

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SÜZME VE PETEKLİ BALLARIN PESTİSİT, NAFTALİN VE ANTİBİYOTİK
KALINTILARI BAKIMINDAN KARŞILAŞTIRILMASI**

Erkan ÇAKAR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZOOTEKNİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİSAN 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SÜZME VE PETEKLİ BALLARIN PESTİSİT, NAFTALİN VE ANTİBİYOTİK
KALINTILARI BAKIMINDAN KARŞILAŞTIRILMASI**

Erkan ÇAKAR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZOOTEKNİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİSAN 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜZME VE PETEKLİ BALLARIN PESTİSİT, NAFTALİN VE ANTİBİYOTİK
KALINTILARI BAKIMINDAN KARŞILAŞTIRILMASI**

Erkan ÇAKAR

ZOOTEKNİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi
Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2710 nolu
proje ile desteklenmiştir.**

NİSAN 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜZME VE PETEKLİ BALLARIN PESTİSİT, NAFTALİN VE ANTİBİYOTİK
KALINTILARI BAKIMINDAN KARŞILAŞTIRILMASI

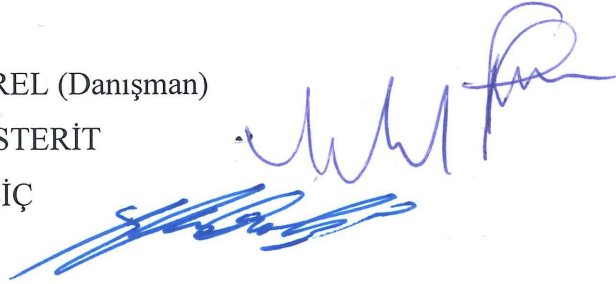
Erkan ÇAKAR
ZOOTEKNİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 24/04/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fehmi GÜREL (Danışman)

Prof. Dr. Ayhan GÖSTERİT

Doç. Dr. Aşkın GALİÇ



ÖZET

SÜZME VE PETEKLİ BALLARIN PESTİSİT, NAFTALİN VE ANTİBİYOTİK KALINTILARI BAKIMINDAN KARŞILAŞTIRILMASI

Erkan ÇAKAR

Yüksek Lisans Tezi, Zootečni Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fehmi GÜREL

Nisan 2019; 38 sayfa

Bal, en doğal enerji yoğun gıdalardan biridir ve antik çağlardan beri insanlar tarafından başta sağlık ve beslenme olmak üzere birçok amaç için kullanılmaktadır. Buna karşın, son yıllarda hem bitkisel üretimde hem de bal arısı yetiştiriciliğinde verimliliği artırma amacıyla kimyasalların kullanımında önemli artışlar olmuştur. Arı hastalık ve zararlılarına karşı pestisit ve antibiyotik kullanımı ve bal mumu güvesine karşı naftalin kullanımı balda kalıntıya yol açmakta ve halk sağlığı ve gıda güvenliği açısından potansiyel bir risk oluşturmaktadır. Bu çalışmada bal örnekleri içerisindeki pestisit, naftalin ve antibiyotik kalıntılarını belirlemek ve süzme ve petekli bal örneklerini kalıntı içeriği bakımından karşılaştırmak amaçlanmıştır. Antalya ili Akseki ve İbradı ilçelerinde Arı Yetiştiricileri Birliği'ne üye 15 arıcıdan alınan toplam 60 adet bal örneğinde 331 adet pestisit bileşeni, 25 adet antibiyotik bileşeni (Tetrasiklin ve Sulfonamid grubu) ve naftalin kalıntı analizi sıvı kromatografi tandem kütle spektrometre (LC-MS/MS) ve gaz kromatografi kütle spektrometre (GC-MS) cihazları kullanılarak yapılmıştır. Her bir arıcıdan bir adedi eski bir adedi yeni olmak üzere toplam 30 dolu çerçeve petekli bal alınmış ve her çerçeve petekli bal ikiye ayrılarak yarısı süzölmüş, yarısı da petekli olarak etiketlenmiş ve analiz edilmiştir. Analiz sonucunda hiçbir örnekte incelenen 331 adet pestisit bileşeni ve 25 adet antibiyotik bileşeni kalıntısı bulunmamıştır. Yalnız üç petekli bal örneğinde 3.0 µg/kg, 3.9 µg/kg ve 8.9 µg/kg düzeyinde naftalin kalıntısı tespit edilmiştir. Ancak bu üç örnek de Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde naftalin için belirtilen 10 µg/kg düzeyinin altında naftalin içermektedir. Bu üç naftalin içeren petekli bal çerçevelerinden alınan süzme bal örneklerinde naftalin kalıntısına rastlanmaması, petekli balların süzme ballara göre naftalin kalıntısı bakımından daha fazla risk taşıdığını göstermektedir. Sonuç olarak ülkemiz ballarındaki kalıntı sorununun çözümüne arıcıların eğitimi, hızlı ve ucuz kalıntı analiz ve izleme tekniklerinin geliştirilmesi gibi bazı uygulamaların önemli katkı sağladığı anlaşılmaktadır.

