

**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TÜRKİYE'NİN DOĞU ANADOLU BÖLGESİ'NDEKİ BAZI İLLERDEN
TOPLANAN BAL ÖRNEKLERİNDE METAL DÜZEYLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Metin GÜLEÇ

**FARMAKOLOJİ VE TOKSİKOLOJİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ender YARSAN**

2007 - ANKARA

Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Farmakoloji ve Toksikoloji Doktora **Programı**

çerçevesinde yürütölmüş olan bu çalışma, aşğıdaki jüri tarafından
Doktora **Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: / /2007

İmza

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

Kabul ve Onay	ii
İçindekiler	iii
Önsöz	iv
Simgeler ve Kısaltmalar	v
Şekiller Dizini	vi
Çizelgeler Dizini	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Arıcılığın Tarihçesi	1
1.2. Ülkemizde Arıcılık	2
1.3. Arı Ürünleri	4
1.4. Balın Tanımı	4
1.4.1. Balların Sınıflandırılması	5
1.4.2. Balın Oluşumu	5
1.4.3. Balın Fiziksel Özellikleri	6
1.4.4. Balın Bileşimi	7
1.4.4.1. Balda Mineral Maddeler	8
1.4.5. Bal Standardı ve Tebliği	10
1.4.6. Balın İnsan Sağlığı Açısından Önemi ve Kullanımı	11
1.5. Çevre Kirliliği Araştırmalarında Bal Arılarının ve Arı Ürünlerinin Biyoindikatör Olarak Rolü ve Önemi	13
1.6. Arı ve Arı Ürünlerinde Bulaşma Kaynakları	15
1.6.1. Çevresel Kaynaklı Kirleticiler	16
1.6.2. Arıcılık Faaliyetlerinden Kaynaklanan Kirlilik Etkenleri	18
1.7. Çalışmanın Amacı	20
2. GEREÇ VE YÖNTEM	21
2.1. Gereç	21
2.1.1. Bal Numuneleri	21
2.1.2. Araçlar	21
2.1.3. Kimyasal Maddeler	22
2.2. Yöntem	22
2.3. İstatistik Hesaplamalar	26
3. BULGULAR	27
4. TARTIŞMA	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
ÖZET	48
SUMMARY	49
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	56

ÖNSÖZ

Bal, insanoğlunun severek tükettiği en eski gıdalardan biridir. Binlerce yıldan bu yana bal, hem enerji sağlayan değerli bir gıda olarak, hem de başta yara ve yanıkların ve çok sayıda hastalığın sağaltımında kullanılmaktadır. Balın bu özellikleri yanında çevresel kirliliğin belirlenmesi ve izlenmesinde biyoindikatör olarak ayrı bir önemi vardır. Son yıllarda balın biyoindikatör olarak rolü ve önemini gösteren çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Bal ve diğer arı ürünleri temiz, sağlıklı ve doğal bir imaja sahiptir. Buna karşın doğal dengeyi, insan ve hayvan sağlığını tehdit eden çevre kirlenmesi çoğu gıdada olduğu gibi balı da etkilemektedir. Arı ürünlerinde pestisidler, ağır metaller ve organik maddeler gibi çevre kaynaklı kirleticiler, akarisit, naftalin, antibiyotik, ahşap koruyucular gibi arıcılık faaliyetleri sonucu oluşan kirleticiler bulaşmaya yol açmaktadır. Bu kirleticiler balın kalitesini olumsuz yönde etkilemekte, pazarlama sorunlarına yol açmakta ve en önemlisi halk sağlığını tehdit etmektedir.

Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki bazı illerden toplanan bal örneklerinde metal düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, doktora eğitimim süresince her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof.Dr.Ender YARSAN'a, tez izleme komitesi üyesi ve Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr. Sezai KAYA ile Parazitoloji Anabilim Dalı öğretim üyesi Prof.Dr. Ahmet DOĞANAY'a, Anabilim Dalı personeline; numune toplamamda bana yardımcı olan Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Muş/Bulanık İlçe Tarım Müdürlüğü'nde işçi olarak çalışan Zakir ALTUN'a ve Muş Tarım İl Müdürlüğü Hayvan Sağlığı Şube Müdürü Veteriner Hekim Halit TANRIVERDİ'ye; laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Dr. Ruhtan BAŞKAYA ve Dr. Atilla BEŞKAYA'ya; maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme içtenlikle teşekkür ederim.

SİMGELER ve KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Atomic Absorption Spectrometry)
Cd	Kadmiyum
Cu	Bakır
F-AAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Flame Atomic Absorption Spectrometry)
Fe	Demir
g	Gram
GF-AAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)
GDO	Genetiği Değiştirilmiş Organizmalar (Genetically Modified Organisms)
HMF	Hidroksimetilfurfurol
kg	Kilogram
km	Kilometre
l	Litre
m	Metre
µg	Mikrogram
mg	Miligram
ml	Mililitre
Mn	Mangan
MÖ	Milattan önce
N	Normal
nm	Nanometre
Pb	Kurşun
°C	Santigrat derece (Celsius)
PCB	Poliklorlu bifeniller
ppb	Part per billion (Milyarda bir)
ppm	Part per million (Milyonda bir)
SD	Standart sapma (Standard deviation)
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
%	Yüzde işareti
Zn	Çinko

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kurşun için kalibrasyon eğrisi	25
Şekil 2.2. Kadmiyum için kalibrasyon eğrisi	25
Şekil 2.3. Bakır için kalibrasyon eğrisi	25
Şekil 2.4. Demir için kalibrasyon eğrisi	25
Şekil 2.5. Mangan için kalibrasyon eğrisi	25
Şekil 2.6. Çinko için kalibrasyon eğrisi	25
Şekil 3.1. Kurşun yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler	32
Şekil 3.2. Kadmiyum yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler	32
Şekil 3.3. Bakır yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler	33
Şekil 3.4. Demir yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler	33
Şekil 3.5. Mangan yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler	34
Şekil 3.6. Çinko yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler	34
Şekil 3.7. Aylara göre ortalama metal düzeylerinin değişim grafiği	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı ülkelerin 2001 yılı bal üretimleri	2
Çizelge 1.2. Bazı ülkelerin 2001 yılı bal dış ticareti	3
Çizelge 1.3. Genel olarak nektar kaynaklı balın kimyasal bileşimi	7
Çizelge 1.4. Genel olarak salgı kaynaklı balın kimyasal bileşimi	8
Çizelge 1.5. Açık ve koyu renkli ballarda bazı minerallerin ortalama düzeyleri	9
Çizelge 1.6. Arı ve arı ürünlerinde kirletici kaynakları	16
Çizelge 2.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre için analiz parametreleri	23
Çizelge 2.2. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre için analiz parametreleri	24
Çizelge 2.3. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre için sıcaklık programı	24
Çizelge 3.1. Temmuz ayı numunelerde tespit edilen metalleri illere göre düzeyleri	28
Çizelge 3.2. Ağustos ayı numunelerde tespit edilen metallerin illere göre düzeyleri	29
Çizelge 3.3. Temmuz ve ağustos aylarına ait numunelerdeki tespit edilen metallerin ortalama düzeyleri	31

1. GİRİŞ

Arıcılık, az bir sermaye ile toprağa bağlı olmadan yapılabilen, kısa sürede gelir getiren, bal, bal mumu, polen, arı sütü, propolis, arı zehiri, ana arı, oğul gibi çeşitli ürünler sağlayan önemli bir tarımsal uğraşı alanıdır. Ayrıca bal arılarının bitkisel üretime olan katkıları da arı ürünlerinden sağlanan gelir ile kıyaslanamayacak düzeydedir. Sağladığı önemli faydaları nedeniyle arıcılık, işsizliğin önemli sorun olduğu ülkemizde geleceğe yönelik yatırım ve istihdam tedbirleri düşünülürken göz ardı edilmemesi gereken bir alandır (Gürel ve Gösterit, 2004).

1.1. Arıcılığın Tarihçesi

Arıcılığın tarihçesi insanların mağara hayatı yaşadığı on binlerce yıl öncesine kadar gitmektedir. MÖ 7 000 yıllarına ait mağaralara çizilen resimler, çok eski tarihlere ait arı fosilleri ve benzeri tarihi buluntular bu görüşü doğrulamaktadır. İlk insanlar doğal olarak ağaç kovukları ve kaya oyuklarına yuvalanan oğulları öldürerek ballarından yararlanmışlardır. Tarihi gelişim içinde taş devrinden itibaren önce mantar ve ağaç kütükleri, sonra da toprak ve kilden yapılmış kaplar kovan olarak kullanılmış ve zamanla bugün kullanılan kovanlar geliştirilmiştir. Gerçek arıcılık, insanların ağaç kovukları içinde yuvalanan arıları öldürmeden bir miktar bal almaları ve bir miktar balı da arılara bırakmaları ile başlamıştır. Arıların gen merkezleri Ortadoğu ülkeleri olduğundan arıcılığın ortaya çıkması da bu ülkelerde olmuştur. Bununla birlikte MÖ 1300 yıllarına ait olduğu sanılan ve Hititler devrinden kalma Boğazköy'deki taş yazıtlarda arılardan bahsedilmesi arıcılığın Anadolu'da da çok eski tarihlere dayandığını göstermektedir (Öztürk, 2001; Anon, 2004a).

Afrika ve İspanya'nın doğusunda mağara duvarlarına çizilen resimler insanların, çevresinde arılar uçarken, ağaçlardan veya kaya oyuklarından bal topladığını tasvir etmektedir. İspanya'nın Valencia şehrinde 1921 yılında yapılan bir arkeolojik kazı

sonrası bulunan resimlerde ağaca tırmanmış ve kovandan bal peteğini alan insan ve etrafında uçuşan arılar tasvir edilmektedir. Bu resimlerin yaklaşık 15 000 yıl öncesine ait olduğu tahmin edilmektedir (Hajar, 2002).

1.2. Ülkemizde Arıcılık

Arıcılık Anadolu'nun en eski ve en yaygın yapılan üretim faaliyetlerinden biridir (Fıratlı ve ark., 2000). Ülkemiz uygun ekolojisi, zengin bitki örtüsü (dünya üzerinde sayısı 11 500'ü aşan bitki türünden yaklaşık 10 000 türü Türkiye'de bulunmaktadır) (Şahinler ve Gül, 2004), farklı iklim kuşaklarına sahip olması ve koloni varlığı bakımından önemli bir potansiyele sahiptir (Gürel ve Gösterit, 2004). Türkiye 4,2 milyon koloni varlığı, 67 bin ton bal ve 3500 ton balmumu üretimi ve 11,0 milyon dolar değerinde arıcılık ürünü dış satımı ile dünyada sayılı ülkeler arasındadır (Fıratlı ve ark., 2000). Koloni sayısı bakımından dünyada 2. sırada bulunan ülkemiz (Gürel ve Gösterit, 2004) koloni başına 16 kg/yıl bal üretimi ile verimlilik açısından oldukça gerilerdedir (Fıratlı ve ark., 2000; Öztürk, 2001; Çeliker, 2002; Gösterit ve Gürel, 2004; Saner ve ark., 2004). Polen ve arı sütü gibi diğer arı ürünlerinin üretimi de yok denilecek kadar azdır (Gürel ve Gösterit, 2004). Dünya bal üretim ortalaması koloni başına 20 kg/yıl'dır (Öztürk, 2001; Saner ve ark., 2004). Buna karşın Çin'de 33, Arjantin'de 40, Meksika'da 27, Kanada'da 64, Avustralya'da 55, Macaristan'da 40 (Öztürk, 2001) ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 30,5 kg/yıl'dır; bu ülkelerdeki yıllık üretim dünya ortalamasının üzerindedir (Saner ve ark., 2004). Çizelge 1.1'de bazı ülkelerin 2001 yılı bal üretimleri ve Çizelge 1.2'de bazı ülkelerin 2001 yılı bal dış ticaretleri verilmektedir (Çeliker, 2002).

Çizelge 1.1. Bazı ülkelerin 2001 yılı bal üretimleri (ton) (Çeliker, 2002).

Ülkeler	Üretim
Çin	254.758
ABD	100.243
Türkiye	60.190
Arjantin	90.000
Hindistan	52.000
Meksika	59.069
Rusya Federasyonu	54.000

Çizelge 1.2. Bazı ülkelerin 2001 yılı bal dış ticareti (ton) (Çeliker, 2002).

Ülkeler	İhracat	İthalat	Net İhracat	Net İthalat
Arjantin	73.032	61	72.971	
Çin	106.868	1.599	105.249	
Almanya	20.273	92.200		71.927
Meksika	22.923	1.349	21.574	
Türkiye	4.328	325	4.003	
Kanada	12.862	5.210	7.652	
Macaristan	17.725	690	17.035	
Uruguay	9.646	13	9.633	
Belçika	6.017	10.475		4.458
Fransa	2.997	15.547		12.550
İtalya	3.710	11.961		8.251
Japonya	36	40.188		40.152
İngiltere	547	26.151		25.604
ABD	3.409	65.749		62.340

Hem dünya bal ticaretindeki payımız hem de koloni başına bal üretimimiz dikkate alındığında, ülkemizin sahip olduğu mevcut arıcılık potansiyelinden yeteri kadar faydalanamadığımız ortaya çıkmaktadır. Ülkemizde bal dışında diğer arı ürünlerinin üretimi ve bal arılarının bitkisel üretimde yeterli tozlaşmanın sağlanması amacıyla kullanılmaları da yaygın değildir. Kovan başına bal üretiminin artırılması, bal üretimi yanında, diğer arı ürünlerinin üretilmesi ve bal arılarının bitkisel üretimde daha yaygın kullanılması durumunda mevcut potansiyel daha iyi değerlendirileceği açıktır. Ancak, ilkel ve geçit kovanlardan modern kovanlara geçişin büyük ölçüde tamamlanmış olması, geçmiş yıllara göre koloni başına ortalama bal üretiminde bir miktar artışın sağlanması arıcılığımız için olumlu gelişmeler olarak sayılabilir (Öztürk, 2001).

Ülke arıcılığı genel anlamda bazı önemli sorunlar yanında bölgesel ve hatta yöresel birçok sorun içerisinde bulunmakta ve bu sorunlar verimliliği önemli ölçüde etkilemektedir. Kaynağına inildiğinde bu sorunların bazılarının devlet tarafından bazılarının da üreticiler tarafından çözümlenmesi gerektiği görülmektedir (Doğaroğlu, 2003). Bu sorunları kısaca özetlersek, arıcılarımızda teknik bilgi ve eğitim yetersizliği (Gösterit ve Gürel, 2004; Gürel ve Gösterit, 2004), sosyal, tarımsal ve ekolojik yapıdaki değişimler, piyasa koşulları, hastalık ve zararlılarla mücadelede karşılaşılan sorunlar, damızlık materyal ve örgütlenme konusunda yaşanan problemler (Gürel ve Gösterit, 2004), yerel yönetimler ve diğer kaynaklar

tarafından arıcı türetilme çabaları, pestisit kullanımının ve çevre kirliliğinin artması (Fıratlı ve ark., 2000), yurt dışına ihraç edilen ballarda ilaç ve metal kalıntılarına rastlanması (Şahinler ve Gül, 2004) olarak sıralanabilir. Bütün bu olumsuzluklar Türkiye arıcılığında potansiyel düzeyin yakalanmasını engellemektedir (Fıratlı ve ark., 2000).

1.3. Arı Ürünleri

Arı ürünleri bal, bal mumu, arı zehiri, propolis, polen ve arı sütüdür. Bal mumu, arı zehiri ve arı sütü arılar tarafından kimyasal yolla kendileri için sentezlenir. Bal, polen ve propolis ise bitki kaynaklıdır; arılar tarafından kendileri için kullanılmak üzere değiştirilir ve işlenir (Mizrahi ve Lensky, 1996).

1.4. Balın Tanımı

Besin maddeleri arasında önemli bir yeri olan bal için çok sayıda tanımlama yapılmıştır. Bu tanımlamalarda biraz farklılıklar bulunmaktadır (Köse, 1986). TS 3036'da (Anon., 1990) bal için yapılan tanımlamada, "Bitkilerin çiçeklerinde bulunan nektarların veya bitkilerin canlı kısımlarıyla bazı eş kanatlı böceklerin salgıladıkları tatlı maddelerin, bal arıları (*Apis mellifera*, *Apis mellifica*) tarafından toplanması, vücutlarında bileşimlerin değiştirilip petek gözlerinde depo edilmesi ve buralarda olgunlaşması sonucunda meydana gelen koyu kıvamda tatlı bir üründür" şeklinde tanımlanmıştır.

Türk Gıda Kodeksi 2005/49 sayılı Bal Tebliğinde (Anon., 2005) "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 birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürün" olarak tanımlanmıştır.

Balın tanımına ilişkin bu değerlendirme benzer şekilde Codex Alimentarius (Anon, 1994) ve AB'nin 2001/110 sayılı bal ile ilgili direktifinde (Anon., 2001)'de yer almıştır.

1.4.1. Balların Sınıflandırılması

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Anon., 2005) ve AB'nin 2001/110 sayılı bal ile ilgili direktifinde (Anon, 2001) bal, kaynağına ve üretim ve/veya pazara sunuluş şekline göre sınıflandırılmaktadır.

Kaynağına göre ballar çiçek balı ve salgı balı olarak sınıflandırılmaktadır (Anon., 2001; Anon., 2005).

Üretim ve/veya pazara sunuluş şekline göre ballar petekli bal, süzme bal, petekli süzme bal, sızma bal, pres bal, filtre edilmiş bal ve fırıncılık balı olarak sınıflandırılmaktadır (Anon., 2001; Anon., 2005).

Taşıdığı nem oranına göre ballar Amerika Birleşik Devletlerinde A, B, C ve D sınıfı ballar şeklinde değerlendirilmektedir. A ve B sınıfı ballar en fazla % 18,6 nem içerebilir. C sınıfı ballarda nem % 20'yi geçemez. Nemi %20 yi geçen ballar D sınıfında değerlendirilmekte ve standart dışı kabul edilmektedir (White, 1974).

