131 ± 81 ng/g; Cd; 6 ± 7 ng/g; Cu; $2,635 \pm 1,198$ µg/g; Fe; $9,799 \pm 5,615$ µg/g; Mn; $2,592 \pm 1,318$ µg/g, Zn; $3,705 \pm 1,708$ µg/g olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar genel olarak Cu, Fe ve Mn yönünden Tüzen (2002) ve Tüzen ve Soylak (2005) tarafından yapılan çalışmalardaki elde edilen sonuçlardan daha yüksek bulunmuştur. Cu ve Fe yönünden diğer çalışmalardaki sonuçlardan ise oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Cd ve Co yönünden diğer çalışmalara göre oldukça düşük sonuçlar bulunmuştur. Fe yönünden, Güleç (2007) ile Yarsan ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmalardaki elde edilen

sonuçlara göre oldukça yüksek sonuçlar (5-7 kat fazla) elde edildiği dikkat çekicidir. Aynı şekilde Mn sonuçlarında da bir karşılaştırma yapılırsa Güleç (2007) tarafından yapılan çalışmada bulunan değerlerin yaklaşık 4-5 katı fazla sonuçlar elde edilmiştir, Cd ve Cu sonuçları ise yaklaşık aynı değerlerdedir. Demirezen ve Aksoy (2005) tarafından yapılan çalışmada elde edilen 110 - 180 ng/g Cd değerleri normal sınırlarda olduğu bildirilmektedir; fakat bu sonuçlar AB tarafından bal için kabul edilen MRL 100 ng/g değerinden daha yüksektir. Aynı şekilde Erbilir ve Erdoğan (2005) tarafından yapılan çalışmada 329 ng/g düzeyinde Cd tespit edilmiş ve bu sonucun kabul edilebilir üst düzey limitlerinden oldukça düşük düzeyde olduğu bildirilmiştir. Oysaki bu değer de yüksektir. Bizim çalışmamızda, Fe seviyesi bütün çalışmalardan daha yüksek bulunmuştur. Ballarda metal düzeyleri toprağın yapısı, bitki örtüsü ve iklim şartlarından etkilenmektedir. Bununla birlikte balın üretim ve depolama şartlarında uygun olmayan metal malzemelerin kullanılması ve kirlenmiş alanlarda üretim yapılması ballarda metaller yönünden istenilmeyen kirliliğe yol açabilmektedir. Dolayısıyla çalışmalar arasında böyle bir farklılığın olması bu sebeplere bağlı olarak değerlendirilebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, bazı uluslararası limitlerle karşılaştırıldığında özellikle Cd ve Co yönünden belirlenen MRL'nin altında kaldığı belirlenmiştir. Örneklerin Cu ve Fe ile kirlenmiş olduğu belirlendi. Ancak, bu kirliliğin insan sağlığı açısından tehdit edici seviyede olmadığı anlaşıldı. Cd, Co, Mn, yönünden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ise bu metallerin de insan sağlığı yönünden risk oluşturacak düzeyde olmadığı tespit edildi.

Çalışmada kullanılan balların temin edildiği işletmeler, belirli mesafelerde de olsa karayolu ile dolayısıyla araç trafiği ile bağlantılıdır; dolayısıyla Cu ve Fe kirliliğinin sebebinin buna bağlı olduğu düşünülmektedir. Her ne kadar belirlenen değerler izin verilen kalıntı limitlerinin üzerinde olmasa da arıcılık faaliyetlerinin muhtemel ağır metal kirliliğine yol açabilecek alanlardan uzak yerlerde yapılması daha uygun olacaktır. Organik ürünlere talebin arttığı günümüzde bu şekilde üretim yapılması ülkemiz açısından karlı olacaktır. Kirlilik nedenleri aracılarımızı bilinçlendirmeye yönelik çalışmaların yetersiz kalması sonucudur.

Bu çalışma arı ve ürünlerinde metal düzeylerini belirlemeye yönelik ülkesel ölçekte yapılan ve yapılacak olan diğer çalışmalarla birlikte, kirlenici kaynaklarının ve bunların çevredeki dağılımının belirlenmesine yardımcı olacak niteliktedir.