ANAHTAR KELİMELEER: Antibiyotik, Bal, Kalıntı, Naftalin, Pestisit

JÜRİ: Prof. Dr. Fehmi GÜREL

Prof. Dr. Ayhan GÖSTERİT

Doç. Dr. Aşkın GALİÇ

ABSTRACT

COMPARISON OF LIQUID AND COMB HONEYS FOR PESTICIDE, NAPHTHALENE AND ANTIBIOTIC RESIDUES

Erkan ÇAKAR

M.Sc. Thesis in Animal Science

Supervisor: Prof. Dr. Fehmi GÜREL

April 2019; 38 pages

Honey is one of the most natural energy-dense foods and has been used by human beings since ancient times for many purposes mainly nutrition and health. However in order to improve productivity, the use of chemicals has increased significantly during the last decades both in plant production and in beekeeping. The use of pesticides and antibiotics against to bee pests and diseases and naphthalene against to wax moth cause significant residue problems in honey and constitute a potential risk for public health and food security. This study was aimed to determine pesticide, naphthalene and antibiotic residues in honey and to compare these residues in liquid and comb honeys. A total of 60 honey samples were collected by 15 beekeepers that are members of the Regional Beekeepers Association in Antalya (Akseki-Ibradı) and analyzed for 331 pesticide compounds, 25 antibiotic compounds (tetracycline and sulfonamide) and naphthalene residues using liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). Two full frames of comb honey (old, dark and fresh, white) were obtained by same beekeepers directly from the colony. Each full frame of comb honey was divided into two portions to compare residue content between comb honeys and liquid honeys. The first portion of honeycomb was extracted and the second one retained original form. Residues of 331 pesticide compounds, and 25 antibiotic compounds were not detected in the analyzed honey samples. Only three comb honey samples were contaminated with naphthalene at 3.0 µg/kg, 3.9 µg/kg, and 8.9 µg/kg. However, these naphthalene residues detected were below the maximum residue limit (10 µg/kg) prescribed in the Turkish Honey Codex. The absence of naphthalene residues in the liquid honey samples derived from these three contaminated comb honey samples shows that comb honeys carry a higher risk of naphthalene residue than the liquid honeys. In conclusion, some practices such as the training of beekeepers, development of relatively quick and inexpensive residue analyze techniques and strict residue monitoring systems have been effective to prevent residues in Turkish honeys.

KEYWORDS: Antibiotic, Honey, Naphthalene, Pesticide, Residue

COMMITTEE: Prof. Dr. Fehmi GÜREL

Prof. Dr. Ayhan GÖSTERİT

Doç. Dr. Aşkın GALİÇ

ÖNSÖZ

Son yıllarda hem dünyada hem de ülkemizde tüketicilerin güvenilir gıdaya ulaşması giderek zorlaşmaktadır. Güvenilir gıda denince akla ilk gelen ürünlerden birisi baldır. Çünkü bal, tarih boyunca insanlar tarafından doğallığından şüphe duyulmadan, sevilerek tüketilen ve sağlık koruma amaçlı da kullanılan bir üründür. Balın yanında diğer arı ürünlerinden olan, polen, arı sütü, arı zehiri, balmumu gibi ürünler de çeşitli amaçlarla tüketilmektedir. Ancak bal ve diğer arı ürünlerinin üretimi sırasında bazı istenmeyen kimyasal maddelerin teması söz konusu olmaktadır. Bu kimyasal maddelerin başında bitki koruma amacıyla kullanılan pestisitler, arı hastalık ve zararlıları ile mücadelede kullanılan pestisit ve antibiyotikler ve peteklerin süzöldükten sonra saklanması sırasında mum güvesine karşı kullanılan naftalin gelmektedir.

Bu tez çalışmasında bal üreticilerinden alınan bal örneklerinde güncel analiz yöntemleri (LC-MS/MS ve GC-MS) ile pestisit, antibiyotik ve naftalin kalıntı içerikleri belirlenmiş ve kalıntı içeriği bakımından süzme ve petekli bal örnekleri karşılaştırılarak bu konudaki bilimsel veri eksikliğinin giderilmesi ve tüketici bilincinin artırılması amaçlanmıştır.