1.4.2. Balın Oluşumu

Balın hammaddesi (nektar, bal salgısı ya da diğer sıvılar) işçi arılar tarafından bal keselerinde kovana taşınır. Ham madde boğaz ve tükürük bezlerinden sentezlenen salgı ile karıştırılır. İşçi arı kovana geldiğinde bal kesesindeki karışımı bir ya da birkaç evci arıya verir. İşçi arılardan alınan nektar, evci arılar tarafından yoğurulup, olgunlaştırılır ve bal halinde petek gözlerine doldurulur (İnci, 2001).

1.4.3. Balın Fiziksel Özellikleri

Rengi: Su renginden koyu amber veya siyaha kadar değişik varyasyonlar gösterir (Krell, 1996; Bogdanov ve ark., 2004). Bununla birlikte açık sarı, kırmızımtırak, yeşilimtırak gibi değişik renklerde ballar bulunmaktadır (Bogdanov ve ark., 2004). Balın rengi balın botanik kaynağına, üretim tarihinden itibaren geçen süreye, depolama şartlarına bağlı olarak değişir (Krell, 1996). Balın ısıtılması ve uzun süre açıkta tutulması da renk değişikliğine sebep olur (Öztürk, 2001).

Kıvamı: Yapısında bulunan maddeler ve bunların kompozisyonuna ve özellikle de su miktarına bağlı olarak değişkenlik gösterir (Krell, 1996).

Özgül ağırlığı: İçerdiği su miktarı (Krell, 1996; İnci, 2001) ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir (İnci, 2001).

Higroskopik özelliği: Balın nem çekici özelliği çevreden nem alıp vermesine neden olur. Bu özelliği nedeniyle üretim ve depolama sırasında bazı sorunlarla karşılaşılabilir (İnci, 2001).

Yüzey Gerilimi: Balın kaynağına bağlıdır ve bu özellik balın yapısındaki koloidal bileşiklerle ilişkilidir. Yüksek kıvam ve yüzey gerilimi balın karakteristik özelliklerinden biri olan köpürmeye neden olur (Krell, 1996).

Şekerlenme özelliği: Bozulma olmayıp balın elde edildiği bitkisel kaynağa göre oluşabilen doğal bir olaydır ve balın kalitesini etkilemez. (Öztürk, 2001).

Kırılma indeksi: Refraktometre ile ölçülür. Balın bu özelliğinden faydalanılarak bal içerisindeki su miktarı tayin edilebilmektedir (İnci, 2001).

Lezzet ve aroması: Kendine özgüdür ve bu çoğunlukla baskın olan polen kaynağıyla ilişkilidir (Al-Quassemi ve Robinson, 2003).

1.4.4. Balın Bileşimi

Balın bileşimi, üretimin yapıldığı yöredeki bitki türlerine ve üretimin yapıldığı zamana göre değişmektedir. Nektar ballarının yaklaşık %80'i değişik şekerlerden ve %17'si sudan meydana gelir. Geri kalan %3'lük kısım başta enzimler olmak üzere, balı bal yapan ve balı değerli kılan maddelerden oluşur (Öztürk, 2001). Balın bileşimi bitkisel kaynağına bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Ana bileşenler bütün ballarda aynıdır. Nektar kaynaklı ballarında bileşimi oluşturan maddelerin ortalama değerleri Çizelge 1.3'te, salgı ballarında bileşimi oluşturan maddelerin ortalama değerleri Çizelge 1.4'te verilmiştir (White ve ark., 1962).

Çizelge 1.3. Genel olarak nektar kaynaklı balın kimyasal bileşimi (White ve ark., 1962).

Bileşenler	Ortalama	Değişim Aralığı
Su (%)	17.20	13,4-22,9
Früktoz (%)	38.19	27,25-44,26
Glikoz (%)	31.28	22,03-40,75
Sakaroza (%)	1.31	0,25-7,57
Maltoz (%)	7.31	2,74-15,98
Yüksek Moleküllü Şekerler (%)	1.50	0,13-8,49
Diğer Bileşikler (%)	3,1	0,000-13,2
Kül (Mineral maddeler) (%)	0,169	0,020-1,028
Nitrojen (%)	0,041	0,000-0,133
Serbest Asitlik (meq/kg)	22,03	6,75-47,19
Lakton (meq/kg)	7,11	0,00-18,76
Toplam Asitlik (meq/kg)	29,12	8,68-59,49
pH değeri	3,91	3,42-6,10
Diastaz değeri	20,8	2,1-61,2

Bal, içerdiği maddelerin çeşitliliği nedeniyle oldukça karmaşık bir yapı gösterdiği gibi, çeşitli yörelere ve elde edilmiş zamanlarına göre de oldukça farklı yapılar gösterebilmektedir (Köse, 1986). Aynı tip balların bileşimi her iki üretim sezonu (yıl) sonunda birbirine çok yakın veya aynı bulunmuştur (White ve Doner, 1980).

Yukarıda belirtilen maddelere ek olarak balda ısı etkisi sonucunda hidroksimetilfurfurol (HMF) oluşmaktadır. Ayrıca balda bazı toksik maddeler, lipidler, karboniller ve esterler bulunmaktadır (Köse, 1986).

Çizelge 1.4. Genel olarak salgı kaynaklı balın kimyasal bileşimi (White ve ark., 1962).

Bileşenler	Ortalama	Değişim Aralığı
Su (%)	16,30	12,2-18,2
Früktöz (%)	31,80	23,91-38,12
Glikoz (%)	26,08	19,23-31,86
Sakaroz (%)	0,80	0,44-1,14
Maltoz (%)	8,80	5,11-12,48
Yüksek Moleküllü Şekerler (%)	4,70	1,28-11,50
Diğer Bileşikler (%)	10,1	2,7-22,4
Kül (Mineral maddeler) (%)	0,736	0,212-1,185
Nitrojen (%)	0,100	0,047-0,223
Serbest Asitlik (meq/kg)	49,07	30,29-66,02
Toplam Asitlik (meq/kg)	54,88	34,62-76,49
pH değeri	4,45	3,90-4,48
Diastaz Değeri	31,9	6,7-48,4

1.4.4.1. Balda Mineral Maddeler

Balda mineral miktarı düşük düzeydedir (Köse 1986 İnci, 2001). Mineral içeriği nektar kaynaklı ballarda ortalama % 0,169'dur ve % 0,02-1,028 arasında dağılım gösterir (White ve ark., 1962). Koyu renkli ballar ve özellikle salgı balları mineral içeriği yönünden zengindir. (White ve ark., 1962; White ve Doner, 1980; Krell, 1996; Öztürk; 2001). Mineral düzeyi salgı ballarında ortalama % 0,736'dır ve % 0,212-1,185 arasında dağılım gösterir (White ve ark., 1962).

Potasyum en fazla (Köse 1986; Krell 1996; White ve Doner, 1980) olmak üzere klor, kükürt, kalsiyum, sodyum, fosfor, magnezyum, slika, mangan gibi mineraller bulunur (Köse 1986 White ve Doner). Ayrıca canlılar için büyük önem taşıyan iz elementlerden bakır, iyot, demir ve çinko balda eser miktarda bulunmaktadır (Köse 1986).

Balda mineral madde çok fazla olmamakla birlikte mineral alınımını artırmak için kimi diyetlerde şeker yerine verilebilmektedir (Köse, 1986; İnci 2001). Balda bulunan bazı minerallerin açık renkli ve koyu renkli ballardaki ortalama değerleri Çizelge 1.5'te verilmiştir.

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

Mineraller	Açık renkli ballar (ppm)	Koyu renkli ballar (ppm)
Potasyum	205	1,676
Klor	52	113
Kükürt	58	100
Kalsiyum	49	51
Sodyum	15	76
Fosfor	35	47
Magnezyum	19	35
Silica	22	36
Demir	2,4	9,4
Mangan	0,30	4,09
Bakır	0,29	0,56

Doğada bulunan birçok mineral canlıların normal yaşam fonksiyonlarının devamı için esansiyel özellik taşır. Ancak, bazı elementlerin vücutta varlığı olumlu bir etki göstermezken, bazılarının ise yokluğu herhangi bir fonksiyon bozukluğu oluşturmaz. Hayvansal organizmaların metabolik faaliyetlerinde yaklaşık yirmi kadar biyoelementin rol oynadığı bildirilmektedir (Vıcıl, 2005).

Mineral maddelerin vücutta çok önemli görevleri vardır. Bunlardan bazıları (kalsiyum ve fosfor gibi) vücudun kuruluşuna girerken, bazıları (kalsiyum ve magnezyum) sinir iletiminde, bazıları (kalsiyum gibi) kanın pıhtılaşmasında, bazıları (iyot gibi) hormon sentezinde, bazıları (çinko, bakır, manganez, selenyum gibi) enzimlerin yardımcı-faktörü olarak iş görürken, bazıları (kobalt gibi) vitamin sentezine ve diğer bazıları (demir gibi) da *stokrom oksidaz* ve hemoglobininin yapısına girerler. Eksiklik veya fazlalıkları insan ve hayvanlarda sağlık problemlerine yol açarlar (Kaya ve Pirinçi, 2002).

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); fakat bakır, selenyum, molibden, vanadyum gibi bazı elementler esansiyel olmakla birlikte vücuda yüksek miktarlarda alındıkları durumlarda toksik etki oluşturabilirler (Vıcıl,

2005). 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 Pirinçi, 2002).

Hayvansal bir gıda maddesi olan balda metal düzeyleri bazı faktörlerden etkilenmektedir. Öncelikle çiçek ballarında bitkisel (nektar) kaynağa bağlı olarak mineral düzeyleri farklılıklar gösterir (Jones, 1987). Her hangi bir bitkideki mineral madde miktarı bitkinin yetiştiği toprağa, topraktaki mineral madde miktarına, bitkinin tipine, gübreleme ve gelişme dönemindeki çevre faktörlerine bağımlılık gösterir (Kaya ve Pirinçi, 2002). Bununla birlikte toprağın pH'sı, asidik yapısı bitkilerdeki mineral düzeyini etkiler. Örneğin, asidik topraklarda yetişen bitkiler yaygın bir şekilde Pb, Mn, Fe ve Zn toksisitesine yol açarken, toprağın kireçli veya yüksek pH değerleri bu elementlerin çözünürlüğünü azaltır (Vıcıl, 2005).

Mevsim ve iklim durumu balın üretim aşamasında su düzeyini etkilemektedir. Genellikle ilkbahardan sonbahara doğru üretim sezonu içerisinde ballarda su miktarı yönünden azalma görülmekte buda mineral düzeyini etkilemektedir. Havanın yağışlı veya rüzgarlı olması havadaki kirletici partikülleri etkilemekte bu da bala yansıyabilmektedir (Jones, 1987).

1.5.1.7. Bal Standardı ve Tebliği

Kriterlere uymayan veya hile yapılmış balların piyasaya sunulmasını önlemek için bazı standartlar belirlenmiştir. Doğal olarak ülkeler veya bölgeler arasında standartlar yönünden farklılıklar vardır (Al-Quassemi ve Robinson, 2003).

Ülkemizde bal, 26026 sayılı Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren Türk Gıda Kodeksi 2005/49 sayılı "**Bal Tebliği**" hükümlerince tanımlanmaktadır. Bal Tebliği'nin 6 ve 7. maddelerinin bazı hükümleri aşağıda verilmiştir;

-
- Çiçek ballarında nem miktarı % 20'den (püren-Calluna ballarında %23'den), asitlik miktarı 50 meq/kg'dan fazla olamaz,
 - Balda diastaz sayısı 8'den az olamaz; ancak narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim içeren ve doğal olarak HMF miktarı 15 mg/kg'dan fazla olmayan balda diastaz sayısı 3'den az olamaz,
 - Balda HMF miktarı 40 mg/kg'dan fazla olamaz,
 - Bala gıda katkı maddeleri de dahil olmak üzere dışarıdan hiçbir madde katılamaz. Bal doğal bileşiminde bulunmayan organik ve/veya inorganik maddelerden ari olmalıdır. Fırıncılık balı dışında bal; bala ait olmayan yabancı tat ve kokuda, fermantasyonu başlamış, asitliği yapay olarak değiştirilmiş veya içerdiği doğal enzimleri parçalayacak ya da önemli düzeyde inaktive edecek şekilde ısıtılmış olmamalıdır,
 - Balda Clostridium botulinum bulunamaz,
 - Balda İnsan sağlığını tehdit eden hiçbir patojen mikroorganizma, parazit ve/veya parazit yumurtası bulunamaz,
 - Temel petekte balmumunun doğal yapısında bulunmayan, parafin, serezin, iç yağı, reçine, oksalik asit gibi organik maddeler ile ağartıcı maddeler gibi inorganik maddeler bulunamaz,
 - Bala hiçbir katkı maddesi katılamaz,
 - Balmumunda naftalin miktarı 10 ppb'den fazla olamaz.
-

1.5.1.8. Balın İnsan Sağlığı Açısından Önemi ve Kullanımı

Bal insanoğlunun tükettiği en eski gıdaların başında gelmektedir. Bal binlerce yıldan beri hem enerji sağlayan değerli bir besin maddesi olarak, hem de yara ve yanıkların tedavisinde ve bir çok hastalıkta ilaç yerine kullanılmaktadır (Krell, 1996; Anon, 2004c). Yapılan çok sayıda yayında balın bu özellikleri ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Bunlar kısaca aşağıda verilmiştir.

- Bal, yeni doğan bebeklerde süttten yararlanmayı ve kemiklerde kalsiyum birikimini artırmaktadır. Sadece süt ile beslenen bebeklerde oluşan kansızlığı (anemi) ve iştahsızlığı önlemektedir (Krell, 1996; Anon, 2004c).
- Bal, sindirim olayının gerçekleşmesinde doğrudan etkili olup diğer gıda maddelerinin daha iyi emilmesini sağlamakta ve bunlardan yararlanma oranını artırmaktadır (Sönmez, 2004).
- Bal, soğuk algınlığında, ağız, boğaz ve bronşlardaki rahatsızlıklarda ve enfeksiyonlarda doğal bir ilaç olarak kullanılmaktadır (Krell, 1996; Anon, 2004c).
- Bal, özellikle geleneksel sağaltıma cevap vermeyen yaralarda başarılı bir şekilde kullanılabilmektedir (Güneş, 2004).
- Balın gözün irinli akıntısında, mikrobiyel kornea ülserlerinde, blepharitis, kataral konjunktivit ve kornea enfeksiyonlarında sağaltım amaçlı kullanılabileceği bildirilmiştir.
- Balın, yapılan araştırmalar sonucunda, agresifliğe, depresyona, baş ağrısına, uyku problemlerine iyi geldiği, insanı sakinleştirdiği bildirilmiştir.
- Balın özellikle periodental hastalıklara, ağız ülserlerine ve diğer birçok ağız problemlerine iyi geldiği belirtilmiştir.
- Kekik balının maymun böbrek hücrelerinden izole edilen *Rubella virus* üzerine etkili olduğu ve gelişme gösteren tümörler üzerine topikal olarak uygulandığında tümörün gelişmesini yavaşlattığı tespit edilmiştir (Sönmez, 2004).

- Doğal balda insan sağlığı üzerine olumlu etkileri olan bazı antioksidanlar bulunmaktadır (Al-Quassemi ve Robinson, 2003).

Balın kullanım alanları: Bal büyük çoğunlukla temel gıda maddesi olarak (petekli, süzme, krem bal, meyveli bal, aromalı bal, kuruyemişli bal, polenli bal, arı sütü bal, propolisli bal vb. şekilde) tüketilmektedir. Gıda sanayinde besin elementi veya tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Pasta ve fırıncılıkta tatlandırıcı ve yüksek fruktoz düzeyinin nem absorbe etmesi özelliğinden faydalanarak (White, 1974) bayatlamayı önleyici olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte şeker, şekerleme, helva, reçel, marmelat sanayinde, süt, yoğurt, dondurma sanayinde, ilaç sanayinde (öksürük şurubu vb. katkı olarak), alkollü ve alkolsüz içki sanayinde (Krell, 1996; Anon, 2004c) ve kozmetik sanayinde kullanılmaktadır (Anon, 2004b).

1.6. Çevre Kirliliği Araştırmalarında Bal Arılarının ve Arı Ürünlerinin Biyoindikatör Olarak Rolü ve Önemi

Çevresel kirliliğin belirlenmesi ve izlemesinde biyoindikatör temeline dayalı teknikler son yıllarda ilgi çekmektedir. Elde edilen bilimsel kanıtlara göre biyoindikatör olarak uygun bir organizmanın seçilmesi izleme etkinliğinin önemli bir adımını oluşturur (Conti ve Botre; 2001). Biyoindikatör canlılar, çeşitli kirlleticilere karşı farklı duyarlılık gösteren canlılar olup, kirleticili maddeleri vücutlarında biriktirerek uzun süre tutabilirler. Bu özellikleri nedeniyle günümüzde yürütülen çalışmalarda hava, su ve toprakta doğrudan kirlenme ölçümleri yapma yerine, biyoindikatör canlılardan yararlanılmakta ve bu canlıların populasyon değişimleri izlenmekte, kirliliği saptamak için gerekli ölçüm ve analizler söz konusu canlılar üzerinde yapılmaktadır (Tezcan ve Önder, 1988).

Bal arıları iyi bir biyolojik indikatördür. Çevredeki kimyasal bozulmayı yüksek ölümle (çevrede yüksek düzeyde pestisitler varlığında olduğu gibi) ve kirleticileri (pestisitler, ağır metaller, radionüklitler gibi) vücutlarında depolayarak veya ürünlerine yansıtarak gösterirler. Uygun laboratuvar analizleriyle arı ve arı ürünlerinde kirlenmeye yol açan kirleticiler belirlenebilmektedir (Porrini ve ark., 2003).