ÖZET

Ankara ve Çevre Bazı İlçelerinden Toplanan Ballarda Metal Düzeylerinin Araştırılması

Yapılan çalışmada Ankara ilinin bazı ilçelerinden (Kalecik, Kazan, Kızılcahamam, Merkez, Ayaş) 2015 Temmuz-Ağustos aylarında, bölgede gezginci arıcılık yapan bal üreticilerinden temin edilen 100 adet süzme çiçek balı numunesinde metal (Cd, Co, Cu, Fe, Mn) düzeyleri araştırıldı.

Analizler, ICP-OES cihazı ile gerçekleştirildi. Cihaz, Cd, Co, Cu, Fe, Mn içeren ana stok solüsyonundan hazırlanan kalibrasyon standartları ile kalibre edildi.

Analizler sonucunda Temmuz-Ağustos aylarında alınan bütün bal örneklerinde Cd, Co, Cu, Fe ve Mn tespit edildi. Genel olarak ilçeler bazında bir değerlendirme yapmak gerekirse, Cd ve Co değerleri her ilçede <LOD olarak tespit edildi, en yüksek sonuç Kızılcahamam ilçesinde Fe metalinde tespit edildi. Cu metali için en yüksek değerler Merkez ilçede, Fe metali için en yüksek değerler Kızılcahamam ilçesinde, Mn metali için en yüksek değerler Kazan ilçesinde saptanmıştır. Analiz edilen bal örneklerinde Cd <LOD, Co <LOD, Cu $0,746 \pm 3,601$ µg/g, Fe $63,310 \pm 23,279$ µg/g, Mn $8,579 \pm 6,890$ µg/g düzeyinde bulunmuştur.

Bu çalışma sonucunda tespit edilen Cd ve Co değerlerinin AB tarafından kabul edilen MRL aralığında kaldığı, diğer metal düzeylerinin ise kabul edilebilir seviyelerde kaldığı görüldü. Metaller yönünden balların iyi kalitede oldukları tespit edildi. Elde edilen sonuçlara göre arıcılık faaliyetlerinin anayol trafiğinden veya diğer kirlenici kaynaklardan uzak mesafelerde yapılması uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Ankara, Bal, ICP- OES, Kirlilik, Metal

SUMMARY

Investigation of the Metal Contents in Honey, Collected from Ankara and Some Region Countries

In this study the concentrations of metals (Cd, Co, Cu, Fe, Mn) in 100 different honey samples collected from some of the counties of Ankara in Turkey (Kalecik, Kazan, Kızılcahamam, Merkez, Ayaş) in July and August in 2015 were investigated.

Analyzes were performed with ICP-OES instrument. The instrument was calibrated by the main stock solution which is containing Cd, Co, Cu, Fe, Mn elements.

Analysis of results in all honey samples taken in July- August, Cd, Co, Cu, Fe and Mn were determined. In general, make an assessment on the basis of Cd and Co values, were determined as <LOD in each county, the highest result for Fe, has been detected in Kızılcahamam. The highest values were detected for Cu in the center county of Ankara, for Fe in Kızılcahamam, for Mn in Kazan. The contents of metals in honey samples were found to be in the range of <LOD, $0,746\pm 3,601$ $\mu\text{g/g}$, $63,310\pm 23,279$ $\mu\text{g/g}$, $8,579\pm 6,890$ $\mu\text{g/g}$ for Cd, Co, Cu, Fe and Mn, respectively.

According to our datas the levels of Cd and Co were found well below the MRL of EU. Other metal levels were in the acceptable levels. The honey were in good quality from the point of metal contents.

The results suggested that apiaries must be located far from highways, roads, traffic or other polluting sources.