Tez konusunun belirlenmesinde ve tezin hazırlanma sürecinin her aşamasında bilgilerini, tecrübelerini ve değerli zamanlarını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Fehmi GÜREL'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, teze maddi kaynak sağlayan Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve kalıntı analizlerinin yapılmasındaki katkılarından dolayı Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi'ne ve Öğr. Gör. Taner ERKAYMAZ' a teşekkür ederim.

Son olarak tez çalışması boyunca her aşamada yardımını esirgemeyen ve desteğiyle her zaman yanımda olan eşim Aslıhan ÇAKAR'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
AKADEMİK BEYAN	v
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	5
2.1. Balın Tanımı ve İçeriği.....	5
2.2. Balda Kalıntı Çalışmaları.....	6
3. MATERYAL VE METOT	8
3.1. Materyal.....	8
3.1.1. Çalışmada kullanılan bal materyali ve örnekleme.....	8
3.2. Metot	9
3.2.1. Örneklerin analizler için hazırlanması.....	9
3.2.2. Bal örneklerinde pestisit analizi.....	9
3.2.3. Bal örneklerinde antibiyotik analizi.....	15
3.2.3. Bal örneklerinde naftalin analizi.....	19
4. BULGULAR.....	24
4.1. Pestisit Bileşenleri Analizine İlişkin Bulgular.....	24
4.2. Antibiyotik Bileşenleri Analizine İlişkin Bulgular.....	25
4.3. Naftalin Analizine İlişkin Bulgular.....	27
5. TARTIŞMA	30
6. SONUÇLAR	34
7. KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Süzme ve Petekli Balların Pestisit, Naftalin ve Antibiyotik Kalıntıları Bakımından Karşılaştırılması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

24/04/2019

Erkan ÇAKAR



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μg	: Mikrogram
kg	: Kilogram
g	: Gram
mg	: Miligram
ng	: Nanogram
μl	: Mikrolitre
cm	: Santimetre
ml	: Mililitre
mS	: MiliSiemens
mM	: Milimolar
μgkg^{-1}	: Yaş ağırlık
%	: Yüzde
Meq	: Miliekivalan
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
NaAc	: Sodyum asetat
MeCN	: Asetonitril
MgSO ₄	: Magnezyum sülfat
dv	: Devir
NaCl	: Sodyum klorür
Rpm	: Rotation per minute (devir/dakika)
Dk	: Dakika

Kısaltmalar

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AP	: Açık Petekli
AS	: Açık Süzme
DDT	: Dikloro Difenil Trikloroethan
DMF	: Dimethylphenylformamide
EDTA	: Ethylene Daimin Tetra Acetic Acid
GC-MSD	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
HMF	: Hidroksi Metil Furfurol
HPLC	: Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
KP	: Koyu Petekli
KS	: Koyu Süzme
LC-MS/MS	: Sıvı Kromatografisi/ Kütle Spektrometresi
PPB	: Milyarda bir
PSA	: Primer-Sekonder Amin
PTFE	: Politetrafloroetilen
TQ	: Triple Quadrupole
UHPLC	: Ultra Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
vd	: ve diğerleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Pestisit analizinde kullanılan sıvı kromatografi tandem kütle spektrometre cihazı görüntüsü	11
Şekil 3.2. Pestisit analizi LC-MS/MS cihazı autosampler parametreleri.....	11
Şekil 3.3. Antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı sulfacetamide kalibrasyon parametreleri	18
Şekil 3.4. Antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı oxytetracycline kalibrasyon parametreleri	19
Şekil 3.5. Analizde kullanılan bal örneklerinin görüntüsü	21
Şekil 3.6. Analiz için hazırlanan viallerin görünüşü.....	21
Şekil 3.7. Naftalin analizinin yapıldığı GC-MSD cihazı (ThermoTraceGCUltraISQ)	22
Şekil 3.8. GC-MSD cihazı quantifikasyon programı 1. iyon (128 Dalton) tanımlama parametreleri.....	22
Şekil 3.9. GC-MSD cihazı quantifikasyon programı 2. iyon (102 Dalton) tanımlama parametreleri.....	23
Şekil 3.10. GC-MSD cihazı naftalin standardı kalibrasyon parametreleri (10 µg/kg konsantrasyonda naftalin piki).	23
Şekil 4.1. Pestisit analizi LC-MS/MS cihazı kütle tarama parametreleri	24
Şekil 4.2. Tetrasiklin grubu antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı kütle tarama parametreleri.....	25
Şekil 4.3. Sulfonamid grubu antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı kütle tarama parametreleri.....	25
Şekil 4.4. Sulfacetamide analizinde 5-AP numaralı örneğe ait kromatogram (LC-MS/MS cihazı) görünüşü.	26
Şekil 4.5. Sulfadiazin analizinde 3-AP numaralı örneğe ait kromatogram (LC-MS/MS cihazı) görünüşü.	26
Şekil 4.6. 7-AP kodlu örneğe ait naftalin analizi kütle spektrumu kromatogram görüntüsü	27
Şekil 4.7. 4-KP kodlu örneğe ait naftalin analizi kütle spektrumu kromatogram görüntüsü	28