Arıların biyoindikatör olarak kullanımı ve fonksiyonu yapılan çok sayıda çalışmayla ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Çeşitli ülkelerde bazı araştırmacılar arı ve/veya arı ürünlerini çevre kirliliğinin izlenmesinde kullanmışlardır (Veleminsky ve ark., 1990). İlk olarak 1935 yılında J. Svoboda isimli araştırmacı belirli alanlardaki bazı endüstriyel faaliyetlerin çevreye etkilerinin belirlenmesinde arıların değerli veriler sağlayabileceğini düşünmüştür. Bundan 25 yıl sonra Svoboda ve çalışma arkadaşları arıları izleyerek radionuklid stronsiyum 90'nın çevrede arttığını bildirmişlerdir. Arılar ve arı ürünleri 1970 yılından bu yana belirli bölgelerde ve yerleşim yerlerinde çevresel ağır metal kirlenmelerinin belirlenmesi ve izlenmesinde (Jones, 1987; Vinas ve ark.,1997; Fakhimzadeh, 2000; Bratu ve Georgescu, 2005) kullanılmaktadır. Aynı şekilde arı ürünleri çevrede pestisit (Antonescu ve Mateescu, 2001, Celli ve Maccagnani; 2003; Porrini ve ark., 2003), radionüklit (Celli ve Maccagnani; 2003; Porrini ve ark., 2003), iz element (Tong ve ark.,1975; İskander, 1995; Üren ve ark.,1998; Caroli ve ark., 1999), uçucu, yarı uçucu organik kimyasal ve patlayıcıların (Bromenshenk ve ark., 2003) varlığını, çevredeki dağılımını belirlemede artan bir şekilde kullanılmaktadır (Celli ve Maccagnani; 2003).

Ekolojik bir dedektör olarak kabul edilebilen bal arıları bazı morfolojik ve etiyolojik özelliklere sahiptir. Bu özellikleri arasında şu faktörleri sıralamak mümkündür; yetiştirilmeleri-üretilmeleri kolaydır ve belirli bir yerde yaşayan canlılardır (Porrini ve ark., 2003); vücut yüzeylerinin kıllarla kaplı olması statik elektrik oluşmasına neden olur, bu özellik arıların çevredeki (toprak, hava, su ve bitkiler) kirleticiler, biyolojik savaş maddeleri, patlayıcılar gibi kimyasal ve biyolojik partikülleri oldukça etkili bir şekilde toplamalarını sağlar (Bromenshenk ve ark., 2003, Bromenshenk ve ark., 2004), bitkileri korumaya yönelik kullanılan çeşitli ürünlere karşı oldukça duyarlıdırlar, bu ürünlerin çevreye yayılmaları sırasında (rüzgar gibi faktörlerle) duyarlılıkları daha fazladır; üreme kapasiteleri yüksek ve ortalama hayat süreleri nispeten kısadır, bu durum koloninin hızlı ve sürekli yenilenmesini sağlar; arılar yüksek hareket yeteneğine ve geniş alanda uçuşa kapasitesine sahiptirler (Porrini ve ark., 2003).

Sonuçta arı, nektar, polen ve bal analizleri, pestisit, ağır metal ya da gaz kaynaklı kirlilikleri ortaya koyduğu gibi (Tezcan ve Önder, 1988), arı kolonilerinin uygun bir yere yerleştirilmesi ve uygun örneklerin analiziyle çevredeki kimyasal ya da biyolojik materyallerin dağılımını gösteren haritalar çizilebilmektedir (Bromenshenk ve ark., 2003). Arılar önemli miktarda zehirli bileşiğin taşıyıcısı olabilmekte ve bu maddeleri bal ve diğer arı ürünlerine yansıtabilmektedir. Balın insan beslenmesindeki önemli yeri, bal arılarının önemini daha da artırmakta ve arıcıların kovanlarına özen göstermeleri, baldaki kirlenme düzeyini azaltabilmektedir; fakat kirlenmekte olan bir çevrede yaşadığımızdan bu türden bir azalma pratik görünmemektedir. Böyle özellik bile arıların çevre kirlenmesinde biyoindikatör canlılar olmalarının ne denli önemli olduğunu ortaya koymaktadır (Tezcan ve Önder, 1988).

1.7. Arı ve Arı Ürünlerinde Bulaşma Kaynakları

Bal ve diğer arı ürünleri temiz, sağlıklı ve doğal bir imaja sahiptir. Buna karşın günümüzde arı ürünleri değişik kaynaklarla kirletilen çevrelerde üretilmektedir. Yakın zaman öncesinde çeşitli maddelerle kirlenmiş ballar kitle iletişim araçlarında tartışılmıştır. En son örnek antibiyotik kalıntısı içeren ballar olmuştur. Bu tür haberler balın imajını olumsuz yönde etkilemektedir (Bogdanov, 2006). Arı ürünlerine bulaşan kirleticiler halk sağlığını tehdit edebilmekte, balın kalitesini olumsuz yönde etkilemekte ve pazarlamada sorunlara neden olmaktadır (White, 1985).

Arıcılık etkinliklerinin endüstriyel faaliyetlerin yapıldığı alanlarda veya önemli derecede hava kirliliğinin olduğu yerlerde yapılması, arı ürünlerinde zararlı veya zehirli maddelerle önemli derecede kirliliğe neden olabilmektedir. Diğer yaygın bir kirlilik kaynağı ise tarımda kullanılan ilaçlardır (Krell, 1996). Kirlilik kaynakları genel olarak çevresel ve arıcılıkla ilgili olarak iki ana başlıkta incelenebilir (Bogdanov ve ark., 2002; Bogdanov, 2006). Bunlar Çizelge 1.6'da kısaca belirtilmiştir (Bogdanov, 2006).

Çizelge 1.6. Arı ve arı ürünlerinde kirletici kaynakları (Bogdanov, 2006).

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

1.6.1. Çevresel Kaynaklı Kirleticiler

Kirleticiler arı ürünlerinin ham maddesine (nektar, salgı, polen ve bitki salgıları) su, hava, bitkiler ve toprak yoluyla bulaşır ve kovanlara arılar ile taşınır (Bogdanov ve ark., 2002).

Metaller: Hava ve su kaynaklarının metaller ve diğer elementlerle kirlenmesi endüstri, madencilik ve 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 düşünüldüğünde 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 kirlenmesinde önem arz etmektedir (Tong ve ark., 1975).

Kurşun ve kadmiyum zehirli ağır metal olarak düşünülür ve bu nedenle de çok sıklıkla çalışılmaktadır. Kurşun havada tutulur, havayı kirletir ve direkt olarak nektar ve salgılara ulaşır. Kadmiyum metal endüstrisi ve yakma fırınlarından kaynaklanır. Topraktan bitkilere ulaşır, nektar ve salgıları bulaştırır. Düşük düzeyde kadmiyum hava yoluyla bala ulaşabilir. AB tarafından ballarda kurşun ve kadmiyum için maksimum kalıntı limitleri sırasıyla 1 mg/kg ve 0,1 mg/kg olarak belirlenmiştir.

AB’nde diğ er metallerin ballarda maksimum kalıntı limitleri belirlenmemiştir. Bu durum balda metal kalıntılarının toksikolojik y onden değerlendirilmesini zorlaştırmaktadır (Bogdanov, 2006). Yapılan çalışmalarda kirli ve kirlenmemiş alanlardan elde edilen ballarda kurşun düzeylerinde önemli derecede farklılık görülmemiştir. Buna karşın en yüksek kurşun değerleri kirli alanlarda üretilen ballarda bulunmuştur (Jones, 1987).

Polen, balmumu ve propoliste ağır metal kirlenmelerini belirlemeye yönelik çalışmalar oldukça azdır (Conti ve Botre, 2001).

Radyoaktivite: şimdilik bal ve diğ er arı ürünleri için problem teşkil etmemektedir (Bogdanov ve ark., 2002). Çernobil nükleer reaktör kazasından sonra bütün Avrupa’da nektar ve ballarda radyoaktif kirlilik önemli bir süre devam etmiştir (Krell, 1996).

Organik Maddeler: Çevredeki organik kimyasal maddelere PCB’ler (poliklorlu bifeniller)  rnek olarak verilebilir. Bunlar 1980 yılından önce üretilmiş olup motor yağlarında ve soğutucularda kullanılmıştır. Bu bileşikler halen çevrede bulunmakta, bitkileri kontamine etmekte, böylece arı ve arı ürünlerine de ulaşabilmektedir (Bogdanov ve ark., 2002; Bogdanov, 2006).

Pestisidler: Tarımsal mücadelede kullanılan bu maddeler yaygın kirlilik kaynağı olabilmektedirler. Yapılan çalışmalarda bazı ballarda pestisid kalıntıları ve düzeyleri tespit edilmiş ve pestisidlerin yaygın bir şekilde kullanıldığı sonucuna varılmıştır (Krell, 1996). Balda pestisid kalıntıları (balın diğ er gıda maddeleriyle karşılaştırıldığında ve daha az miktarda tüketildiği dikkate alındığında) toksikolojik açıdan güvenli düzeyde kabul edilebilir (Bogdanov, 2006).

Patojen Bakteriler: *Clostridium botulinum* varlığı sağlık açısından önemlidir. Bu bakterinin sporları balda canlı kalabilir; fakat balda toksin üretemezler (Bogdanov ve ark.,2002; Bogdanov, 2006).

Genetiği Değiştirilmiş Bitkiler: Kolza, mısırdaki olduğu gibi genetiği değiştirilmiş organizmalar (GDO) bazı ülkelerde yetiştirilmekte, arılar ve arıcılar için problem olabilmektedir. Bu tür bitkiler Birleşik Devletler ve Kanada gibi bazı ülkelerde yaygın bir şekilde yetiştirilmekte 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).

1.6.2. Arıcılık Faaliyetlerinden Kaynaklanan Kirlilik Etkenleri

En önemli kirlilik kaynağı arı zararlılarına karşı kullanılan bileşiklerdir. Şu anda en önemli pestlerden ikisi varroa ve amerikan yavru çürüklüğüne neden olanlardır (Bogdanov, 2006).

Akarisitler: Varroaya karşı kullanılan önemli bir kirlilik kaynağıdır. Bunların uzun süre Varroayı kontrol etmek için kullanılmaları gerekmektedir. Varroaya karşı etkinliği onaylanmamış çok sayıda akarisit kullanılmaktadır. Ballarda akarisit düzeyleri genellikle kabul edilebilir düzeylerden daha az miktarda bulunmuştur (Bogdanov ve ark.,2002; Bogdanov, 2006).

Antibiyotikler: Amerika ve Avrupa yavru çürüklüğü hastalıklarının sağaltımında kullanılırlar ve ballarda bulaşmaya neden olabilirler. Antibiyotiklerle sağaltım çok sayıda ülkede kabul görürken, AB ülkelerinde uygun görülmemektedir. Bu nedenle birçok AB ülkesinde ballarda antibiyotikler için belirlenmiş maksimum kalıntı limitleri yoktur. Bu durum antibiyotik kalıntısı içeren balların satışını yasaklamaktadır. Buna karşın İsviçre, Birleşik Krallık, Belçika gibi bazı Avrupa ülkelerinde en üst kalıntı limitleri belirlenmiştir; antibiyotik grupları için en üst kalıntı limitleri genellikle 0,01-0,05 mg/kg arasındadır (Bogdanov, 2006).

Yapılan çalışmalarda ballarda sülfonamidler (çok sayıda), aminoglikozitler (streptomisin, dihidrostreptomisin), terasiklinler (tetrasiklin, oksisiklin, klortetrasiklin, doksisiklin), kloromfenikol, makrolitler (tilosin, myrosamine), beta laktamlar (penisilinler), nitrofuran metabolitleri (3-amino-2-oxazolidinone, semicarbazide) tespit edilmiştir. Ballardaki antibiyotik kalıntıları toksikolojik yönden fazla bir problem olmamasına rağmen kloramfenikol ve nitrofuranların toksisitesi yüksektir ve pratikte kalıntı limiti olarak sıfır tolerans düşünülür (Bogdanov, 2006).

Ülkemizde Tarım ve Köyişleri Bakanlığının 23.02.2007 tarih ve 2007-18 sayılı “Ruhsatsız ilaç kullanımı ve yasaklanmış maddeler” genelgesine göre arıcılıkta her türlü antibiyotik kullanımı yasaklanmıştır (Anon., 2007).

Diğer Bileşikler: Bazı arıcılar petek güvelerinin kontrolünde paradiklorobenzen kullanırlar (Anon., 2003; Bogdanov, 2006). Bu bileşik balmumu siklusuna girer, ticari balmumunda ve balda kirliliğe yol açar. Diğer daha toksik bir madde de naftalindir. Buda aynı amaçla kullanılır ve balda kalıntısı tespit edilmiştir (Bogdanov, 2006).

Tahta koruyucular ve boyalar kovanları bozulmaya, yıpranmaya karşı korumak için kullanılır. Bunlar insektisit ve fungisit içermesi durumunda balda kirlenmeye neden olabilirler (Kalnins ve Detroy; 1984).

Bal hasadı sırasında arıları uzaklaştırmak için kullanılan kimyasal kovucular da diğer bir kirlilik kaynağıdır (Krell, 1996). Karboksilik asit, benzaldehit (White, 1985; Krell, 1996) ve nitrobenzende olduğu gibi kullanılan bazı zehirli kimyasal maddeler arı ürünlerinde istenilmeyen koku ve tat oluşumuna ve kalıntıya neden olmaktadır. Genellikle hasat zamanında kimyasal maddelerin kullanılması tavsiye edilmemektedir (Krell, 1996).

Balların üretimi ve depolanması sırasında uygun olmayan metal kapların kullanılması istenilmeyen metal kirliliğine neden olabilir (Krell, 1996; Bogdanov,

2006). Bakır, demir, çelik veya çinkodan yapılmış ekipmanların kullanılması balda toksik seviyelere ulaşabilecek düzeyde metal kalıntılarına, istenilmeyen renk ve koku değişikliklerine neden olabilmektedir (Krell, 1996). İç yüzeyi boyalı veya korozyona uğramış kaplar inorganik ve organik bileşiklerle bulaşma riskini artıracığından tercih edilmemelidir (Bogdanov, 2006).

1.7. Çalışmanın Amacı

Ülkemizde üretilen ballarda metal düzeylerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar son derece sınırlıdır. Son dönem içerisinde Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın yürüttüğü Ulusal Kalıntı İzleme Planında, ballarda bazı metal düzeylerini belirlemeye yönelik analizler yapılmaktadır. Ulusal Kalıntı İzleme Planında 2007 yılında Bitlis ilinden 12, Erzurum ilinden 13 adet numune alınması hedeflenmiştir; Muş ve Ağrı illeri ise bu planlamanın dışında tutulmuştur.

Yapılan çok sayıda çalışmada bal arılarının bazı morfolojik ve etiyolojik özellikleri nedeniyle ekolojik bir dedektör olarak çevresel 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 Ağrı, Bitlis, Erzurum ve Muş illerinden toplanan bal örneklerinde bazı ağır metal düzeylerinin belirlenmesi amaçlandı. Elde edilecek sonuçların hem çevresel kirlilik hem de halk sağlığı açısından bilimsel veriler ortaya koyacağı düşünülmektedir.

2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Gereç

2.1.1. Bal Numuneleri

Çalışmada 200 adet süzme çiçek balı numunesi kullanıldı. Numuneler, Muş, Ağrı, Bitlis ve Erzurum illerinden, 2004 yılında en fazla üretimin yapıldığı temmuz ve ağustos aylarında her ay 25'er adet olacak şekilde, bölgede gezginci arıcılık yapan bal üreticilerinden temin edildi. Bu bölgede üretilen balların çoğunlukla arıcı birlikleri tarafından satın alınması ve bu birlikler tarafından balların harmanlanarak piyasaya sunulması nedeniyle her hangi bir çiçek balı ayrımı yapılmadı. Gezginci arıcılar bu bölgeye çoğunlukla mayıs ayı sonlarına doğru gelmektedirler. Faaliyetlerini güvenlik gerekçeleri nedeniyle çoğunlukla yol kenarlarına ve yerleşim yerlerine yakın alanlarda yapmaktadırlar. Bunun sonucu olarak alınan örnekler çoğunlukla yol kenarlarına 50 m ile 2 km mesafede konaklayan arıcılardan sağlandı. Bölgede, özellikle Bitlis ilinde, halkımız tarafından daha çok tercih edilen çiçek balları üretilmektedir.

Numuneler belirtilen zamanlarda ve miktarlarda 200 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

1. Plastik numune toplama kapları
2. Porselen kapsül

3. Hassas Terazı (Kern-440.43)
4. Mikropipet (100-1000 μ l-Biohit-C150014)
5. Mikropipet ucu
6. Etüv (Heraeus-Tip TA2)
7. Yakma fırını (Nüve-MF 120)
8. Pipet (10 ml)
9. Süzgeç kağıdı (Whatman No 4)
10. Cam huni
11. Deney tüpleri
12. Balon joje
13. Mezür
14. Oyuk katot lambaları (elemente spesifik)
15. Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) (Perkin Elmer AAnalyst 800, HGA Grafit Fırını ile donanımlı, USA)

2.1.3. Kimyasal Maddeler

1. Nitrik asit (%65 ekstra saf, Merck, 100443)
2. Magnezyum asetat-tetrahidrat (Merck, 112 A543419)
3. Metaller (Pb, Cd, Fe, Mn, Cu, Zn) için standart çözeltiler (1000 mg/ml, Merck)
4. Argon gazı (%99,99, BOS)
5. Asetilen gazı (BOS)
6. Deiyonize su

2.2. Yöntem

Homojen hale getirilen bal örnekleri 2 g olacak şekilde porselen kapsüle tartılarak üzerlerine 1 mg/ml hesabıyla magnezyum asetat çözeltisi katıldı. Örnekler önce 3-4 saat süreyle etüvde 100°C'de kurutuldu, sonra yakma fırınına alındı, örneklerde

köpürmeyi önlemek için fırın sıcaklığı 600°C'ye kademeli olarak artırıldı. Bu sıcaklıkta örnekler 6-8 saat süreyle külleştirildi. Oluşan beyaz renkli kül oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 30 ml 2N nitrik asitle çözdürülerek cam tüplere süzüldü. Bu şekilde örnekler AAS'de analiz edilebilecek forma getirildi, analiz yapıncaya kadar 4°C'de buzdolabında bekletildi. Analizde kullanılan plastik ve cam malzemeler en az iki saat 2N nitrik asit çözeltisinde bekletildikten sonra deiyonize su ile yıkandı ve kurutulduktan sonra kullanıldı (Stahr, 1977).