Key Words: Ankara, Honey, ICP- OES, Pollution, Metal

KAYNAKLAR

- ALI, A.T. (1991). Prevention of ethanol- inducedgastriklesions in ratsby natural honey, and its possible mechanism of action. *Scandinavian J. Gastroenterol.*, **26**:281-288.
- ALI, A.T. (1995). Natural Honey Exerts Its Protective Effects Against Ethanol- Induced Gastric Lesions in Rats by Preventing Depletion od Glandular Nonprotein Sulfhydryls. *Tropi. Gastroenterol.*, **16**:18- 26.
- ALVAREZ-SUAREZ J.M., TULIPANİ S, DIAZ D, ESTEVEZ Y, ROMANDINI S, GIAMPIERI F, DAMIANI E, ASTOLFI P, BOMPADRE S, BATTINO M., (2010). Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds. *Food Chem. Toxicol.*; **48**: 2490–2499.
- ANKLAM, E., 1998. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chem.* **63**: 54962.
- ATEŞ, Y., (2014). Bingöl ve yöresinde üretilen balların kimyasal incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. T. C. Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- AYDIN, B. D., SEZER, Ç., ORAL, N. B., (2008). Kars'ta satışa sunulan süzme balların kalite niteliklerinin araştırılması. *Kafkas Üniv. Vet. Fak. Derg.* **14** (1): 89-94.
- BIGLARI, B., LINDEN, P.H., SIMON, A., ATYAC, S., GERNER, H.J., MONHADDAM, A. (2012). Use of medihoney as a non-surgicaltherapy for chronic pressure ulcers in patients with spinal cord injury. *Spinal Cord*, **50**: 165- 169.
- BOGDANOV, S., IMDORF A., CHARRIERE J.D., FLURI, P., KILCHENMANN, V. (2002). The contaminants of the bee colony. Erişim Adresi: [http://www.apis.admin.ch/en/bienen-produkte/docs/rueckstaende/kontamination_e.pdf]. Erişim Tarihi: 29/06/2016.
- BOGDANOV, S., IMDORF A., CHARRIERE J.D., FLURI, P., KILCHENMANN V. (2003). The contaminants of the bee colony. *Bulgarian J. Vet. Med.*, 6 (2), 59-70.
- BOGDANOV, S. (2006). Contaminants of bee products. *Apidologie*, **37**: 1-18.
- BORAWSKA. M.H., KAPALA J., HUKALOWICZ K., MARKIEWICZ R. (2000). Radioactivity of honeybee honey. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **64**: 617– 621.

- BRUDZYNSKI, K., KIM, L., (2011). Storage-induced chemical changes in active components of honey de-regulate its antibacterial activity. *Food. Chem.*; **126**: 1155–1163.
- CATSBERG, C.M.E., KEPMEN-VAN DOMMELEN, G.J.M., (1990). “Food Hand Book, Ellis Horwood Ltd”, Market Cross House, Cooper Str. Chichester, West Sussex, P.O. 19 1 EB, England, 382.
- DEMIREZEN, D., AKSOY, A. (2005) Determination of heavy metals in bee honey using by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). *G.U. J. Sci.*, **18(4)**: 569-575.
- DODOLOGLU, A., EMSEN B., (2013) Hayvansal üretim. Doğu Karadeniz 1. Organik Tarım Kongresi. 26-28 Haziran 2013, Kelkit, Gümüşhane.
- EL DENSHARY, E.S., AL- GAHAZALI, M.A., MANNAA, F.A., SALEM, H.A., HASSAN, H.S., ABDEL- WAHHAB, M.A. (2011). Dietary honey and ginseng protect against carbontetrachloride- induced hepatonephrotoxicity in rats. *Exp. and Toxicol. Pathol.*, **64**: 753-60.
- ERBILIR, F., ERDOGRUL, Ö. (2005) Determination of heavy metals in honey in Kahramanmaraş city, Turkey. *Environ. Monit. Asses.*, **109**: 181-187.
- ERTAN, Y., AKIN, K., (2015). Bitlis arıcılık raporu. Erişim Adresi: [http://www.daka.org.tr/panel/files/files/yayinlar/bitlis_aricilik_raporu.pdf]. Erişim tarihi: 16/06/2016.
- FAO. (2013). Statistics at FAO, Erişim Adresi: [<http://www.fao.org/statistics/en/>]. Erişim tarihi: 22/09/2016.
- FRESQUEZ, P.R., ARMSTRONG, D.R., PRATT, L.H. (1997). Radio nuclides in bees and honey within and around los alamos national laboratory. *ournal of Environmental Science and Health . Part A: Environ. Sci. Engi. and Toxicol.*, **32 (5)**: 1309-1323.
- GHELDOF, N., WANG, X.H., ENGESETH, N.C. (2002). Identification and quantification of antioxidant components of honeys from various floral sources. *J. Agric. Food. Chem.*; **50**: 5870- 5877.