Şekil 4.8. 12-KP kodlu örneğe ait naftalin analizi kütle spektrumu kromatogram görüntüsü.	28
Şekil 4.9. 5-KP kodlu örneğe ait naftalin analizi kütle spektrumu kromatogram görüntüsü	29



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Türk Gıda Kodeksine göre ballara ait bazı özellikler	5
Çizelge 3.1. Örnek bilgileri ve kodları.....	8
Çizelge 3.2. Analizi yapılan pestisit bileşenleri listesi ve raporlama limitleri.....	12
Çizelge 3.3. Mobil faz akışı gradient programı	16
Çizelge 3.4. Analizi yapılan Tetrasiklin grubu antibiyotikler ve raporlama limitleri.....	16
Çizelge 3.5. Analizi yapılan Sulfonamid grubu antibiyotikler ve raporlama limitleri...17	



1. GİRİŞ

Arıcılık, dünyada yapılan en eski tarımsal uğraşlardan birisidir. Arıların yeryüzünde milyonlarca yıldır bulunduğu ve arıcılık tarihinin insanoğlunun mağara yaşamı sürdürdüğü on bin yıl öncesine kadar uzandığı bilinmektedir. Arı ürünleri tarih boyunca insanlar tarafından doğallığından şüphe duyulmadan, sevilerek tüketilen ve sağlık koruma amaçlı da kullanılan ürünler olmuştur. Bu çerçevede arıcılık, bitkisel kaynakları, arıyı ve emeği bir arada kullanarak, insanın var oluşundan bu yana beslenme, sağlık koruma ve sağaltma amacıyla kullanmaktan vazgeçemediği bal, polen, arı sütü, arı zehiri, balmumu gibi ürünler ile günümüzde arıcılığın önemli gelir unsurlarından olan ana arı, oğul, paket arı gibi canlı materyal üretme faaliyeti olarak tanımlanmıştır (Fıratlı vd. 2000). Arıların tozlaşmadaki etkin rolü de düşünüldüğünde arıcılığın tarım sektörü içerisinde asla küçümsenmemesi gereği ortaya çıkmaktadır. Özellikle arıların tozlaşmayla bitkisel üretime yaptıkları katkıların anlaşılması, doğal ürünlere olan talebin giderek artması ve arıcılığın az sermaye ve düşük girdi kullanımı ile toprağa bağımlı olmadan yapılabilmesi gibi birçok özellikleri nedeniyle günümüzde arıcılık bütün dünyada yetiştiriciliği yapılan ve özel olarak desteklenen bir tarımsal uğraşıdır ve birçok ülkede profesyonelce yapılan bir meslek olarak algılanmaktadır (Gürel 2012).

Anadolu, dünyada arıcılığın en eski ve en yaygın yapıldığı merkezlerden birisidir. Türkiye'nin coğrafik konumu, zengin florası, farklı vejetasyon tipleri ve iklimsel özellikleri arıcılığın gelişerek sürdürülmesini sağlamıştır. Türkiye, yaklaşık 8 milyon adet bal arısı koloni varlığı ve 115 bin ton yıllık bal üretimi ile günümüzde de çok önemli bir arıcılık ülkesidir (Anonim 2018). Koloni sayısı bakımından dünyada ikinci sırada bulunan ülkemizde bu arı popülasyonu bir taraftan florada devamlılığı sağlamakta ve bitkisel üretimde verim ve kaliteyi arttırmakta diğer taraftan ise bal ve diğer ürünleri ile önemli bir gelir yaratmaktadır (Fıratlı vd. 2000). Ülkemizdeki yaklaşık 150 bin adet tarım işletmesinde bal arısı kolonisi bulunduğu tahmin edilmektedir. Arıcılık, bunlardan 50 bin adedinde işletme gelirini artırıcı bir yan gelir kaynağı olarak, 10-15 bin adedinde ana gelir kaynağı ve profesyonel bir meslek olarak, geri kalanında ise hobi amaçlı ve aile tüketimini karşılamak için yapılmaktadır (Kumova ve Korkmaz 2001). Türkiye sahip olduğu arıcılık potansiyelini yeteri kadar değerlendirememekte ve arıcılıkla ilgili en önemli sorunları koloni başına yaklaşık 14-15 kg bal üretimi ile verimlilikte, nitelikte ve uluslararası standartlara uygun üretim konularında yaşamaktadır. Damızlık materyal, hastalık ve zararlılarla mücadele, teknik bilgi ve eğitim, organizasyon, örgütlenme, yasal düzenlemeler gibi çok sayıda etmen verimlilik ve kaliteyi etkilemektedir (Doğaroğlu 2009). Tarımsal üretimde verimi artırmak amacıyla özellikle son çeyrek yüzyılda geliştirilen teknik ve uygulamalar hem bitkisel üretimde hem de bal arısı yetiştiriciliğinde kimyasal madde kullanımını artırmıştır. Bu nedenle günümüzde bal arıları daha yoğun bir şekilde kimyasal maddelerin olumsuz etkilerine maruz kalmaktadır. Hastalık ve zararlıları ile mücadele etmek için pestisit ve antibiyotik kullanımı arı ürünlerinde kalıntı sorununu gündeme getirmiştir. Türkiye' de ruhsatlı ilaçların yanı sıra ruhsatsız çok sayıda ilaç kontrolsüz bir şekilde kullanılmaktadır. Hastalıklara karşı mücadelede ruhsatlı ilaçların kullanılmasında bile çok uzun süreli uygulama, doz aşımı, nektar akımı döneminde uygulama gibi işlemler sonucunda insanların tüketimine sunulan balda istenmeyen bulaşmalar olmaktadır. Ayrıca ülkemizde peteklerin korunması için geçmiş yıllarda yaygın olarak kullanılan naftalin uygulaması da balda istenmeyen kalıntıya yol açmıştır. Piyasada oldukça fazla tağşiş edilmiş ve kalıntı içeren bal bulunmaktadır.