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ana prensip, atomlaştırılmış analiz elementi üzerine onun absorplayacağı bir ışın gönderilerek gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Bu işlemler AAS'lerde başlıca 4 bölümde gerçekleştirilir. Bunlar, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan bir ışık kaynağı (lambalar), numuneyi atomlarına ayıracak bir atomlaştırıcı (alev, grafit fırın), çalışılan dalga boyundaki ışığı diğer ışıklardan ayıran bir monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü bir detektör (alıcı) ile diğer elektronik devrelerdir.

Pb ve Cd analizleri Grafit Fırınlı AAS (GF-AAS) ve Zeeman zemin düzeltici sistem ile; Fe, Cu, Mn ve Zn analizleri ise Alevli AAS (A-AAS) cihazı ile deuterium zemin düzeltici sistem kullanılarak yapıldı. Çalışılan metaller için kullanıcı parametreleri Çizelge 2.1, 2.2 ve 2.3'te gösterildi.

Çizelge 2.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre için analiz parametreleri.

Element	Asetilen (l/dk)	Hava (l/dk)	Dalga Boyu (nm)	Slit açıklığı (nm)	Lamba akımı (mA)
Fe	2,0	17,0	248,3	0,2	30
Cu	2,0	17,0	324,8	0,7	15
Mn	2,0	17,0	279,5	0,2	20
Zn	2,0	17,0	213,9	0,7	15

Çizelge 2.2. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre için analiz parametreleri.

Parametreler	Pb	Cd
Dalga Boyu (nm)	283,3	228,8
Slit açıklığı (nm)	0,7	0,7
Lamba akımı (mA)	30	4
Argon (ml/dk)	250	250
Örnek hacmi (µl)	20	20
Modifier (µl)	5	10

Çizelge 2.3. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre için sıcaklık programı.

Program	Pb	Cd
Kurutma 1	100 (5,20) ¹	100 (5,20)
Kurutma 2	140 (15,15)	140 (15,15)
Külleştirme	700 (10,20)	850 (10,20)
Atomizasyon	1800 (0,5)	1650 (0,5)
Temizleme	2600 (1,3)	2600 (1,3)

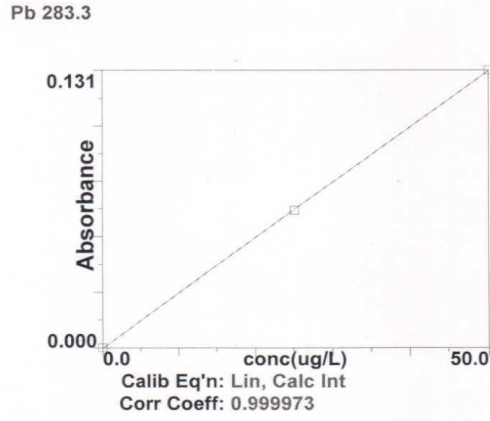
¹(istenilen sıcaklığa ulaşmak için 1 saniyedeki sıcaklık artışı, bu sıcaklıkta kalınan süre (s)).

Işık kaynağı olarak her metalin kendine özgü dalga boyunda ışıma yapan oyuk katot lambaları kullanıldı. Alevle atomlaştırma için çok sayıda metalin analiz edilmesine uygun bir ortam ve yeterli sıcaklığı (2125-2400°C) sağlayan hava/asetilen karışımı, grafit fırınında ise inert gaz olarak argon kullanıldı.

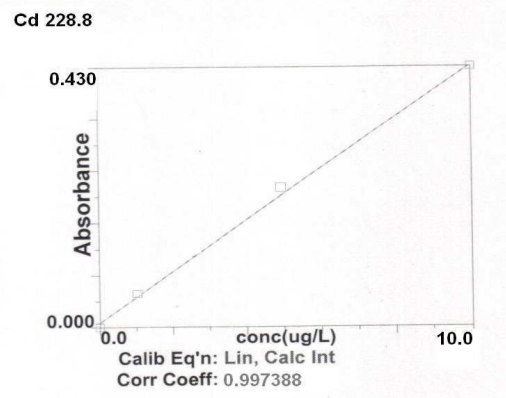
Atomik Absorpsiyon Spektrometre bağlı bir metot olup bilinmeyenin yoğunluğu standart çözeltilerle karşılaştırılarak bulunur. Bunun için analiz öncesi cihaz, analiz edilecek her element için 1000 ppm'lik stok çözeltisinden hazırlanan farklı yoğunluklardaki standartlar ile kalibre edildi. Elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6'da verildi. Fe, Cu, Mn ve Zn düzeyleri Alevli AAS cihazı ile doğrudan ölçüldü.

Grafit Fırınlı AAS cihazı ile çalışmaya başlamadan önce örnek hacimleri, istenilen sıcaklığa ulaşma süresi ve bu sıcaklıkta kalma süresi, kurutma, külleştirme, atomizasyon ve grafit tüpün temizlenmesi aşamalarındaki sıcaklıklar analiz öncesinde en üst düzeyde verim sağlayacak şekilde ayarlandı. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kurşun için, Pd ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ kadmiyum için matriks değiştirici (modifier) olarak kullanıldı. Her bir numuneden 20 µl olacak şekilde ve üzerine Pb için 5 µl, Cd için 10 µl matriks

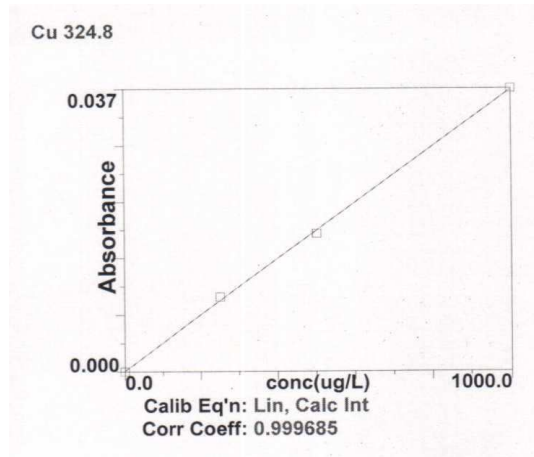
değiştirici eklenerek cihazda 3 kez analiz edildi. Elde edilen veriler, bilgisayar programı kullanılarak takip edildi.



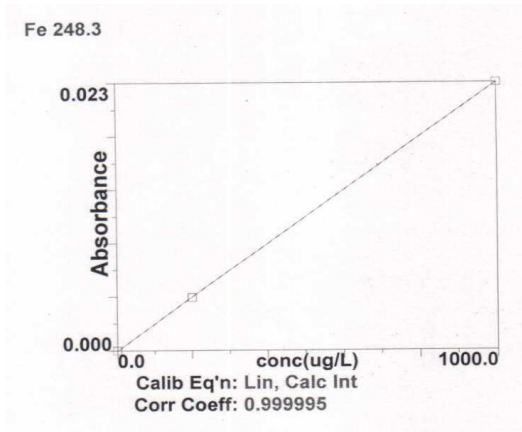
Şekil 2.1. Kurşun için kalibrasyon eğrisi.



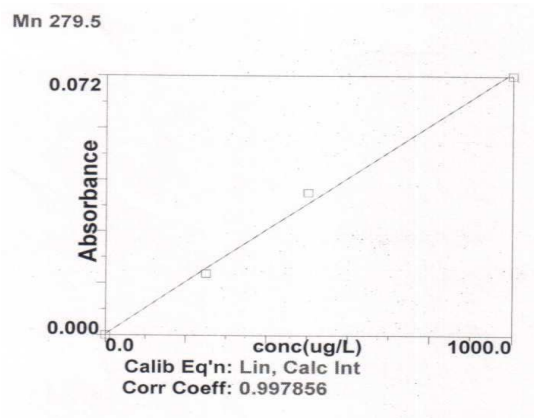
Şekil 2.2. Kadmiyum için kalibrasyon eğrisi.



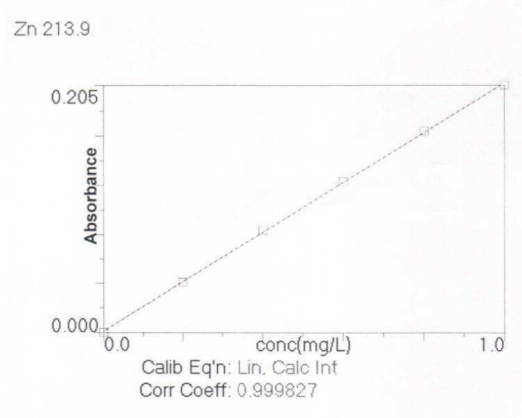
Şekil 2.3. Bakır için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 2.4. Demir için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 2.5. Mangan için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 2.6. Çinko için kalibrasyon eğrisi.

2.3. İstatistik Hesaplamalar

Çalışma sonunda elde edilen verilerin istatistiki değeriendirme SPSS (11.05) istatistik paket programı ile yapıldı. Bu kapsamda, aritmetik ortalama, standart sapma, en alt ve en üst değerieler belirlendi. İller arasında farklılıkların tespiti ise tek yönlü varyans analizi ve Duncan's testi ile gerçekleştirildi.

3. BULGULAR

Çalışma kapsamında temmuz ve ağustos aylarında Ağrı, Bitlis, Erzurum ve Muş illerinden toplanan çiçek balı örneklerindeki Pb, Cd, Cu, Fe, Mn ve Zn düzeyleri AAS cihazı ile belirlendi ve illere göre ortalama metal düzeyleri ile en alt ve en üst değerler tespit edildi.

Temmuz ayına ait numunelerde ortalama Pb değeri $0,131 \pm 0,095$ ppm olarak belirlendi; en düşük Pb düzeyi 0,015 ppm (Bitlis), en yüksek Pb değeri ise 0,610 ppm (Muş) olarak tespit edildi. İllere göre en düşük Pb ortalama değeri $0,094 \pm 0,049$ ppm ile Muş, en yüksek Pb ortalama değeri ise $0,160 \pm 0,110$ ppm ile Erzurum ilinde tespit edildi.

Cd ortalama değeri $0,006 \pm 0,007$ ppm olarak bulundu; en düşük Cd değeri 0,001 ppm (Ağrı, Erzurum, Muş), en yüksek Cd değeri ise 0,066 ppm (Ağrı) olarak tespit edildi. İllere göre en düşük Cd ortalama değeri $0,005 \pm 0,005$ ppm ile Erzurum ve Muş'ta, en yüksek Cd ortalama değeri ise $0,008 \pm 0,012$ ppm ile Ağrı ilinde tespit edildi.

Cu ortalama değeri $2,352 \pm 1,089$ ppm olarak ölçüldü; en düşük Cu değeri 0,118 ppm (Muş), en yüksek Cu değeri ise 4,932 ppm (Ağrı) olarak tespit edildi. İllere göre en düşük Cu ortalama değeri $1,861 \pm 1,313$ ppm ile Erzurum'da, en yüksek Cu ortalama değeri $2,790 \pm 0,676$ ppm ile Bitlis ilinde tespit edildi.

Fe ortalama değeri $8,919 \pm 4,784$ ppm olarak bulundu; en düşük Fe değeri 2,135 ppm (Ağrı), en yüksek Fe değeri ise 20,040 ppm (Bitlis) olarak tespit edildi. İllere göre en düşük Fe ortalama değeri $6,191 \pm 3,572$ ppm ile Ağrı'da, en yüksek Fe ortalama değeri $11,175 \pm 4,508$ ppm ile Muş ilinde tespit edildi.

Mn ortalama değeri $3,114 \pm 1,093$ ppm olarak bulundu; en düşük Mn değeri 1,120 ppm (Erzurum), en yüksek Mn değeri ise 5,559 ppm (Bitlis) olarak tespit edildi. İllere göre en düşük Mn ortalama değeri $1,711 \pm 0,508$ ppm ile Erzurum, en yüksek Mn ortalama değeri $4,376 \pm 0,504$ ppm ile Bitlis ilinde tespit edildi.

Zn ortalama değeri $3,281 \pm 1,058$ ppm olarak belirlendi; en düşük Zn değeri 1,485 ppm (Ağrı), en yüksek Zn değeri ise 6,405 ppm (Ağrı) olarak tespit edildi. İllere göre en düşük Zn ortalama değeri $2,983 \pm 1,029$ ppm ile Bitlis'te, en yüksek Zn ortalama değeri ise $3,507 \pm 0,842$ ppm ile Muş ilinde tespit edildi. Belirlenen bu sonuçlar Çizelge 3.1'de gösterildi.

Çizelge 3.1. Temmuz ayı numunelerde tespit edilen metallerin illere göre düzeyleri (ppm).

Metaller İl	Pb Ortalama $\pm$ SD En alt-En üst	Cd 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	Zn Ortalama $\pm$ SD En alt-En üst
Ağrı	$0,158 \pm 0,079^a$ (0,031-0,314)	$0,008 \pm 0,01$ (0,001-0,066)	$2,526 \pm 0,985^a$ (0,956-4,932)	$6,191 \pm 3,572^b$ (2,135-13,910)	$2,818 \pm 0,448^a$ (2,182-4,021)	$3,362 \pm 1,475$ 1,485-6,405
Bitlis	$0,094 \pm 0,049^b$ (0,015-0,189)	$0,006 \pm 0,004$ (0,002-0,016)	$2,790 \pm 0,676^a$ (1,711-4,629)	$8,404 \pm 4,946^{ab}$ (3,257-20,040)	$4,376 \pm 0,504^b$ (3,540-5,559)	$2,983 \pm 1,029$ 1,710-5,220
Erzurum	$0,160 \pm 0,110^a$ (0,017-0,520)	$0,005 \pm 0,005$ (0,000-0,018)	$1,861 \pm 1,313^b$ (0,295-4,567)	$9,407 \pm 4,814^a$ (3,047-18,180)	$1,711 \pm 0,508^c$ (1,120-2,927)	$3,258 \pm 0,699$ 1,845-4,140
Muş	$0,112 \pm 0,114^{ab}$ (0,025-0,610)	$0,005 \pm 0,005$ (0,000-0,017)	$2,258 \pm 1,100^{ab}$ (0,118-4,375)	$11,175 \pm 4,508^a$ (4,266-19,950)	$3,553 \pm 0,462^d$ (2,509-4,371)	$3,507 \pm 0,842$ 2,565-5,085

a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistikî olarak önemlidir ($p < 0,05$).

Ağustos ayına ait numunelerde ortalama Pb değeri $0,131 \pm 0,064$ ppm olarak ölçüldü; en düşük Pb düzeyi 0,018 ppm (Muş), en yüksek Pb değeri ise 0,396 ppm (Bitlis) şeklinde tespit edildi. İllere göre en düşük Pb ortalama değeri $0,110 \pm 0,066$ ppm ile Bitlis'te, en yüksek Pb ortalama değeri ise $0,149 \pm 0,053$ ppm ile Ağrı ilinde tespit edildi.

Cd ortalama değeri $0,006 \pm 0,006$ ppm olarak bulundu; en düşük Cd değeri 0,001 ppm (Ağrı, Erzurum), en yüksek Cd değeri ise 0,035 ppm (Bitlis) olarak tespit edildi. İllere göre en düşük Cd ortalama değeri $0,005 \pm 0,004$ ppm ile Ağrı'da, en yüksek Cd ortalama değeri ise $0,008 \pm 0,008$ ppm ile Bitlis ilinde tespit edildi.

Cu ortalama değeri $2,936 \pm 1,241$ ppm şeklinde belirlendi; en düşük Cu değeri 0,213 ppm (Erzurum), en yüksek Cu değeri ise 4,799 ppm (Ağrı) olarak tespit edildi. İllere göre en düşük Cu ortalama değeri $2,172 \pm 1,313$ ppm ile Muş'ta, en yüksek Cu ortalama değeri $3,517 \pm 1,116$ ppm ile Ağrı ilinde tespit edildi.

Fe ortalama değeri $10,600 \pm 6,193$ ppm olarak ölçüldü; en düşük Fe değeri 1,012 ppm (Erzurum), en yüksek Fe değeri ise 32,790 ppm (Muş) olarak tespit edildi. İllere göre en düşük Fe ortalama değeri $6,810 \pm 3,553$ ppm ile Bitlis'te, en yüksek Fe ortalama değeri $18,411 \pm 6,430$ ppm ile Muş ilinde tespit edildi.

Mn ortalama değeri $2,065 \pm 1,321$ ppm olarak bulundu; en düşük Mn değeri 0,176 ppm (Erzurum), en yüksek Mn değeri ise 7,740 ppm (Bitlis) şeklinde tespit edildi. İllere göre en düşük Mn ortalama değeri $0,955 \pm 0,495$ ppm ile Erzurum'da, en yüksek Mn ortalama değeri $3,741 \pm 1,478$ ppm ile Bitlis ilinde tespit edildi.

Zn ortalama değeri $4,064 \pm 2,052$ ppm olarak bulundu; en düşük Zn değeri 1,635 ppm (Bitlis), en yüksek Cd değeri ise 9,900 ppm (Muş) olarak tespit edildi. İllere göre en düşük Zn ortalama değeri $3,598 \pm 1,502$ ppm ile Ağrı'da, en yüksek Zn ortalama değeri ise $4,375 \pm 2,670$ ppm ile Erzurum ilinde tespit edildi. Belirlenen bu sonuçlar Çizelge 3.2'de gösterildi.