GONZALES, A.P., BURIN, L., BUERA, M.P., (1999). Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color. *Food. Res. Int.*; **32**: 185-191.

GÖKÇE, M., ÖZTÜRK A., SOLMAZ, C., TUTGUN, E., BULUT, G., YALÇIN, L., ÖVER, M., YAŞAR, N. (2001). Arıcılık. Tarım ve Köy işleri Bakanlığı Teşkilatlanma ve Destekleme Genel Müdürlüğü Çiftçi Eğitim ve Yayın Serisi, Yayın no:**33**.

GEWIG-SMITH, P.W., THOMPSON, H.M., HARDY, A.R., BEW, M., FINDLAY, E., STEVESON, J.H. (1994). Incidents of poisoning of honey bees (*Apis mellifera*) by agricultural pesticides in Great Britain 1981- 1991. *Crop Protec.*, **13**: 567- 581.

GKGM, (2016). Ulusal Kalıntı İzleme Planı, Erişim adresi: [http://www.tarim.gov.tr/GKGM/Belgeler/G%C4%B1da%20ve%20Yem%20Hizmetleri/gida_kontrol/Ulusal_Kalinti_Izleme_Plani_2016.pdf], Erişim tarihi: 18.12.2016.

GÜLEÇ, M., (2007). Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki bazı illerden toplanan bal örneklerinde metal düzeylerinin belirlenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, Ankara- Türkiye.

GÜNEŞ, M. E., (2001). Balın sağlığımız için önemi. *Uludağ Arıcılık Derg.*, **2**: 19- 20.

HASHIMOTO, J.H., RUVOLO-TAKASUSUKI, M.C.C., TOLEDO, V.A.A. (2003). Evaluation of the inhibition of esterase activity on *Apis mellifera* as bioindicators of insecticide thiamethox ampesticide residues. *Socioiology*, **42**: 693- 699.

İNCİ, A. (2001). Balın niteliği, üretimi, hasadı ve depolanması. *Teknik Arıcılık*, **72**: 11-16.

KAHRAMAN, T, BUYUKUNAL, S.K., VURAL, A., ALTUNATMAZ, S.S. (2010). Physico-chemical properties in honey from different regions of Turkey. *Food Chem.*; **123**: 41–44.

KANDEMİR, İ., KENCE, M., SHEPPARD, W.S., KENCE, A. (2006). Mitochondrial DNA variation in honey bee (*Apis mellifera L.*) population from Turkey. *J. Apicultural Res. Bee World* **45(1)**: 33-38.

KARADAL, F., YILDIRIM, Y., (2012). Balın kalite nitelikleri, beslenme ve sağlık açısından önemi. *Erciyes Üniv. Vet. Fak. Derg.* **9(3)**: 197-209.

KAYA, S., PİRİNÇCİ, İ. (2002). Çevre Toksikolojisi. Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji. Ed.: S. Kaya, İ. Pirinçci, A. Bilgili. 2. Baskı, Medisan Yayınevi, Ankara: 731-764.

KEKEÇOĞLU, M., GÜRCAN, E.K., SOYSAL, M.İ., (2007). Türkiye arı yetiştiriciliğinin bal üretimi bakımından durumu. *Tekirdağ Ziraat Fak. Derg.* **4 (2)**.

KHALIL, M.I., SULAIMAN, S.A., GAN, S.H. (2010). High 5-hydroxymethylfurfural concentrations are found in Malaysian honey samples stored for more than one year. *Food Chem Toxicol.*; **48**: 2388–2392.