Türkiye, bal üretimi bakımından dünyada ilk beş ülke arasında yer almasına karşın, balda yaşanan kalıntı sorunu balın saf, doğal ürün özelliğinin kaybolmasına yol açmakta ve iç tüketim ve dışsatımını da güçleştirmektedir (Gürel 2012, 2015).

Kültür bitkileri yetiştiriciliğinde hastalık ve zararlılara karşı kullanılan kimyasallar dolaylı olarak bal arısı kolonilerini etkilemektedir. Tarımsal mücadele amacıyla kimyasal ilaç kullanımının; insana, doğal çevreye ve gıda güvenliğine olası olumsuz etkilerini en aza indirecek şekilde kontrollü, uygun dozlarda ve bitkinin fenolojisine uygun şekilde yapılması gerekmektedir. Ülkemiz bal arısı yetiştiriciliğinde, sıklıkla tarım ilaçlarının olumsuz etkileri yaşanmakta ve zaman zaman kimyasal ilaçlamalardan kaynaklı çok miktarda arı ölümleri görülmektedir. Ayrıca bu kimyasallar bal arılarının besin kaynakları olan nektar ve polene bulaşmakta ve kovana taşınarak arı ürünlerinde kalıntıya yol açmaktadır. Bu nedenle, bazı zehirli ilaçlara karşı çok hassas olan bal arısı kolonilerini yaşatmak ve ekonomik ölçekte verim almak güçleşmektedir. Örneğin Akdeniz ve Ege bölgelerinde ilkbaharda başlatılan narenciye mücadelesi, yazın sürekli tekrarlanan pamuk ilaçlamaları, zeytin sineği mücadelesi, Orta Anadolu'da kımıl ve yabancı ot ilaçlamaları, Karadeniz bölgesinde fındık kurdu ve mısır ilaçlamaları, ülkemizin birçok bölgesinde meyve bahçelerinde yapılan bireysel ilaçlamalar gerek sabit gerekse gezginci arıcılarımızı olumsuz yönde etkilemekte ve arı ürünlerinde kalıntıya yol açabilmektedir (Tutkun ve İnci 1992).