Çizelge 3.2. Ağustos ayı numunelerde tespit edilen metallerin illere göre düzeyleri (ppm).

Metaller İl	Pb Ortalama $\pm$ SD En alt-En üst	Cd 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	Zn Ortalama $\pm$ SD En alt-En üst
Ağrı	0.149 ± 0.053^a (0.078-0.266)	0.005 ± 0.004 (0.000-0.016)	$3,517 \pm 1,116^a$ (0.470-4.799)	$9,087 \pm 2,561^a$ (4,879-14,570)	$2,207 \pm 0,374^a$ (1,520-3,025)	$3,598 \pm 1,502$ 2,145-6,420
Bitlis	$0,110 \pm 0,066^b$ (0,040-0,396)	$0,008 \pm 0,008$ (0,002-0,035)	$3,266 \pm 0,892^a$ (1,611-4,752)	$6,810 \pm 3,553^a$ (2,886-16,670)	$3,741 \pm 1,478^b$ (1,719-7,740)	$4,145 \pm 1,937$ 1,635-6,930
Erzurum	$0,116 \pm 0,048^{ab}$ (0,022-0,190)	$0,006 \pm 0,007$ (0,001-0,033)	$2,851 \pm 1,396^{ab}$ (0,213-4,792)	$8,093 \pm 3,200^a$ (1,012-13,040)	$0,955 \pm 0,495^c$ (0,176-2,557)	$4,375 \pm 2,670$ 2,130-8,595
Muş	$0,148 \pm 0,079^a$ (0,018-0,285)	$0,006 \pm 0,038$ (0,000-0,035)	$2,172 \pm 1,152^b$ (0,701-4,604)	$18,411 \pm 6,430^{ab}$ (7,217-32,790)	$1,424 \pm 0,331^d$ (0,800-2,053)	$4,187 \pm 2,222$ 2,385-9,900

a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistikî olarak önemlidir ($p < 0,05$).

Temmuz ve ağustos aylarına ait numuneler bir bütün olarak değerlendirildiğinde Pb ortalama değerinin $0,131 \pm 0,081$ ppm olarak tespit edildiği; iki ay arasında ortalama Pb değeri yönünden istatistiki önemde bir fark bulunmadığı görüldü.

Cd ortalama değeri $0,006 \pm 0,007$ ppm olarak tespit edildi; her iki ay arasında ortalama Cd değerleri yönünden istatistiki bir fark bulunmadı.

Cu ortalama değeri $2,635 \pm 1,198$ ppm olarak tespit edildi; ağustos ayı ortalama Cu düzeyi ($2,936 \pm 1,241$ ppm) temmuz ayı ortalama Cu düzeyinden ($2,352 \pm 1,089$ ppm) yüksek bulundu.

Fe ortalama değeri $9,799 \pm 5,615$ ppm olarak tespit edildi; ağustos ayı ortalama Fe düzeyi ($10,600 \pm 6,193$ ppm) temmuz ayı ortalama Fe düzeyinden ($8,919 \pm 4,784$ ppm) yüksek bulundu.

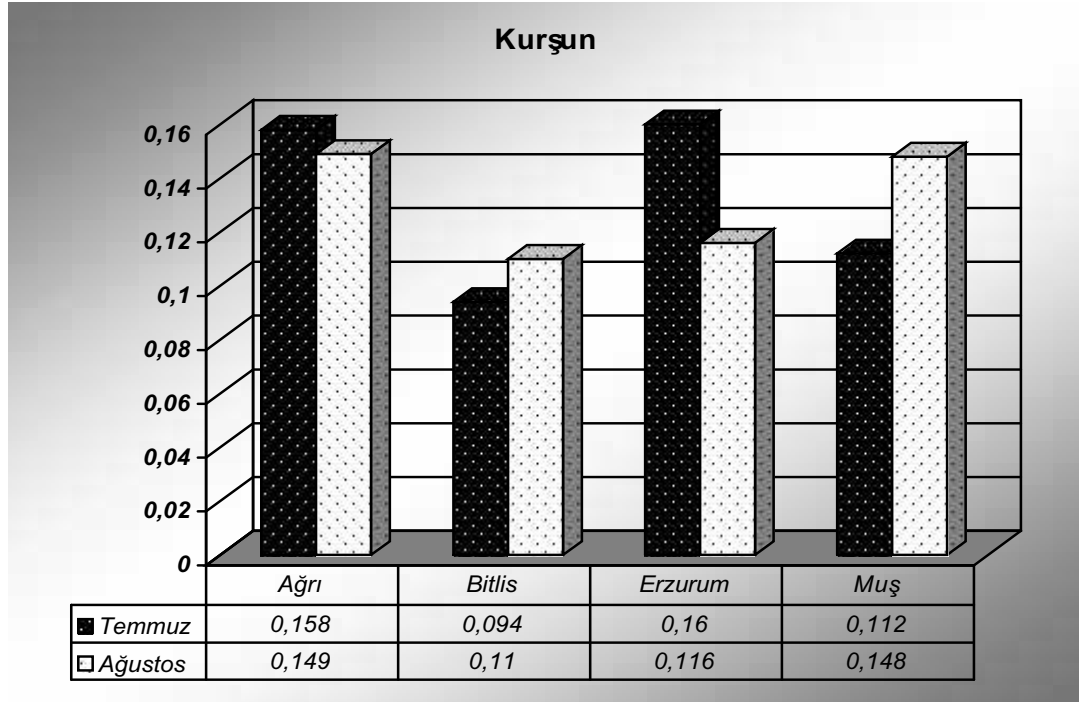
Mn ortalama değeri $2,592 \pm 1,318$ ppm olarak tespit edildi; ağustos ayı ortalama Mn düzeyi ($2,065 \pm 1,321$ ppm) temmuz ayı ortalama Mn düzeyinden ($3,114 \pm 1,093$ ppm) düşük bulundu.

Zn ortalama değeri $3,705 \pm 1,708$ ppm olarak belirlendi; ağustos ayı ortalama Zn düzeyi ($4,064 \pm 2,052$ ppm) temmuz ayı ortalama Zn düzeyinden ($3,281 \pm 1,058$ ppm) yüksek bulundu.

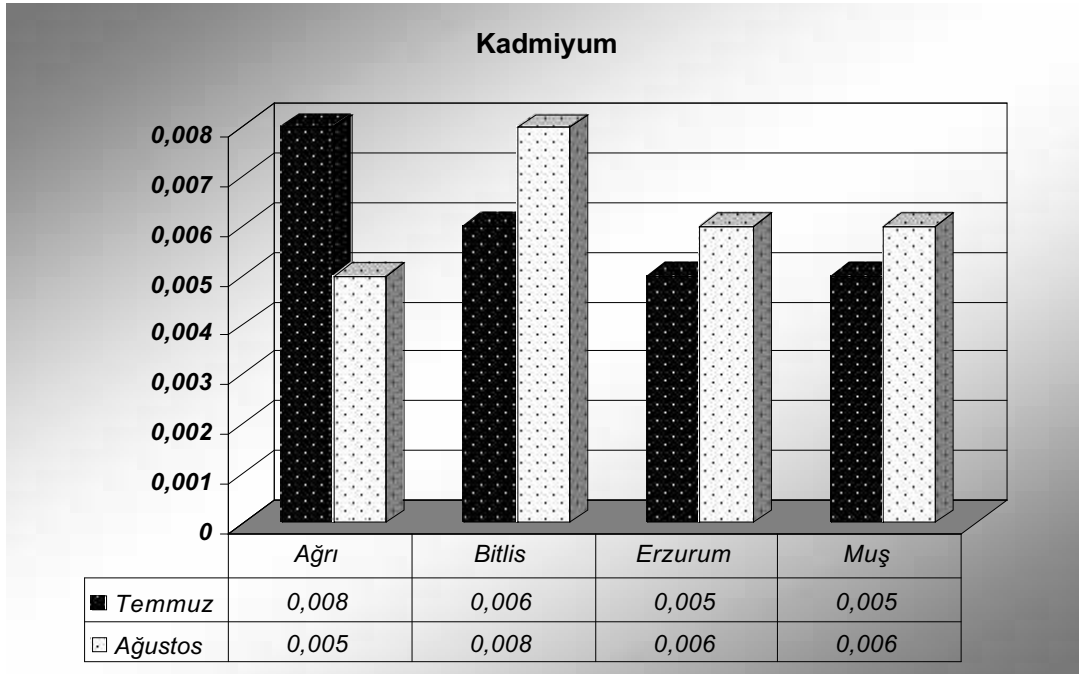
Temmuz ve ağustos aylarına ait numunelerdeki tespit edilen metallerin ortalama düzeyleri Çizelge 3.3'te verildi. Ayrıca her ay için numunelerde tespit edilen Pb, Cd, Cu, Fe, Mn ve Zn ortalama değerlerinin illere göre değişim grafiği sırasıyla Şekil 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6'da ve aylara göre ortalama metal düzeylerinin değişimi grafiksel olarak Şekil 3.7'de gösterildi.

Çizelge 3.3. Temmuz ve ağustos aylarına ait numunelerdeki tespit edilen metallerin ortalama düzeyleri (ppm).

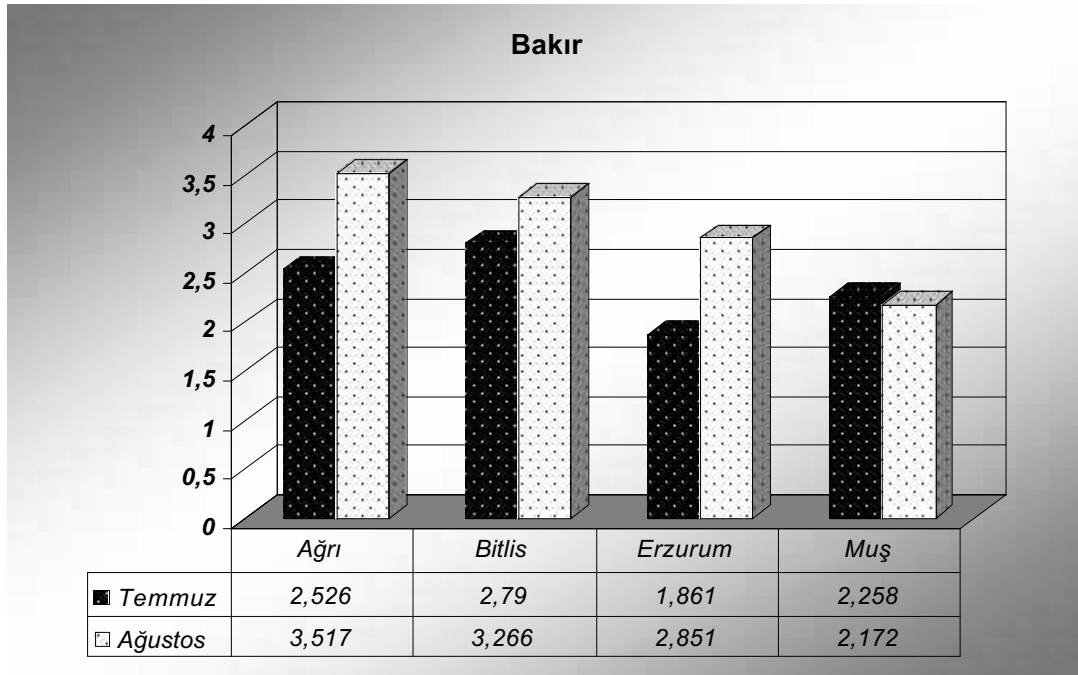
Metaller Dönem	Pb Ortalama±SD En alt-En üst	Cd Ortalama±SD En alt-En üst	Cu Ortalama±SD En alt-En üst	Fe Ortalama±SD En alt-En üst	Mn Ortalama±SD En alt-En üst	Zn Ortalama±SD En alt-En üst
Temmuz	0,131±0,095 (0,015-0,610)	0,006±0,007 (0,000-0,066)	2,352±1,089 (0,118-4,932)	8,919±4,784 (2,135-20,040)	3,114±1,093 (1,120-5,559)	3,281±1,058 1,485-6,405
Ağustos	0,131±0,064 (0,018-0,396)	0,006±0,006 (0,000-0,035)	2,936±1,241 (0,213-4,799)	10,600±6,193 (1,012-32,790)	2,065±1,321 (0,176-7,740)	4,064±2,052 1,635-9,900
Genel	0,131±0,081 (0,015-0,610)	0,006±0,007 (0,000-0,066)	2,635±1,198 (0,118-4,932)	9,799±5,615 (1,012-32,790)	2,592±1,318 (0,176-7,740)	3,705±1,708 1,485-9,900



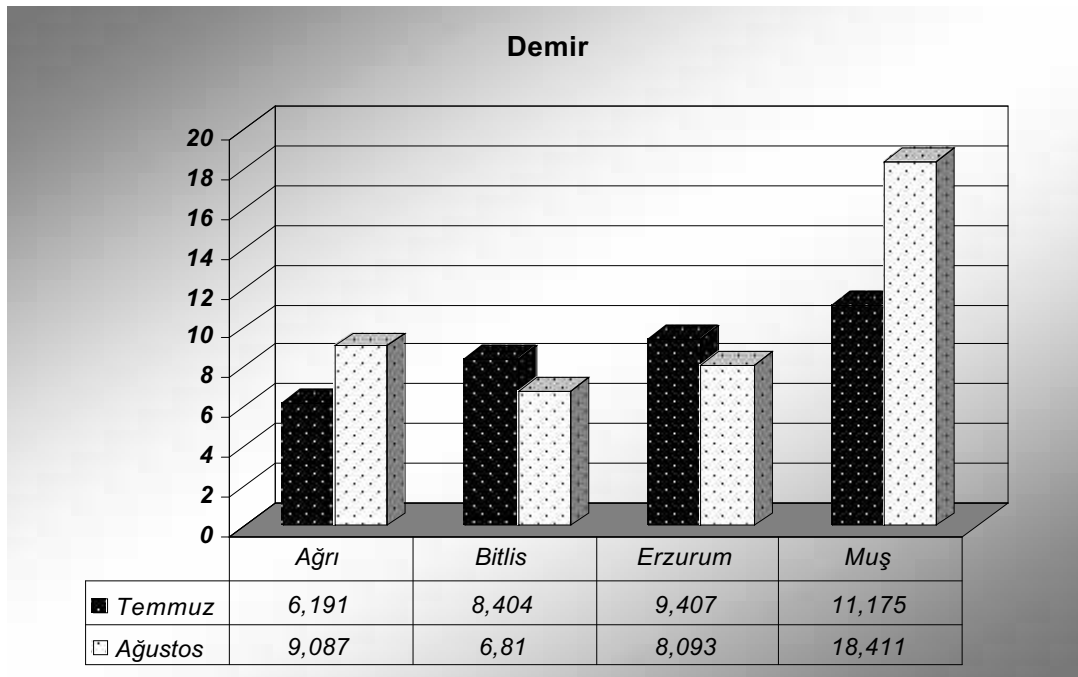
Şekil 3.1. Kurşun yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler (ppm).



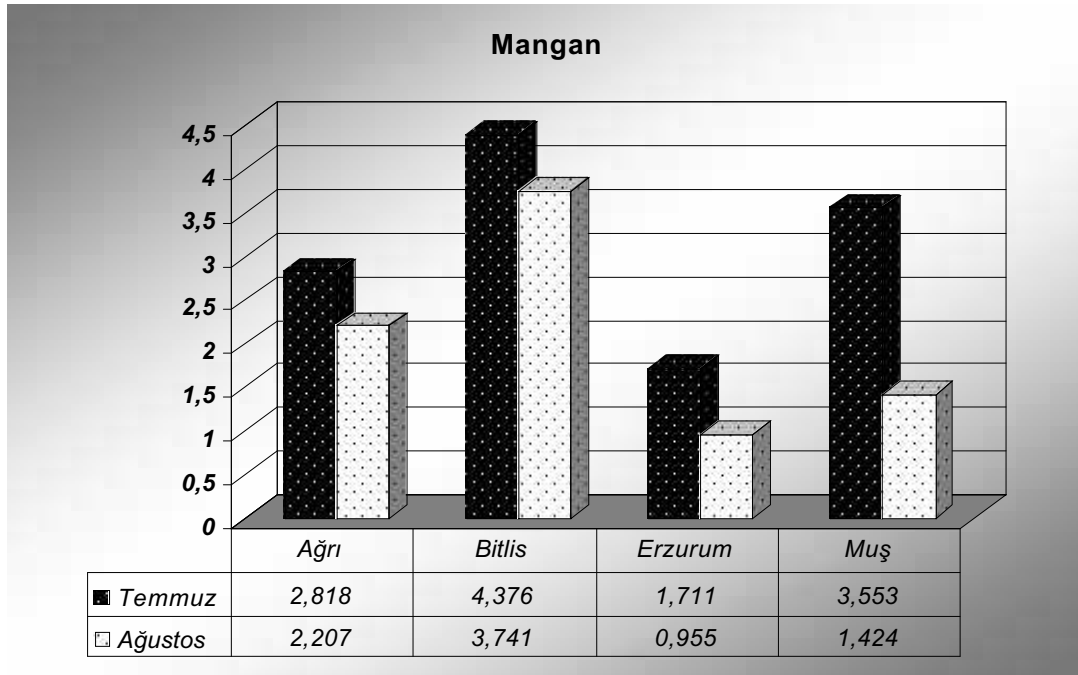
Şekil 3.2. Kadmiyum yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler (ppm).