KORKMAZ, A., (2006). Bal. Samsun Tarım İl Müdürlüğü Çiftçi Eğitim ve Yayım Şubesi Yayını:**15**.

KORKMAZ, A., (2015). Anlaşılabilir Arıcılık 1. cilt. Samsun Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü Yayınları,**1-2**.

KÖSE, G. (1986). Balın bileşimi ve özelliği. *Teknik Arıcılık*, **7**: 18- 20.

KUMOVA, U., (2000). Ülke arıcılığını çağdaştırma konusunda öneriler. *Teknik Arıcılık*, **70**: 5-10.

KUMOVA, U., KORKMAZ, A., AVCI, B. C., CEYRAN, G., (2002). Önemli bir arı ürünü: Propolis. *Uludağ Arıcılık Derg.* **2(2)**: 10-24

LANGMAN, M. (2003). Safe upper levels for vitamins and minerals. Food Standards Agency, UK.

LEITA, L., MUHLBACHOVA, G., CESCO, S., BARBATTINI, R., MONDINI, C. (1996). Investigation of the use of honey bees and honey bee products to assess heavy metals contamination. *Environ. Monito. Asses.* **43**: 1-9.

MARTIN, P., CHEM, C., CHEM, M.A. (2002). Imports into the EU from third countries, veterinary and other requirements, European Federation of Honey Packers and Distributors. Third Caribbean Beekeeping Congress.

MOLAN, P.C. (2000). Balın modern tıpta kullanımı. Çeviren: Mustafa Civan. *Teknik Arıcılık*, **67**: 25-31.

MULU, A., DIRO, E., TEKLESELASSIE, H., BELYHUN, Y., ANAGAW, B., ALEMAYEHU, M., GELAW, A., BIADGLEGNE, F., DESALEGN, K., YIFIRU, S., TIRUNEH, M., KASSU, A., NISHIKAWA, T., ISOGAI, E. (2010). Effect of Ethiopian multiflora honey on fluconazole-resistant *Candida* species isolated from the oral cavity of AIDS patients. *Int. J. Std & AIDS*. **21 (11)**: 741-745.

NAGGAE, Y.A., NAIEM, S.A., SEIF, A.I., MONA, M.H. (2013). Honey bees and their products as a bio-indicator of environmental pollution with heavy metals. *Mellifera*, **13(26)**: 10-20.

NEMOSECK, T., CHOLISH, D., PETRISKO, Y., KERN, M. (2010). Effects of consumption of honey, sucrose and glucose on satiety and postprandial metabolism in healthy subjects. *The FASEB J.*, **24**: 553-554.

NOMBRE, I., SCHWEITZER, P., BOUSSIM, J. I., RASOLODIMBY, J. M., (2010). Impacts of storage conditions on physicochemical characteristics of honey samples from Burkina Faso. *Afr J Food. Sci.*, **4(7)**: 458–463.

ÖTLEŞ, S. (1995). “Bal ve Bal Teknolojisi”, Alaşehir Meslek Yüksekokulu Yayınlar, No:2, İzmir.

ÖZMEN, N., ALKIN, E. (2006). Balın antimikrobiyel özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, Kasım.155-160.

PALMER M.N., SMİTH, D.R., KAFTANOĞLU, O. (2000) Turkish honey bees: genetic variation and evidence for a fourth lineage of *Apis mellifera* mtDNA. *The J. Heredity* **91(1)**: 42-46.

PORRINI, C., GHINI, S., GIROTTI, S. SABATINI, A.G., GATTAVECCHIA, E., CELLI, G., (2002). Use of honey bees as bioindicators of environmental pollution in Italy. *Estimating the Environmental Impact of Chemicals*, Pages 186–247.