Bal arısı kolonileri çok sayıda iç ve dış parazitler, protozoa, virüs, bakteri gibi hastalık yapan organizmalar (patojenler) tarafından etkilenmekte ve bu patojenlerle mücadele edilmediği zaman bal ve diğer arı ürünleri üretiminde büyük kayıplar yaşanmaktadır. Bu nedenle hem dünyada hem de ülkemizde bal arısı hastalık ve zararlılarıyla mücadele amacıyla kimyasal ilaçlar yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ancak kimyasal ilaçların kullanılmasıyla bir taraftan kullanılan ilaçlara karşı direnç gelişmiş ve ilaçların etkinliği azalmış diğer taraftan bal ve arı ürünlerinde oluşan ilaç kalıntıları insan sağlığı açısından büyük sorun yaratmıştır. Ülkemize yaklaşık 40 yıl önce giren varroa akarı zaman içinde tüm ülke kolonilerine yayılmış ve büyük ekonomik kayıplara yol açmıştır. Biyolojik, kültürel ve kimyasal mücadele yöntemleri denenmesine karşın ülkemiz arıcıları yaygın bir şekilde bu akarla mücadele amacıyla kimyasal ilaç kullanmaktadırlar. Balda kalıntıya yol açan etmenlerin başında bu akarla mücadele amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir gelmektedir. Varroa mücadelesi için geliştirilmiş çok sayıda ruhsatlı ilaç olmasına karşın ruhsatsız çok sayıda ilaç kontrolsüz bir şekilde kullanılmaktadır (Tutkun ve İnci 1992). Hastalıklara karşı mücadelede ruhsatlı ilaçların kullanılmasında bile çok uzun süreli uygulama, doz aşımı, nektar akımı döneminde uygulama (uygulamadan hemen sonra bal hasadı) gibi işlemler sonucunda insanların tüketimine sunulan balda arzu edilmeyen bulaşmalar olmaktadır. Bahsedilen paraziter hastalıkların yanında önemli bir sorun da arıların yavru hastalıkları içerisinde çok bulaşıcı, ihbarı mecbur ve en tehlikeli bakteriyel hastalıklardan birisi olan Amerikan yavru çürüklüğü hastalığıdır. Bu hastalıkla mücadele sırasında bazı arıcılar yasak olmasına rağmen antibiyotik kullanmakta, kullanılan bu antibiyotikler balda ve petekte kalıntı bırakmakta ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle son yıllarda uluslararası bal ticaretinde en çok dikkat edilen ve incelenen özelliklerden birisi de balda antibiyotik kalıntısıdır. Antibiyotik kullanımının kesinlikle yasak olması ve bu konuda cezai yaptırımlar olmasına karşın zaman zaman ballarda antibiyotik kalıntısı çıkmaktadır (Derebaşı vd. 2014; Saygılı 2017)

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

Son yıllarda uluslararası bal ticaretinde de en önemli konuyu kalıntı içeren ballar oluşturmaktadır. En fazla bal ihracatı yapan ülke olan Çin' in bal ihracatına da kalıntı içeriğinden dolayı sınırlamalar getirilmektedir. Bu nedenle son yıllarda bal arısı ürünlerinde kalıntı belirlenmesine yönelik araştırmalar artmıştır. Kalıntı analiz tekniklerindeki gelişmeler de daha güvenilir ve hızlı sonuçların elde edilmesini sağlamıştır. Türkiye'nin yıllık bal üretimi 100000 ton'un üzerindedir. Türkiye'nin yıllık bal ihracatı yıllara göre, toplam bal üretiminin % 1-5 arasında değişim göstermektedir (Anonim 2018). Dünyada koloni sayısı bakımından 2. sırada bulunan ülkemiz ihracatta çok gerilerde yer almaktadır. Antibiyotik, pestisit, naftalin kalıntıları geçmiş yıllardaki bal ihracatımızda önemli sorunlar yaratmıştır. Bu nedenle hem iç tüketim hem de dış satım için güncel analiz teknikleri ile balda kalıntı durumunun araştırılması ve kalıntı sorununun çözümüne katkı sağlayacak önlemlerin alınması gerekmektedir.

Ülkemizdeki ballarda kalıntı miktarının azaltılması için yoğun çaba sarf edilmektedir. Antibiyotik ve naftalin kullanımı yasaklanmıştır. Ülkemizde, Avrupa Birliği uyum yasaları çerçevesinde üreticilerin örgütlenmesi ve kayıt altına alınabilmesi amacıyla arı yetiştiricileri birlikleri ve merkez birliği kurulmuş, üretilen ürünlerin bütün süreçlerde denetlenebilmesi için de ABD ve Avrupa Birliği ülkelerine benzer şekilde hazırlanan bal tebliğ ve bal eylem planı uygulamaya konulmuştur (Anonim 2012). Bal tebliğinde temel petek, bal mumu ve balın tanımı ve içeriği, balın naftalin, antibiyotik, ticari glikoz ve nişasta içermeyeceği, bala hiçbir katkı maddesi katılamayacağı, balda bulunabilecek maksimum pestisit kalıntı miktarları ve baldaki veteriner ilaçları tolerans düzeyleri, balın ambalajlanması, etiketlenmesi, taşınması, depolanması ve tescil ve denetimine ilişkin hükümler açık olarak belirtilmiştir. Bütün bu gelişmelere karşı ülkemiz arıcılık sektörü, verimlilik ve uluslararası standartlarda üretim konusundaki sorunlarını henüz çözmemiştir. Son yıllarda yaygın bir şekilde görülen çeşitli yöntemlerle doğal yapısına müdahale edilmiş (tağşiş edilmiş) ballar ve kalıntı içeren bal üretimi hem iç

piyasada hem de ihracatta önemli sorunlara yol açmaktadır. Ayrıca tüketiciler bütün ballara şüphe ile bakmakta ve bu yüzden balın saf, doğal imajı bozulmaktadır. İnsan sağlığının korunması amacıyla Türk Gıda Kodeksi'nde verilen limitlerin üzerinde bulunan veya izinsiz kullanılan veteriner ilaçları balda gıda güvenliğini tehlikeye atmaktadır. Yasal mevzuatın uygulanması büyük ölçüde mesleki örgütlenme ve mesleğin etik ilkelerinin çok iyi kavranması ile olacaktır. Etkin denetim sistemi ve bilimsel çalışmalar sorunun çözümüne katkı sağlayacaktır (Gürel 2012, 2015).