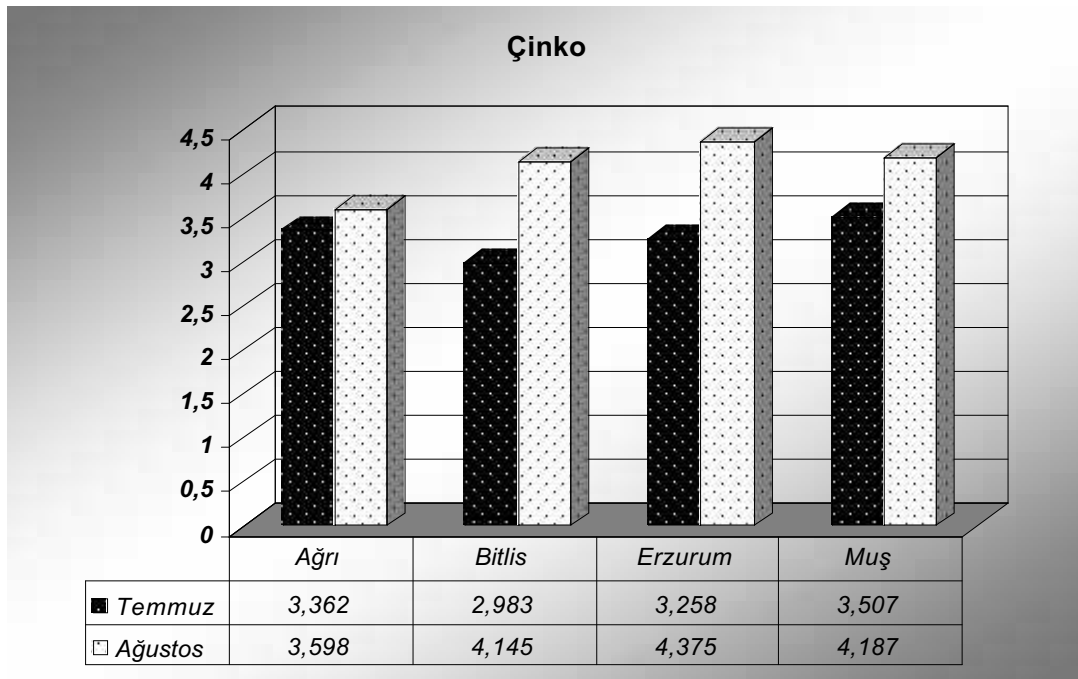
Şekil 3.3. Bakır yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler (ppm).



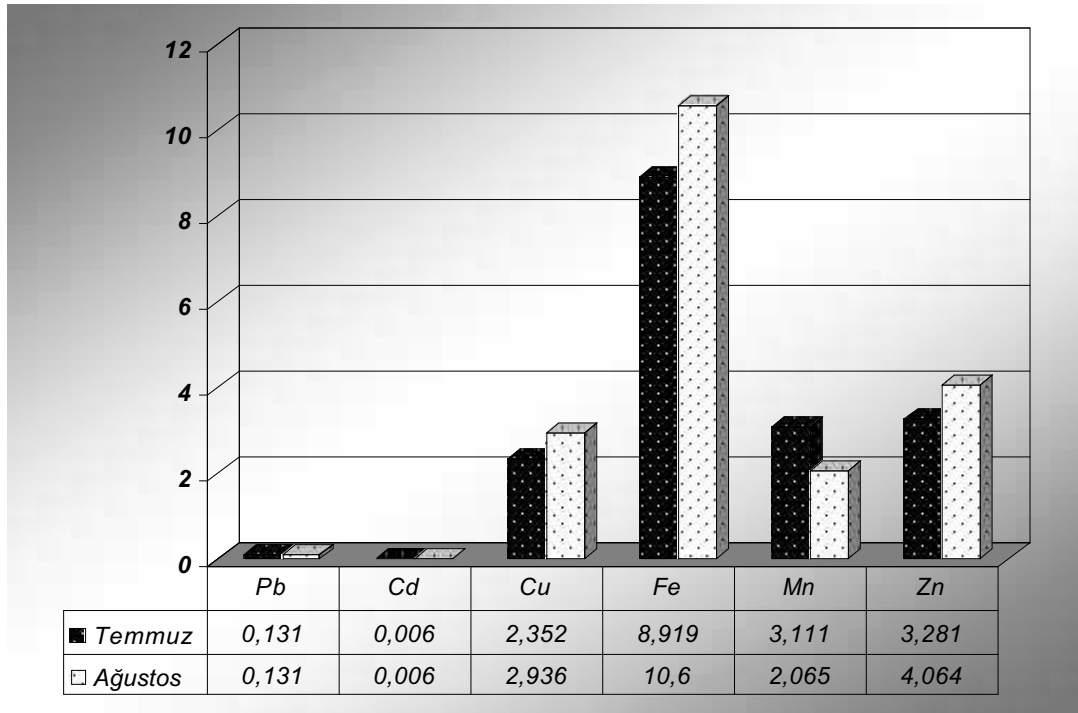
Şekil 3.4. Demir yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler (ppm).



Şekil 3.5. Mangan yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler (ppm).



Şekil 3.6. Çinko yönünden temmuz ve ağustos aylarında tespit edilen ortalama değerler (ppm).



Şekil 3.7. Aylara göre ortalama metal düzeylerinin değişim grafiği.

Analiz edilen bütün bal örneklerinde belirli seviyelerde Pb, Cd, Cu, Fe, Mn ve Zn tespit edildi; ancak Erzurum ilinden alınan bir örnek ve Muş ilinden alınan iki örnekte Cd tespit edilmedi.

4. TARTIŞMA

Hızlı nüfus artışı ve endüstriyel faaliyetlere bağlı olarak, çevre ve besinsel kirlenme önemli halk sağlığı ve tarımsal problemleri beraberinde getirmektedir. Hayvan ve insan beslenmesinde önemli olan bazı besin maddeleri, canlılara zarar verebilecek düzeylerde metal kalıntıları içerebilmektedir. Fabrika baca gazlarından ve maden ocaklarından çevreye, atmosfere, suya ve toprağa dolayısıyla insan ve hayvan besin zincirine toksik maddelerin karışımı mümkündür. Toksik element ve ağır metaller boya, otomotiv ve oyuncak sektörleri, inşaat, trafik ve metal endüstrileri ile tarımsal gübre yapımında yoğun olarak kullanılmaktadır (Vıcıl, 2005).

Bitkiler büyüme ve gelişimleri sürecinde hayvanlarda olduğu gibi çinko, demir, mangan, bakır, molibden, kobalt, nikel gibi çeşitli minerallere ihtiyaç duyarlar. Esansiyel olmakla birlikte, bazı elementlerin yüksek düzeyde alınması gerek bitkide gerekse onunla beslenen canlılarda zehirlenmelere neden olabilir. Örneğin, pestisid 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 arsenik, kadmiyum, kurşun, cıva gibi bazı ağır metalleri yapısında biriktirebilirler (Vıcıl, 2005). Bunun sonucu olarak bazı ağır metaller hayvan dokularında birikerek, ürünlere yansıyabilmektedir (Kaya ve Pirinçci, 2002).

Arılar daima çevre ile temas halindedirler ve sıklıkla kirleticilerle temas ederler. Endüstri ve trafik kaynaklı hava kirliliği sonucu oluşan ağır metaller ve diğer zararlı kirleticiler bitki nektarına ulaşır ve sonuçta arı ürünlerini etkiler. Üretim, hasat ve depolama aşamalarında uygun olmayan metal ekipmanların kullanılması da metal düzeylerini etkileyebilmektedir (Antonescu ve Mateescu, 2001).

Bu çalışmada elde edilen sonuçların Pb ve Cd yönünden AB tarafından kabul edilen sırasıyla 1 mg/kg ve 0,1 mg/kg olan maksimum kalıntı limitlerini aşmadığı görüldü. Diğer metaller yönünden herhangi bir kalıntı limiti belirlenmediği için bu yönde bir değerlendirme yapılamadı. Her iki aya ait ortalama metal düzeyleri miktar yönünden azalan sırayla Fe>Zn>Cu>Mn>Pb>Cd şeklinde tespit edildi. Temmuz ve ağustos aylarına ait ortalama metal düzeyleri yönünden bakır, mangan, demir ve çinko düzeylerinde istatistiki olarak önemli ($p<0,05$) farklılık tespit edildi; ancak kurşun 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 ağustos ayındaki metal düzeylerinin daha fazla olması beklenebilir. Bununla uyumlu olarak bakır, demir ve çinko miktarı yönünden artış tespit edildi.

Ballarda kalite değerlendirmesine yönelik veya çevresel kirliliğin belirlenmesi amacıyla ülkemizde bazı çalışmalar (Sevimli ve ark., 1992; Üren ve ark., 1998; Yılmaz ve Yavuz 1999; Tüzen, 2002; Demirezen ve Aksoy 2005; Erbilir ve Erdoğrul, 2005; Tüzen ve Soylak 2005) yapılmıştır.

Tüzen (2002) tarafından yapılan çalışmada, Tokat ilinden alınan 25 bal örneğinde çevre kirliliğinin izlenmesi amacıyla bazı metal düzeyleri belirlenmiştir. Araştırma sonucunda, analiz edilen bal örneklerinde Pb düzeyi $0,0406\pm0,00055$ ppm (0,0303-0,0580 ppm), Cd düzeyi $0,0071\pm0,0006$ ppm (0,0055-0,0098 ppm), Cu düzeyi $0,62\pm0,08$ ppm (0,25-1,30 ppm), Fe düzeyi $5,22\pm0,96$ ppm (3,45-8,94 ppm), Mn düzeyi $0,49\pm0,05$ ppm (0,32-0,70 ppm) ve Zn düzeyi $3,45\pm0,40$ ppm (1,15-4,95) 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.

Tüzen ve Soylak (2005) tarafından yapılan diğer bir çalışmada Yozgat ilinden 15 farklı yerden alınan toplam 60 bal örneğinde ağır metal düzeyi analizi yapılmıştır; Pb 0,0176-0,0321 ppm, Cd 0,0109-0,0212 ppm, Cu 0,25-1,10 ppm, Fe 1-5,2 ppm, Mn

0,18-1,21 ppm ve Zn 1,1-24,2 ppm arasında dağılım göstermiştir. Bu çalışmada ortalama metal düzeyleri $Zn > Fe > Cu > Mn > Pb > Cd$ şeklinde bulunmuştur.

Üren ve arkadaşları (1998) Türkiye'nin farklı bölgelerinde kirlenmemiş alanlardan topladıkları 74 bal örneğinde (11 çiçek balı, 63 salgı balı) element düzeylerini belirlemeye yönelik yaptıkları çalışmada çiçek ballarında ortalama Pb 55,2 ppb, Cd 4,53 ppb, Cu 0,350 ppm, Fe 4,90 ppm, Mn 0,309 ppm ve Zn 0,977 ppm seviyesinde tespit etmişlerdir. Ortalama metal düzeyleri $Fe > Zn > Cu > Mn > Pb > Cd$ şeklinde belirlenen bu çalışmada Pb, Cd, Fe ve Zn kirliliği tespit edilmemiştir.

Ülkemizin Güney Doğu Anadolu Bölgesinde farklı yerleşim yerlerinden arıcılardan alınan 30 bal örneğinde Yılmaz ve Yavuz (1999) tarafından balın kalite kontrolü amacıyla yapılan çalışmada ise ortalama Cu $1,8 \pm 1,7$ ppm, Fe $6,6 \pm 3,12$, Mn $1,0 \pm 0,7$ ve Zn $2,7 \pm 2,5$ ppm olarak tespit edilmiştir.

Erbilir ve Erdoğan (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 ppm (0,31-0,34 ppm), Cu 0,01 ppm (0,0-0,09 ppm), Fe 0,36 ppm (0,04-1,21 ppm) ve Mn 0,03 ppm (0,0-0,09 ppm) olarak tespit etmişlerdir.

Demirezen ve Aksoy (2005) Kayseri 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 ppm, Cd 0,11-0,18 ppm, Cu 0,15-0,66 ppm ve Zn 2,2-11 ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir. Bu çalışmada Erciyes Dağı ve çevresinde üretilmekte olan bal örneklerinde tespit edilen ağır metal düzeylerinin kabul edilebilir sınırlar dahilinde olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca yerleşim yerlerinden uzaklaştıkça ballarda ağır metal düzeylerinde azalma olduğunu da tespit etmişlerdir. Bu nedenle arıcılık faaliyetlerinin kirlenme tehdidinden uzak alanlarda yapılmasının daha uygun olacağı sonucuna varmışlardır.

Sevimli ve arkadaşları (1992) Bolu-Yaka, Firuzköy, Ödemiş ve Finikeden (karayolundan 2-5 km mesafede) almış oldukları bal örneklerinde toksik iz element düzeylerini belirlemeye yönelik yapmış oldukları çalışmada Fe düzeyi Bolu-Yaka'da $23,6 \pm 3$ ppm, Firuzköy'de 67 ± 5 ppm, Ödemiş'te $2,1 \pm 0,25$ ppm ve Finike'de 25 ± 3 ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar genel olarak Pb, Cu, Fe ve Mn yönünden Üren ve ark., (1998), Tüzen (2002) ve Tüzen ve Soylak (2005) tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlardan daha yüksek bulunmuştur. Cu yönünden Yılmaz ve Yavuz (1999) tarafından yapılan çalışmadaki elde edilen sonuçtan biraz yüksek, diğer çalışmalardaki sonuçlardan ise oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Cd yönünden Tüzen (2002) tarafından yapılan çalışmadaki sonuçla uyumlu, Üren ve ark., (1998) tarafından yapılan çalışmadaki sonuçtan biraz yüksek ve Demirezen ve Aksoy (2005) ve Tüzen ve Soylak (2005) tarafından yapılan çalışmalarda sonuçtan düşük, Erbilir ve Erdoğan (2005) tarafından yapılan çalışmadaki sonuçtan yaklaşık 23 kat daha düşük bulunmuştur. Demirezen ve Aksoy (2005) tarafından yapılan çalışmada elde edilen 0,11-0,18 ppm Cd değerleri normal sınırlarda olduğu bildirilmektedir; fakat bu sonuçlar AB tarafından bal için kabul edilen maksimum kalıntı limiti 0,1 ppm değerinden daha yüksektir. Aynı şekilde Erbilir ve Erdoğan (2005) tarafından yapılan çalışmada 0,32 ppm düzeyinde Cd tespit edilmiş ve bu sonucun kabul edilebilir üst düzey limitlerinden oldukça düşük düzeyde olduğu bildirilmiştir. Oysaki bu değer de yüksektir. Zn yönünden Tüzen (2002) tarafından yapılan çalışmayla uyumlu, Yılmaz ve Yavuz (1999) ve Demirezen ve Aksoy (2005) tarafından yapılan çalışmalardan biraz yüksek, Üren ve ark., (1998) tarafından yapılan çalışmadan yaklaşık 4 kat kadar yüksek, Tüzen ve Soylak (2005) tarafından yapılan çalışmadaki sonuçtan yaklaşık 2 kat kadar düşük bulunmuştur. Fe seviyesi bütün çalışmalardan daha yüksek bulunmuştur; ancak Sevimli ve ark., (1992) tarafından 4 farklı yerde yapılan çalışmada bir yerden daha yüksek bulunmakla birlikte diğer 3 yerden daha düşük 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.

Uluslararası alanda ballarda kalite değerlendirmesine yönelik veya çevresel kirliliğin belirlenmesi amacıyla yapılmış çok sayıda çalışma (Jones, 1987; Veleminsky ve ark., 1990; Vinas ve ark., 1997; Fakhimzadeh, 2000; Fakhimzadeh ve Lodenius, 2000;; Celechovska ve Vorlova, 2001; Conti ve Botre, 2001; Buldini ve ark., 2001; Przybyloeski ve Wilczynska, 2001; Rashed ve Soltan, 2004; Stanciu ve Mititelu, 2004; Bratu ve Georgescu, 2005; Fredes ve Montenegro 2006) vardır.

Tong ve ark., (1975) tarafından Amerika Birleşik Devletlerinde New York şehri anayolu kenarından, endüstriyel faaliyetlerin yapıldığı yerlerin yakınından ve çinko madeni çevresinden alınan 19 bal örneğinde 47 element düzeyini belirlemeye yönelik yapılan çalışmada Pb 0,003-0,28 ppm, Cd <0,001-0,028 ppm, Cu 0,13-3,3 ppm, Fe 0,41-40 ppm, Mn 0,18-12 ppm, Zn 0,19-5,6 ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir. Çalışma sonucunda Cu, Mn ve diğer metal (alüminyum, baryum, kalsiyum, magnezyum, molibden, nikel, paladyum ve silisyum) düzeylerinde New York anayolu yakınındaki Hudson Vadisinden alınan 3 örneğin tamamında veya bir kısmında artış tespit etmişlerdir. Aynı bölgede Cd değeri yönünden de artış tespit edilmiştir. Bazı örneklerde Zn düzeylerinde (3,9 ppm, 4,1 ppm, 5,6 ppm) artış tespit edilmiş ve bunun muhtemel nedeni galvanize metal malzeme kullanımı sonucu olabileceği bildirilmiştir. Fe ve Cu düzeyleri daha önce bildirilen değerlerle uyumlu bulunmuştur.

Merin ve ark., (1998) ballarda kalite parametrelerinden biri olan mineral düzeyleriyle ilgili olarak İsrail’de 72 bal örneğinde yapmış oldukları çalışmada Pb < 6 ppm, Cd < 0,6 ppm, Cu 0,1-0,9 ppm, Fe 2,5-2,7 ppm, Mn 0,3-0,6 ppm ve Zn 2,4-8,6 ppm olarak tespit etmişlerdir.

Fakhimzadeh ve Lodenius (2000) Finlandiya’da üretilen bal, polen ve arılarda ağır metallerle (Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn) kirlenme düzeyini belirlemek ve çevresel kirliliğin izlenmesinde biyolojik indikatör olarak bal, arı ve polen kullanımını

değerlendirmek amacıyla 12 bölgeden üç kategoride (endüstriyel alan, yerleşim yeri ve kontrol bölgesi) belirlenmiş (her kategoride 4 bölge) yerlerden alınan örneklerde yaptıkları çalışmada bal örneklerinde metal düzeyleri her kategoride oldukça düşük düzeyde bulunmuş ve metal kirliliği yönünden her üç kategoride bal ve polenlerde önemli bir farklılık tespit edilmemiştir. Bu çalışmada Pb <0,2-0,2 ppm, Cd <0,005-0,01 ppm, Cu <1,0 ppm, Fe <2-3,4 ppm, Mn <0,4-3,2 ppm ve Zn <1,0-3,9 ppm düzeylerinde tespit edilmiştir. Örneklerin çoğunda Cu, Cd ve Zn değerleri detection limitinin altında bulunmuştur.