- PORRINI, C., SABATINI, A.G., GIROTTI, S., GHINI, S., MEDRZYCKI, P., GRILLENZORI, F., BORTOLOTTI, L., GATTAVECCHIA, E., CELLI, G. (2003). Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination, *Apiacta*, **38**: 63-70.
- PRZYBYŁOWSKI, P., WILEZYNSKA, A., (2001). Honey as an environmental marker. *Food Chem.*, **74**: 289-291.
- SANCAK, K., SANCAK, A., AYGÖREN, E., (2013). Dünya’da ve Türkiye’de arıcılık. *Arıcılık Araş. Derg.*, **5 (10)**: 7- 14.
- SANDAL, E.K., KAN, C. (2013). Bingöl İli’nde arıcılık faaliyetleri, *Türk Coğrafya Derg.*, **60**: 1-12.
- SARIÖZKAN, S., İNCİ, A., YILDIRIM, A., DÜZLÜ, Ö., (2009). Kapadokya’da arıcılık. *Erciyes Üniv. Vet. Fak. Derg.* **6(2)**: 143-155.
- SEĞMENOĞLU, M.S., BAYDAN, E., (2012). Ballarda rastlanabilen ilaç kalıntıları ve bulaşanlar. *Adana Veteriner Kontrol Araş. Enst. Derg.* **2**: 24-28.
- SIRALI, Y.D. (2010). Arıcılığın Türkiye için önemi. *Arıcılık Araş. Derg.*, **2(4)**: 3-4.
- SILICI, S., ULUOZLU, O.D., TUZEN, M., SOYLAK, M. (2008). Assessment of trace element levels in Rhododendron honeys of Black Sea Region, Turkey. *J. Hazard. Materials* **156**: 612–618.
- SULTANOĞLU, P., (2011). ‘Hatay İlinde Üretilen Balların Eser Element Düzeyleri ve Kemometrik Yöntemlerle Karakterizasyonu’ Mustafa Kemal Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Hatay.
- TKDK. (2016). IPARD program değerlendirme raporu. Arıcılık Sektör Toplantısı Sonuç Raporu, 4-7.
- TONG, S.S.C., MORSE, R.A., BACHE, C.A., LISK, D.J. (1975). Elemental analysis of honey as an indicator of pollution. *Arch. Environ. Health*, **30**: 329-332.

- TOSI, E., CIAPPINI, M.E., LUCERO, H., (2002). Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. *Food Chem.* **77**: 71-74.
- TOSI, E., MARTINET, R., ORTEGA, M., LUCERO, H, R'E E. (2008). Honey diastase activity modified by heating. *Food Chem.*; **106**: 883–887.
- TORRES, R.F., PEREZ-BERNAL, J.L., BELLO-LOPEZ, M.A., CALLEJON-MOCHON, M., JIMENEZ- SANCHEZ, J.C., & GUIRAUM-PEREZ, A. (2005). Mineral content and botanical origin of Spanish honeys. *Talanta*, **65**: 686–691.
- TURHAN, I., TETIK, N., KARHAN, M., GUREL, F., TAVUKCUOGLU, H.R. (2008). Quality of honeys influenced by thermal treatment. *Lebensm Wiss Technol*; **41**: 1396–1399.
- TUZEN, M., SILICI, S., MENDIL, D., SOYLAK, M., (2007). Trace element levels in honeys from different regions of Turkey. *Food Chem.*, **103**: 325–330.
- TUZEN, M., SOYLAK, M. (2005) Trace heavy metal levels in microwave digested honey samples from Middle Anatolia, Turkey. *J. Food Drug Anal.*, **13(4)**: 343-347.
- TÜİK. (2015). TÜİK Veriye Erişim ve Yayın Kataloğu, Erişim Adresi: [http://www.tuik.gov.tr/Kitap.do?metod=KitapDetay&KT_ID=0&KITAP_ID=208]. Erişim tarihi: 06/06/2016.
- TÜZEN, M. (2002). Determination of some metals in honey samples for monitoring environmental pollution. *Fresenius Environ. Bull.*, **11(7)**: 366-370.
- TGK (2012).Bal Tebliği. Resmi Gazete: 27.11.2012, 28366, Tebliğ No: 2012/58. Erişim Adresi: [<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/07/20120727-12.htm>], Erişim tarihi: 26/02/2016.
- ULUSOY, E. (2012). Bal ve apiterapi. *Uludağ Arıcılık Derg.* **12(3)**: 89- 97.
- UREN, A., ŞERİFOĞLU, A., SARIKAHYA, Y. (1998) Distribution of elements in honeys and effect of a thermoelectric power plant on the element contents. *Food Chem.*, **61(1/2)**: 185-190.