Bu tez çalışmasında Antalya ili Akseki ve İbradı ilçelerinde Arı Yetiştiricileri Birliği'ne kayıtlı en az 30 kovana sahip ticari olarak bal üretimi yapan arıcılardan alınan toplam 60 adet bal örneklerinin güncel analiz teknikleri (LC-MS/MS ve GC-MS) ile pestisit, antibiyotik ve naftalin kalıntı içeriklerini belirlemek amaçlanmıştır. Ayrıca süzme ve petekli bal örneklerini kalıntı içeriği bakımından karşılaştırmak amacıyla örnekleme yapılırken her bir arıcıdan bir adedi eski bir adedi yeni olmak üzere toplam 30 dolu çerçeve petekli bal alınmış ve her çerçeve petekli bal ikiye ayrılarak yarısı süzölmüş, yarısı da petekli olarak etiketlenmiş ve analiz edilmiştir. Petek doğal yapısından dolayı pestisit, antibiyotik ve naftalin kalıntılarını emen ve depolayan bir üründür. Bu nedenle petekli ballarda kalıntı içeriğinin daha fazla olması beklenir. Benzer şekilde koyu renkli petekler kovanda daha uzun süre kaldığı için açık renkli (yeni) peteklere oranla daha fazla kalıntı riski taşımaktadır. Ancak yapılan kaynak taramasında süzme ve petekli balların pestisit, antibiyotik ve naftalin kalıntıları bakımından karşılaştırılması ve petekli ballarda da koyu (eski) ve açık renkli (yeni) petekli ballarda kalıntı miktarının durumu konusunda çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmanın bu konudaki bilimsel veri eksikliğinin giderilmesine ve tüketici bilincinin artırılmasına da katkı yapması beklenmektedir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Balın Tanımı ve İçeriği

Yürürlükteki Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre (Tebliğ No: 2012/58) bal; bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirilerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürün olarak tanımlanmıştır. Bala gıda katkı maddeleri de dâhil olmak üzere dışarıdan hiçbir madde katılamaz. Balın doğal bileşiminde bulunmayan organik ve/veya inorganik maddelerden ari olması gerekir. Balın tadı ve aroması, kaynağına ve üretildiği bitkinin türüne bağlı olarak değişmekle birlikte, bal kendine özgü koku ve tada sahip olması gerekir. Kodekste ballar kaynağına göre, bitki nektarından elde edilenler çiçek veya nektar balı olarak bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarından elde edilenler ise salgı balı olarak sınıflandırılmaktadır. Üretim ve/veya pazara sunulmuş şekline göre ise ballar; petekli bal, süzme bal, petekli süzme bal, sızma bal, pres bal, filtre edilmiş bal olarak sınıflandırılmaktadır (Anonim 2012). Balın taşınması gereken diğer özellikleri ise Çizelge 2.1. de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Türk Gıda Kodeksine göre ballara ait bazı özellikler

	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı
Nem (en fazla)	% 20	% 20	% 20
Sakaroz (en fazla)	5 g/100 g 10g/100g (yonca, narenciye, akasya)	5 g/100 g 10g/100g Çam balı	5 g/100 g
Fruktoz +Glukoz (en az)	100 g'da 60 g	100 g'da 45 g	100 g'da 45 g
Fruktoz / Glukoz	0,9 - 1,4	1,0-1,4	1,0-1,4
Suda çözünmeyen madde (en fazla)	0,1 g/100 g	0,1 g/100 g	0,1 g/100 g
Serbest asitlik (en fazla)	50 meq/kg	50 meq/kg	50 meq/kg
Elektrik iletkenliği	En fazla 0,8 mS/cm	En az 0,8 mS/cm	En fazla 0,8 mS/cm
Diastaz sayısı (en az)	8	8	8
HMF (en fazla)	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg
Balda protein ve ham bal delta C13 değerleri arasındaki fark	-1,0 veya daha pozitif	-1,0 veya daha pozitif	-1,0 veya daha pozitif
Balda protein ve ham bal delta C13 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı (en fazla)	%7	%7	%7
Prolin miktarı (en az)	300 mg/kg 180 mg/kg (ıhlamur, narenciye, okalüptus) 120 mg/kg (biberiye, akasya)	300 mg/kg	300 mg/kg
Naftalin miktarı (en fazla)*	10 ppb	10 ppb	10 ppb