Fredes ve Montenegro (2006) Şili’de adet bal örneğinde ağır metal ve diğer iz element düzeylerini belirlemeye yönelik yaptıkları çalışmada Pb $0,02 \pm 0,03$ ppm (0,01-0,11), Cd $0,01 \pm 0,01$ ppm (0,01-0,05 ppm), Cu $0,91 \pm 0,66$ ppm (0,09-4,32 ppm), Fe $3,13 \pm 1,44$ ppm (0,78-7,66 ppm), Mn $1,26 \pm 1,29$ ppm (0,02-6,97 ppm) düzeylerinde tespit etmişler ve Pb ve Cd düzeylerinin AB standartlarında belirtilen maksimum kalıntı limitlerinden daha düşük düzeyde olduğunu bildirmişlerdir.

Antonescu ve Mataescu (2001) tarafından yapılan çalışmada Romanya’da üretilen ballarda kalite kontrolüne ilişkin çeşitli kriterler değerlendirilmiştir. Çalışmada bal örneklerinde metal düzeyleri, organik klorlu insektisidler ve antibiyotik kalıntıları araştırılmıştır. Metal içerikleri yönüyle Pb, Cu, Cd, Zn, Fe ve As analizleri yapılmıştır. Çalışmada 265 örnek işlenmiş ve sonuçta 84 örnekte (%22.48) Pb, 74 örnekte (%27.98) Cu, 48 örnekte (%18.11) Zn ve 98 örnekte (%36.98) Fe belirli oranlarda tespit edilirken, As ve Cd belirlenemediği ifade edilmiştir. Çalışmada elde edilen pozitif sonuçlar Pb 0,10005 ppm (0,0001-0,200 ppm), Cu 0,25005 ppm (0,0001-0,500 ppm), Fe 5,00005 ppm (0,0001-10,000 ppm) ve Zn 3,105 ppm (0,010-6,200 ppm) düzeylerinde belirlenmiştir. Ağır metaller yönünden elde edilen sonuçların kabul edilen limitlerde olduğu bildirilmiştir.

Devillers ve ark., (2002) Fransa’da satışa sunulan ballarda metal düzeylerini belirlemek için yaptıkları çalışmada 86 adet bal örneğinde Pb 0,793 ppm (0,28-1,08 ppm), Cd 0,152 ppm (0,08-0,25 ppm), Cu 0,305 ppm (0,06-1,71 ppm), Fe 11,03

ppm (0,56-86,76), Mn 3,685 ppm (0,11-42,81 ppm) ve Zn 1,343 ppm (0,17-6,42 ppm) düzeylerinde tespit edilmiştir.

Rashed ve Soltan (2004) Mısır'da 30 bitki kaynaklı (susam, turunçgil, yonca) bal ile 10 adet arılara molas solüsyonu verilerek üretilmiş balda metal düzeylerini belirlemeye yönelik yapmış oldukları çalışmada doğal ballarda Pb 4,2-6,3 ppm, Cd 0,01-0,5, Cu 1-1,75, Fe 58-202 ppm, Mn 0,50-1,70 ppm, Zn 5-9,3 ppm düzeylerinde, arılara suni gıda yedirilerek üretilen ballarda Pb 9,3 ppm, Cd 0,5 ppm, Cu 1 ppm, Fe 3690 ppm, Mn 5,7 ppm ve Zn 7 ppm düzeyinde tespit etmişlerdir.

Atrouse ve ark., (2004) Ürdün'de 8 bal örneğinde kimyasal-fiziksel özellikler ile iz element ve ağır metal içeriğini belirlemek için yapmış oldukları çalışmada Pb 0,853-1,234 ppm, Cd 0,003-5,785 ppm, Cu 7,376-34,56 ppm, Mn 18,55-52,53 ppm ve Zn 8,002-13,55 ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir. Pb düzeyleri Ghore, Salt ve Karak bölgelerinde düşüktür önemliye doğru farklılık göstermiş, Cd düzeyi Batı Amman bölgesinden alınan bir örnekte önemli düzeyde yüksek (5,785 ppm) bulunmuştur.

Buldini ve ark., (2001) Hindistan (Punjab, U.P., Ashok, Kashmir) ve İtalya'nın (Lizzano, Bologna, Varese) farklı şehirlerinden aldıkları 10'ar adet toplamda 70 bal örneğinde yapmış oldukları çalışmada genel olarak Hindistan ballarında metal düzeyleri İtalya ballarına göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan çalışmada Pb ortalama değerleri $0,050 < \text{ppm}$ ile $0,920 \pm 0,025 \text{ ppm}$ arasında, Cd ortalama değerleri $0,050 < \text{ppm}$ ile $0,550 \pm 0,010 \text{ ppm}$ arasında, Cu ortalama değerleri $0,050 < \text{ppm}$ ile $2,750 \pm 0,050 \text{ ppm}$ arasında, Fe ortalama değeri $0,650 \pm 0,010 \text{ ppm}$ ile $28,350 \pm 0,500 \text{ ppm}$ arasında, Zn ortalama değerleri $1,080 \pm 0,012 \text{ ppm}$ ile $11,100 \pm 0,100 \text{ ppm}$ arasında tespit edilmiştir.

Veleminsky ve ark., (1990) arı ve ürünlerinin çevresel metal kirlenmesinin izlenmesinde kullanımını belirlemek amacıyla Çek Cumhuriyeti'nde Merkez (Pribram, endüstriyel bölge) ve Güney Bohemia'dan (Pacov, Trebon) almış oldukları arı, bal, polen, balmumu ve propolis örneklerinde Pb, Cd, Cu ve Zn düzeylerini belirlemeye yönelik yapmış oldukları çalışmada bal yönünden Pribram ve Pacov için

sırasıyla Pb yönünden 0,44 ppm, <0,04 ppm, Cd yönünden 0,05 ppm, 0,004 ppm, Cu yönünden 0,93 ppm, 0,01 ppm ve Zn yönünden 4,53 ppm, 0,63 ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir.

Celechovska ve Varlova (2001) Çekoslovakya’da piyasadan alınan 30 bal örneğinde balın fiziksel karakterlerini ve bazı metal düzeylerini belirlemeye yönelik yaptıkları çalışmada Pb 0,0184-1,0003 ppm, Cd 0,5-77,4 ppb, Cu 0,057-1,55 ppm ve Zn 0,190-22,9 ppm düzeylerinde tespit etmişler, bulunan bu değerlerin Çekoslovakya’da belirlenen maksimum kalıntı limitlerinden (Pb için 8 ppm, Cd için 0,5 ppm ve Cu, Zn için 80 ppm) düşük olduğu bildirmişlerdir.

Vinas ve ark., (1997) İspanyada 36 bal örneğinde yapmış oldukları çalışmada Pb 0,03-0,27 ppm, Cd 1,2-5,4 ppb, Cu 0,16-0,25 ppm, Zn 1,28-2,52 ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir.

Przybylowski ve Wilczynska (2001) Polanyanın Pomeranian bölgesinden arıcılardan aldıkları 15 bal (13 adedi nektar, 2 adedi salgı kaynaklı) örneğinde kalite parametrelerini belirlemeye yönelik yapmış oldukları çalışmada Pb 0,048 ppm (0,025-0,071 ppm), Cd 0,015 ppm (0,008-0,027 ppm) ve Zn 7,76 ppm (4,17-22,3 ppm) düzeylerinde tespit etmişlerdir.

Bratu ve Georgescu (2005) Romanya’da Copşa Mica (Sibiu bölgesi)’dan muhtemel kirli alanlardan alınan bal örneklerindeki ağır metal düzeyleri ile kirlenmemiş alanlardan alınan örneklerdeki ağır metal düzeyleri arasındaki farklılığı belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada kirliliğin olmadığı alanlardan alınan bal örneklerinde Pb 0,03-0,18 ppm, Cd 0,008-0,027 ppm ve Zn 0,2-3,3 ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir. Kirlilik kaynağından 8-25 km uzaklıktaki alanlardan alınan bal örneklerinde Cd 0,015-0,12 ppm ve Zn 1,8-7,5 ppm düzeylerinde tespit edilmiştir.

Conti ve Botre (2001) İtalyanın Roma şehrinde 5 farklı bölgeden 3 aylık zaman diliminde (2 şer hafta arayla) almış oldukları 24’er bal örneğinde ağır metallerle

kirlenme düzeyini belirlemek için yaptıkları çalışmada Pb 3,3-45 ppb, Cd <2-63,0 ppb düzeylerinde tespit etmişlerdir.

Latorre ve ark., (1999) İspanya Galiciada arıcılardan aldıkları 22 bal örneğinde yaptıkları çalışmada Cu $0,89 \pm 0,73$ ppm, Fe $3,7 \pm 1,7$ ppm, Mn $5,2 \pm 3,1$ ppm ve Zn $2,0 \pm 1,3$ ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir.

Conti (2000) İtalyanın merkezinde Lazio bölgesinden alınan 84 bitkisel orijinli bal örneğinde kalite parameterlerini ve mineral içeriğini belirlemek için yaptığı çalışmada Cu $0,31 \pm 0,05$, Fe $4,51 \pm 0,39$, Mn $3,00 \pm 0,36$ ve Zn $3,14 \pm 0,32$ ppm düzeylerinde tespit etmiştir.

Adebiyi ve ark., (2004) Nijeryanın Güneydoğu ve Güneybatısında 5 farklı yerden alınan bal örneklerinde fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlemek için yaptıkları çalışmada metaller yönünden Cu 21 ppm (10-35 ppm), Fe 220,6 ppm (136-407 ppm), Mn 3 ppm (0-5 ppm) ve Zn 63,4 ppm (31-106 ppm) düzeylerinde tespit etmişlerdir.

Rodriguez-Otero ve ark., (1994) İspanyanın kuzeybatısındaki Galicia bölgesinden alınan 91 bal örneğinde yaptığı çalışmada Cu $1,11 \pm 0,393$ ppm, Fe $5,12 \pm 3,620$ ppm, Mn $4,02 \pm 2,514$ ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir.

Rodriguez-Otero ve ark., (1992) İspanyanın kuzeybatısındaki Santiago de compostela şehrinden aldıkları 21 ticari bal örneğinde yaptığı çalışmada Cu $0,62 \pm 0,35$ ppm, Fe $5,3 \pm 2,8$ ppm ve Mn $1,92 \pm 1,06$ ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir.

Nanda ve ark., (2003) Kuzey Hindistanda arıcılardan alınan farklı bitkisel kaynaklı ballar ve piyasadan alınan ballarda bitkisel orijinin balın fiziko-kimyasal özelliklerine ve mineral içeriğine etkisini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada bütün bal çeşitlerinde mineral düzeyleri istatistiksel yönden farklı bulunmuştur. Çalışmada bal çeşitlerine göre Cu ortama değerleri 1,74-2,9 ppm, Fe ortalama

değerleri 8,86-13,25 ppm ve Zn ortalama değerleri 2,55-16,77 ppm düzeylerinde dağılım göstermiştir.

Iskander (1996) Amerika Birleşik Devletleri Texas Eyaleti Hobson şehrinden alınan 24 bal örneğinde yaptığı çalışmada Fe 6,5-7,3 ppm ve Zn 1,9-3,2 ppm düzeylerinde tespit etmiştir.

Matei ve ark., (2004) Romanyada bal örneklerinde vitamin C ve bazı esansiyel iz element düzeylerinin belirlemek için yapmış oldukları çalışmada Fe 2,04-2,91 ppm, Mn 1,75-2,23 ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir.

Iskander (1995) Amerika Birleşik Devletlerinde Texas Eyaleti Austin şehrinden alınan 4 farklı ticari bal örneklerinde, 24 farklı element analizinde Fe 14,7 ppm (<4-15,9 ppm) ve Zn 3,80 (3,36-4,61 ppm) düzeylerinde tespit etmiştir.

Bu çalışmada Pb, Cd, Cu, Fe, Mn ve Zn düzeyleri yönünden elde edilen sonuçlar Tong ve ark. (1975), Merin ve ark. (1998), Fakhimzadeh ve Lodenius (2000), Antonescu ve Mataescu (2001) ve Fredes ve Montenegro (2006) tarafından belirlenen sonuçlardan daha yüksek bulunmuştur. Pb düzeyleri yönünden Veleminsky ve ark., (1990), Vinas ve ark., (1997), Conti ve Botre (2001), Przybylowski ve Wilczynska (2001) ve Bratu ve Georgescu (2005) tarafından elde edilen sonuçlardan daha yüksek, Celechovska ve Varlova (2001) tarafından elde edilen sonuçlardan daha düşük, Atrouse ve ark., (2004) ve Rashed ve Soltan (2004) tarafından elde edilen sonuçtan oldukça düşük bulunmuştur. Cd düzeyleri yönünden Celechovska ve Varlova (2001), Przybylowski ve Wilczynska (2001), Devillers ve ark., (2002), Atrouse ve ark., (2004), Rashed ve Soltan (2004) ve Bratu ve Georgescu (2005) tarafından belirlenen sonuçlardan daha düşük, diğer araştırmacılar tarafından belirlenen sonuçlardan daha yüksek bulunmuştur. Cu düzeyinde genellikle belirgin bir artış görülmektedir. Buldini ve ark., (2001) tarafından Hindistan'ın Ashok Şehrinden alınan bal örneklerinde yapılan analiz sonucu ve Nanda ve ark., (2003) tarafından bulunan değerle uyumlu, Adebii ve ark., (2004) ve Atrouse ve ark., (2004) tarafından bulunan değerden oldukça düşük düzeyde tespit edilmiştir. Fe

yönünden Devillers ve ark., (2002) ve Nanda ve ark., (2003) tarafından elde edilen sonuçla uyumlu, Adebıy ve ark., (2004) ve Rashed ve Soltan (2004) tarafından bulunan değerklerden düşük, diğer araştırıcılar tarafından bulunan değerklerden yüksek bulunmuştur. Mn yönünden Conti (2000) ve Adebıy ve ark., (2004) tarafından elde edilen sonuçla uyumlu, Latorre ve ark., (1999), Devillers ve ark., (2002) ve Atrouse ve ark., (2004) tarafından elde edilen sonuçlardan düşük diğer araştırıcılar tarafından elde edilen sonuçlardan yüksek bulunmuştur. Zn yönünden Iskander (1995) ve Conti (2000) tarafından belirlenen sonuçlara uyumlu, Przybylowski ve Wilczynska (2001), Nanda ve ark., (2003), Adebıy ve ark., (2004), Atrouse ve ark., (2004) ve Rashed ve Soltan (2004) tarafından belirlenen değerklerden düşük, diğer araştırıcılara tarafından belirlenen değerklerden yüksek bulunmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, bazı uluslar arası limitlerle karşılaştırıldığında özellikle Pb ve Cd yönünden belirlenen maksimum kalıntı limitlerinin altında kaldığı belirlenmiştir. Örneklerin Pb ve Cd ile kirlenmiş olduğu belirlendi. Ancak, bu kirliliğin insan sağlığı açısından tehdit edici seviyede olmadığı anlaşıldı. Cu, Fe, Mn, Zn yönünden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ise bu metallerin de insan sağlığı yönünden risk oluşturacak düzeyde olmadığı tespit edildi.

Çalışmada kullanılan ballar çoğunlukla anayol kenarlarında konaklayan arıcılardan alındı; Pb ve Cd kirliliğinin 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.

Son yıllarda ülkemizde üretilen ballarda Ulusal Kalıntı İzleme Planı kapsamında yapılan incelemelerde antibiyotik, ağır metal ve naftalin kalıntıları tespit edilmiş olup, bu durum bal ihracatımızı olumsuz yönde etkilemekte ve ülkemizi uluslar arası alanda güç durumda bırakmaktadır. Bunun nedeni arıcılarımızı bilinçlendirmeye yönelik çalışmaların yetersiz kalması sonucudur.

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

ÖZET

Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki Bazı İllerden Toplanan Bal Örneklerinde Metal Düzeylerinin Belirlenmesi

Yapılan çalışmada Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki bazı illerden (Muş, Ağrı, Bitlis ve Erzurum) 2004 Temmuz-Ağustos aylarında her ay 25'er adet olacak şekilde, bölgede gezginci arıcılık yapan bal üreticilerinden temin edilen 200 adet süzme çiçek balı numunesinde metal (Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn) düzeyleri araştırıldı. Örneklerin çoğunluğu yol kenarlarına 50 m ile 2 km mesafede konaklayan arıcılardan sağlandı.

Pb ve Cd analizleri Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre ve Zeeman zemin düzeltici sistem ile; Fe, Cu, Mn ve Zn analizleri ise Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazı ile döteryum zemin düzeltici sistem kullanılarak yapıldı.

Analizler sonucunda Temmuz-Ağustos aylarında alınan bütün bal örneklerinde Pb, Cd, Cu, Fe, Mn ve Zn tespit edildi; ancak Erzurum ilinden alınan bir örnek ve Muş ilinden alınan iki örnekte Cd tespit edilmedi. Her iki aya ait ortalama değerler karşılaştırıldığında Pb ve Cd yönünden istatistiksel bir fark tespit edilmedi. Ağustos ayına ait numunelerde temmuz ayına göre Cu, Fe ve çinko düzeylerinde artış tespit edildi. Mn düzeyinde ise azalma görüldü. Analiz edilen bal örneklerinde Pb $0,131 \pm 0,081$ ppm, Cd $0,006 \pm 0,007$ ppm, Cu $2,635 \pm 1,198$ ppm, Fe $9,799 \pm 5,615$ ppm, Mn $2,592 \pm 1,318$ ppm ve Zn $3,705 \pm 1,708$ ppm düzeyinde tespit edildi.