- VICIL, S. (2005). Akdağmadeni bölgesi toprak, bitki, koyun kan ve yün örneklerinde bazı esansiyel ve toksik element düzeylerinin saptanması. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyokimya (Vet) Anabilim Dalı, Hatay.
- 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.
- YARSAN, E., KARAÇAL, F., İBRAHİM, İ. G., DİKMEN, B., KÖKSAL, A., DAŞ, Y. K. (2007). Contents of Some Metals in Honeys from Different Regions in Turkey, *Bull Environ Contam Toxicol.*, **79(3)**: 255-258.
- YILMAZ, H., YAVUZ, O. (1999). Content of some trace metals in honey from south-eastern Anatolia. *Food Chemistry*, **65(4)**: 475-476.
- WHITE, W., (1979). Honey. In: Honey: A comprehensive survey, Edited by Crane, E. Heinemann, International Bee Research Association (IBRA), London, 157–158.
- WHITE, J.W., DONER, L.W. (1980). Honey Composition and Properties. Beekeeping in the United States Agriculture Handbook Number 335: (82-92). U.S. Government Printing Office in Washinton D.C.

ÖZGEÇMİŞ

I- Bireysel Bilgiler

Adı	Ece
Soyadı	Çağırıcı Alim
Doğum yeri ve tarihi	Bandırma/ 1988
Uyruğu	Türkiye Cumhuriyeti
İletişim adresi	Öveçler Mah. 1335. Sokak 17/14 Öveçler/ANKARA
E- posta	ece.alim06@gmail.com
Telefonu	0(505) 8412487

II- Eğitimi

Lisans	Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi (2007-2012)
Orta Öğrenim	Ankara/ Kurtuluş Süper Lisesi (2002-2006)
İlk Öğrenim	Ankara/ Tevfik İleri İlköğretim Okulu (1998-2002)
Yabancı Dili	İngilizce

III- İş Bilgileri

Gazi Üniversitesi Tıp Fakültesi Anatomi Anabilim Dalı- Araştırma Görevlisi
(2014- Halen)

Kastamonu Cide İlçe Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü – Veteriner
Hekim (2013-2014)

IV- Üye Olduğu Bilimsel Kuruluşlar

Veteriner Farmakoloji ve Toksikoloji Derneği

Ankara Veteriner Hekimler Odası

V- Bilimsel İlgi Alanları

Yayımlar

Yarsan, E., Alim, E. Ç. (2014). Veteriner Hekimlikte Homeopati. *Petinfo*. **4**: 60-67.

Yarsan, E., Alim, E. Ç. (2015). Homeopathy in Veterinary Medicine. 32nd World Veterinary Congress. 13-17 Eylül 2015, İstanbul. Kongre Özet Kitabı, s: 238.

Yarsan, E., Alim, E. Ç. (2015). Kedi ve Köpek Hekimliği, *Kedi ve Köpeklerde Homeopati*, Ed: E. Yarsan, Güneş Tıp Kitabevleri, Ankara, s: 89-106.

Yarsan, E., Alim, E. Ç. (2016). Evcil Hayvanlarda Zehirli Bitkiler ve Türkiye'deki Dağılımları, *Böbrek ve Üriner Sisteme Etkili Zehirli Bitkiler*, Güneş Tıp Kitabevleri, Ankara, s: 137- 148.

VI. Bilimsel Etkinlikler

Seminerler

2013- 2014/ Güz Veteriner Hekimliğinde Homeopati

2013- 2014/Bahar Böbreklere Yönelik Zehirli Maddeler

Kongre ve Poster Sunumu

2015 32nd World Veterinary Congress/ İstanbul

'Homeopathy in Veterinary Medicine' isimli poster sunumu.