Bu çalışma sonucunda belirlenen Pb ve Cd düzeylerinin Avrupa Birliği tarafından kabul edilen maksimum kalıntı limitlerini aşmadığı, diğer metal düzeylerinin ise kabul edilebilir düzeylerde olduğu görüldü. Metaller yönünden balların iyi kalitede olduğu tespit edildi.

Elde edilen sonuçlara göre arıcılık faaliyetlerinin anayol trafiğinden veya diğer kirlletici kaynaklardan uzak mesafelerde yapılması uygun olacaktır.

Anahtar Sözcükler: Atomik absorpsiyon spektrometre, bal, kirlilik, metal, Türkiye

SUMMARY

Determination of the Metal Contents in Honey Samples, Collected from Some of the Cities of East-Anatolian Region in Turkey

In this study the concentrations of metals (Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn) in 200 different honey samples collected from some of the cities of East-Anatolian Region in Turkey (Muş, Ağrı, Bitlis and Erzurum) in July and August in 2004 (25 samples per month) were examined. Most of the samples were obtained from the apiaries located at a distance of 50m-2000m to the roads.

Graphite furnace atomic absorption spectrometer equipped with Zeeman background corrector was applied for the determination of Pb and Cd; Cu, Fe, Mn and Zn were determined by flame atomic absorption spectrometer and a deuterium background corrector.

Although Pb, Cd, Cu, Fe, Mn and Zn were found in all of the samples, no Cd were found in one sample from Erzurum and in two samples from Muş. The content of Pb and Cd did not differ significantly in the mean values of July and August. There was an increase in the Cu, Fe and Zn contents in August and a decrease in the Mn content according to July. The contents of metals in honey samples were found to be in the range of $0,131 \pm 0,081$ ppm, $0,006 \pm 0,007$ ppm, $2,635 \pm 1,198$ ppm, $9,799 \pm 5,615$ ppm, $2,592 \pm 1,318$ ppm, $3,705 \pm 1,708$ ppm for Pb, Cd, Cu, Fe, Mn and Zn, respectively.

According to our data the levels of Pb and Cd were found well below the maximum residue limits 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: Atomic absorption spectrometer, honey, metal, pollution, Turkey

KAYNAKLAR

- ADEBIYI, F.M., AKPAN, I., OBIAJUNWA, E.I., OLANIYI, H.B. (2004). Chemical/physical characterization of Nigerian honey. *Pakistan J. Nutr.*, **3(5)**: 278-281.
- AL-QUASSEMI, ROBINSON, R.K. (2003). Some special nutritional properties of honey-a brief review. *Nutr. Food Sci.*, **33(6)**: 254-260.
- ANON. (1990). Bal standartı TS 3036. TSE, Ankara.
- ANON. (1994). Codex Alimentarius. Codex Standarts for Sugars (Honey), 2nd Edition, FAO,WHO, Vol.**11**: 21-24.
- ANON. (2001). Council Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 Relating to Honey. The Council of European Union.
- ANON. (2003). Monitoring of chemical residues in honey. Erişim : [http://agspsrv34.agric.wa.gov.au/programs/app/bees/Honey_residue.htm]. Erişim Tarihi: 01.05.2007.
- ANON. (2004a). Arıcılık. Erişim: [<http://www.aricilik.gen.tr/urunler/bal.html>]. Erişim Tarihi: 01.03.2007.
- ANON. (2004b). Arı ürünleri (bal, polen, arı sütü, propolis, balmumu, arı zehiri) ile iyileştirme. Erişim: [<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~aozkok/calismalar.html>]. Erişim Tarihi: 01.03.2007.
- ANON. (2004c). Arı ürünleri. Erişim: [<http://www.aricilik.gov.tr/sayfa/urunler/urunler.htm>]. Erişim Tarihi: 01.03.2007.
- ANON. (2005). Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği. Resmi Gazete, 17 Aralık 2005, 26026.
- ANON. (2007). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Ruhsatsız İlaç Kullanımı ve Yasaklanmış Maddeler Genelgesi. 23.02.2007, Genelge No: 2007-18.
- ANTONESCU. C., MATEESCU C. (2001). Environmental pollution and its effects on honey quality. *Roum. Biotechnol. Lett.*, **6(5)**: 371-379.
- ATROUSE, O.M., ORAN, S.A., AL-ABBADI, S.Y. (2004). Cehemical analysis and identification of pollen grains from different Jordanian honey samples. *Int. J. Food Sci. Tech.*, **39**: 413-417.
- BOGDANOV, S. (2006). Contaminants of bee products. *Apidologie*, **37**: 1-18.

- BOGDANOV, S., IMDORF A., CHARRIERE J.D., FLURI, P., KILCHENMANN V. (2002). The contaminants of the bee colony. Erişim: [http://www.apis.admin.ch/en/bienen-produkte/docs/rueckstaende/kontamination_e.pdf]. Erişim Tarihi: 01.05.2007.
- BOGDANOV, S., RUOFF, K., ODDO, L.P. (2004). Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: a review. *Apidologie*, **35**: 4-17.
- BRATU, L., GEORGESCU, C. (2005). Chemical contamination of bee honey- identifying sensor of the environment pollution. *J. Cent. Eur. Agric.*, **6(1)**: 467-470.
- BROMENSHENK J.J., HENDERSON, C.B., SECCOMB, R.A., RICE, S.D., ETTER, R.T., BENDER, S.F.A., RODACY, P.J., SHAW, J.A., SELDOMRIDGE, N.L., SPANGLER, L.H., WILSON, J.J. (2004). Can honey bees assist in landmine detection? Erişim: [<http://www.scienceinafrica.co.za/2004/january/beeslandmines.htm>]. Erişim Tarihi: 01.05.2007.
- BROMENSHENK, J.J., HENDERSON, C.B., SMİTH G.C. (2003). Biological Systems (paper 2). In: Alternatives for Landmine Detection, RAND Corporation, p.: 273-283.
- BULDINI, P.L., CAVALLI, S., MEVOLI, A., SHARMA, J.L. (2001). Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy and transition metals in honey. *Food Chem.*, **73**: 487-495.
- CAROLI, S., FORTE, G., IAMICELLI, A.L., GALOPPI, B. (1999). Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques. *Talanta*, **50**: 327-336.
- CELECHOVSKA, O., VORLOVA, L. (2001). Group of honey-physicochemical properties and heavy metals. *Acta Vet. Brno*, **70**: 91-95.
- CELLI, G., MACCAGNANI, B. (2003). Honey bees as bioindicators of environmental pollution. *Bull. Insectol.*, **56(1)**: 137-139.
- CONTI, M.E. (2000). Lazio region (central Italy) honeys: a survey of mineral content and typical quality parameters. *Food Chem.*, **11**: 459-463.
- CONTI, M.E., BOTRE, F. (2001). Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination. *Environ. Monit. Assess.*, **69**: 267-282.
- ÇELİKER, S.A. (2002). Arıcılık. *T.E.A.E-Bakış*, **1(9)**: 1-4.
- DEMİREZEN, 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.

- DEVILLERS, J., DORE, J.C., MARENCO, M., POIRIER-DUCHENE, F., GALAND, N., VIEL, C. (2002). Chemometrical analysis of 18 metallic and nonmetallic elements found in honeys sold in France. *J. Agric. Food Chem.*, **50**: 5998-6007.
- DOĞAROĞLU, M. (2003). Türkiye arıcılığında verimliliği etkileyen önemli sorunlar ve çözüm yolları. II. Marmara Arıcılık Kongresi, 28-30 Nisan 2003, Yalova.
- ERBİLİR, F., ERDOĞRUL, Ö. (2005) Determination of heavy metals in honey in Kahramanmaraş city, Turkey. *Environ. Monit. Asses.*, **109**: 181-187.
- FAKHIMZADEH, K. (2000) Honey, polen and bees as indicator of metal pollution. *Acta Univ. Carolinae-Environmentalica*, **14**:13-20.
- FAKHIMZADEH, K., LODENIUS, M. (2000) Heavy metals in Finnish honey, polen and honey bees. *Apiacta*, **35 (2)**: 85-95.
- FIRATLI, Ç., GENÇ, F., KARACAOĞLU, M., GENÇER H.V. (2000) Türkiye arıcılığının karşılaştırılmalı analizi sorunlar-öneriler. Türkiye Ziraat Mühendisliği V.Teknik Kongresi, Kongre Kitabı, s.: 811-826.
- FREDES, C., MONTENEGRO G. (2006) Heavy metals and other trace elements contents in Chilean honey. *Cien. Inv. Agr.*, **33(1)**: 50-58.
- GÖSTERİT A., GÜREL, F. (2004) Türkiye arıcılığının yapısı ve sürdürülebilir arıcılık olanakları. 4. Ulusal Zootečni Bilim Kongresi, 01-03 Eylül, Isparta, Kongre Kitabı, s.: 24-27.
- GÜNEŞ, Ü.Y. (2004). Balın yara bakımındaki etkinliği. *C.Ü. Hemşirelik Yüksek Okulu Dergisi*, **9(2)**: 35-39.
- GÜREL F., GÖSTERİT A. (2004). Arıcılığın etik açıdan değerlendirilmesi. 4. Ulusal Zootečni Bilim Kongresi, 01-03 Eylül, Isparta, Kongre Kitabı, s.: 228-233.
- HAJAR R. (2002) Honey at medicine. *Heart Views*. **3(4)**: 180-188.
- ISKANDER, F.Y. (1995). Trace and minor elements in four commercial honey brands. *J. Radional. Nucl. Chem. Letters*, **201(5)**: 401-408.
- ISKANDER, F.Y. (1996). Assessment of trace elements in honey produced on uranium mining reclaimed land. *Sci. Total Environ.*, **192**: 119-122.
- İNCİ, A. (2001). Balın niteliği, üretimi, hasadı ve depolanması. *Teknik Arıcılık*, **72**: 11-16.
- JONES, K.C. (1987). Honey as an indicator of heavy metal contamination. *Water, Air, and Soil Pollution*, **33**: 179-189.

- KALNINS, M.A., DETROY, B.F. (1984). Effect of wood preservative treatment of beehives on honey bees and hive products. *J. Agric. Food Chem.*, **32**: 1176-1180.
- KAYA, S., PİRİNÇCİ, İ. (2002). Çevre Toksikolojisi. *Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji*. Ed.: S. Kaya, İ. Pirinçci, A. Bilgili. 2. Baskı, Medisan Yayınevi, Ankara, s.: 731-764.
- KÖSE, G. (1986). Balın bileşimi ve özelliği. *Teknik Arıcılık*, Sayı, 7 18-20.
- KRELL, R. (1996). Value-Added Products from Beekeeping. FAO Agricultural Services Bulletin No. 124. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- LANGMAN, M. (2003). Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Food Standards Agency, UK.
- LATORRE, M.J., PENA, R., PITA, C., BOTANA, A., GARCIA, S., HERRERO C. (1999). Chemometric classification of honeys according to their type. II. Metal content data. *Food Chem.*, **66**: 263-268
- MATEI, N., BIRGHILA, S., DOBRINAS, S., CAPOTA, P. (2004). Determination of C Vitamin and some essential trace elements (Ni, Mn, Fe, Cr) in bee products. *Acta Chim. Slov.*, **51**: 169-175.
- MERIN, U., BERNSTEIN, S., ROSENTHAL, I. (1998) A parameter for quality of honey. *Food Chem.*, **63**(2): 241-242.
- MIZRAHI, A., LENSKEY, Y. (1996). Bee Products. In: Chemical Composition and Application. Bee Products, Plenum Pres, New York USA. p.: 15-26.
- NANDA, V., SARKAR, B.C., SHARMA, H.K., BAWA, A.S. (2003). Physico-chemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. *J. Food Compos. Anal.*, **16**: 613-619.
- ÖZTÜRK, A.İ. (2001). Arıcılık. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Teşkilatlanma ve Destekleme Genel Müdürlüğü Çiftçi Eğitimi ve Yayın Serisi Yayın No: 33, Ankara.
- PORRINI, C., SABATINI, A.G., GROTTI, S., GHINI, S., MEDRZYCKI, P., GRILLENZONI, F., BORTOLOTTI, L., GATTAVECCHIA, E., CELLI, G. (2003). Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination. *Apiacta*, **38**: 63-70.
- PRZYBYLOESKI, P., WILCZYNSKA, A. (2001). Honey as an environmental marker. *Food Chem.*, **74**: 289-291.
- RASHED, M.N., SOLTAN, M.E. (2004). Major and trace elements in different types of Egyptian mono-floral and non-floral bee honeys. *J. Food Compos. Anal.*, **17**: 725-735.

- RODRIGUEZ-OTERO, J.L., PASEIRO, P., SIMAL, J., TERRADILLOS, L., CEPEDA, A. (1992). Determination of Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, and total cationic milliequivalents in Spanish commercial honeys. *J. Apicult. Res.*, **32(2)**: 65-69.
- RODRIGUEZ-OTERO, J.L., PASEIRO, P., SIMAL, J., CEPEDA, A. (1994). Mineral content of the honeys produced in Galicia (North-west Spain). *Food Chem.*, **49**: 169-171.
- SANER, G., ENGİNDENİZ, S., TOLON, B., CUKUR, F. (2004). The economic analysis of beekeeping enterprise in sustainable development: A case study of Turkey. *Apiacta*, **38**: 342-351
- SEVİMLİ, H., BAYÜLGEN, N., VARINLIOĞLU, A. (1992). Determination of trace elements in honey by INAA in Turkey. *J. Radional. Nucl. Chem. Letters*, **165(5)**: 319-325.
- SÖNMEZ, B. (2004). Balın insan sağlığındaki yeri ve önemi. *Uludağ Arıcılık Derg.*, Ağustos 127-130.
- STAHR, M.M.(1977). Analytical toxicology methods manuel. Iowa State Univ.Press, Ames, Iowa, p.: 47-48.
- STANCIU, G., MITITELU, M. (2004) Study of some heavy metals from propolis and honey. Adnan Menderes Univercity, 4th AACD Congress, 29 Sept-3 Oct. 2004, Kuşadası-Aydın, TURKEY, Proceedings Book 298, p.: 572-574.
- ŞAHİNLER, N., GÜL, A. (2004). Yayla ve ayçiçeği ballarının kimyasal analizi. 4. Ulusal Zootečni Bilim Kongresi Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootečni Bölümü. 01-03 Eylül 2004, Isparta.
- TEZCAN, S., ÖNDER, F. (1988). Çevre kirliliği araştırmalarında bal arılarının biyoindikatör olarak rolü ve önemi. *Teknik Arıcılık*, **19**: 14-15.
- 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.
- TÜZEN M. (2002) Determination of some metals in honey samples for monitoring environmental pollution. *Fresenius Environ. Bull.*, **11(7)**: 366-370.
- 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.
- ÜREN, 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.
- VELEMINSKY, M., LAZNICKA, P., STARY, P. (1990). Honeybees (*Apis mellifera*) as environmental monitors of heavy metals in Czechoslovakia. *Acta Entomol. Bohemoslov.*, **87**: 37-44.

- 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.
- VINAS, P., LOPEZ-GARCIA, I., LANZON, M., HERNANDEZ-CORDOBA, M. (1997). Direct determination of Lead, Cadmium, Zinc, and Copper in honey by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry using hydrogen peroxide as a matrix modifier. *J. Agric. Food Chem.*, **45**: 3952-3956.
- WHITE J.W. (1974). Beekeeping: Honey and Honey Products. In: Encyclopedia of Food Technology. Westport, Conn. AVI Publishing. p.:103-108.
- WHITE J.W. (1985). Contaminants in honey: What they mean to marketing. American Beekeeping Federation annual meeting, Tampa, 1985.
- WHITE, J.W., DONER, L.W. (1980). Honey Composition and Properties. Beekeeping in the United States Agriculture Handbook Number 335.
- WHITE J.W, REITHOF ML, SUBERS MH, KUSHNIR I. (1962). Composition of American Honeys. US Dept. Agr. Tech. Bull. 1962; **1261**: 1-124.
- YILMAZ, H., YAVUZ, Ö. (1999). Content of some trace metals in honey from South-eastern Anatolia. *Food Chem.*, **65**: 475-476.

ÖZGEÇMİŞ

I- Bireysel Bilgiler

Adı	Metin
Soyadı	GÜLEÇ
Doğum yeri ve tarihi	Konya / Karapınar – 1975
Uyruğu	Türkiye Cumhuriyeti
Medeni durumu	Bekar
Askerlik durumu	Yaptı (Yedek Subay)
İletişim adresi ve telefonu	Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü Ahmet Şefik Kolaylı Caddesi No: 23 Etlik / ANKARA E-posta: metingulec@yahoo.com Telefon: 0-532-420 60 10

II- Eğitimi

Lisans	Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi (1992-1997)
Orta Öğrenim	Konya / Karapınar Karapınar Lisesi (1986-1992)
İlk Öğrenim	Konya / Karapınar Vehbi Yurt İlk Okulu (1981-1986)
Yabancı Dili	İngilizce

III- Ünvanlar

IV- Mesleki Deneyimi

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü (2005-Halen)

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Muş / Bulanık İlçe Tarım Müdürlüğü (2003-2005)

Endi A.Ş. Sorumlu Yönetici Veteriner Hekim Ankara (1999-2002)

1. Türk Tümeni Gıda Kontrol Subayı Ankara (Yedek subay 1997-1999)

V- Üye Olduğu Bilimsel Kuruluşlar

VI- Bilimsel İlgi Alanları

Yayınlar	YARSAN, E, GÜLEÇ, M. (2003). Kanatlılarda stres; vitamin ve mineral uygulamaları. TVHB Derg., 3(3-4) : 55-63.
----------	--

VII-	Bilimsel Etkinlikleri	
	Seminerler	Kanatlı hayvanlarda antibakteriyel ilaç kullanımı.
		Kanatlılarda stres; vitamin ve mineral uygulamaları.