* Naftalin miktarı bal mumunda 10 ppb den fazla olamaz

Bal çoğunluğu karbonhidratlar ve sudan oluşan tatlı bir gıdadır. Früktoz ve glikoz bal karbonhidratlarının %85-90'ını oluşturur. Bunların dışında çok çeşitli diğer şekerler de bulunmaktadır. Balda ayrıca az miktarda organik asitler, proteinler, aminoasitler, aroma maddeleri, mineral maddeler, enzimler, vitaminler de bulunmaktadır. Bal yaklaşık %1 oranında aminoasit içerir. Balda en fazla bulunan aminoasitler prolin, glutamik asit, alanin, fenilalanin, triozin, lösin, izolösin dir. Toplam aminoasit miktarının %50-%80'ini prolin oluşturmaktadır. Balın bileşimi büyük ölçüde nektarın bileşimine ve hava koşulları, hasat ve bal süzme, işleme sırasındaki uygulamalar, depolama süresi ve koşulları gibi diğer faktörlere bağlı olarak değişim göstermektedir. Balda bulunan başlıca enzimler invertaz, glikoz oksidaz ve diastaz' dır (Davies 1978; White 1978).

2.2. Balda Kalıntı Çalışmaları

Bal, besleyici ve antimikrobiyal özellikleri nedeniyle yüksek talep gören bir gıda maddesidir. Bununla birlikte hem arı yetiştiriciliğinde hem de bitkisel üretimde kullanılan pestisitler ve diğer veteriner ilaçları balın kalitesini ve gıda güvenliğini olumsuz etkilemektedir. Gıda üretiminde artan talep nedeniyle son yıllarda hem pestisitlerin hem de diğer ilaçların kullanımı önemli ölçüde artmıştır. Bu nedenle baldaki pestisit ve diğer kalıntıların belirlenmesi ve gerekli önlemlerin alınması oldukça önemlidir. Pestisitler konusunda yapılan ilk çalışmalar dünyada 1940'lı yıllarda, ülkemizde ise 1950'li yıllarda başlamıştır (Acar 2015). Bal ve diğer arı ürünlerinde pestisit ve diğer kalıntıların belirlenmesine yönelik çalışmalara ise daha sonraki yıllarda başlanmıştır. Bal ve diğer arı ürünlerinde bulunan pestisit, naftalin ve antibiyotik kalıntılarının belirlenmesine yönelik Türkiye'de yapılan çalışmalar tezin tartışma bölümünde değerlendirilmiştir. Yurt dışında bu konuda son yıllarda yapılan çalışmaların bir bölümü ise aşağıda özetlenmiştir.

Blasco vd. (2003) Portekiz ve İspanya'daki yerel pazarlardan toplanan 50 bal örneğini 42 pestisit kalıntısı bakımından incelemişlerdir. Örneklerin % 20 sinde DDT ve metabolitleri, % 10' nunda carbamatlar, % 4 'ünde primicarb ve % 2' sinde carbaryl tespit edilmiştir. Organofosforlu pestisitlerden heptenopos bal örneklerinin % 16' sında, methidathion % 4' ünde ve parathion methyl % 2' sinde tespit edilmiştir. Sonuçlar Portekiz ballarının İspanyol ballarına göre daha fazla pestisit kalıntısı içerdiğini göstermiştir. Benzer şekilde Eissa vd. (2014) Mısır'da 9 bölgedeki 18 arılıktan toplanan bal örneklerinde 46 organochlorine, organophosphorous, pyrethroid, ve organonitrogen pestisit kalıntılarını incelemişlerdir. İncelenen pestisitlerin % 56' sı bal örneklerinde saptanmıştır. En fazla saptanan pestisitler organochlorine, organophosphorous grubuna ait bulunmuştur. Örneklerde en fazla saptanan pestisit varroa mücadelesinden dolayı dicofol olmuştur (%38.9). Varroa mücadelesinde kullanılan diğer akarasitler de (bromopropylate, tetradifon, malathion vd.) tespit edilmiştir. Hastalıklara karşı kullanılan kimyasalların üretilen balın ana kirleticisi olduğu saptanmıştır. Tespit edilen pestisitlerin % 81' i Avrupa Birliği maksimum kalıntı seviyesinin üzerinde bulunmuştur. Farooqi vd. (2015) ise Pakistan'ın Pencap bölgesinde bal arıları tarafından üretilen saf bal örneklerinde altı insektisit (imidacloprid, acetamaprid, cypermethrin, deltamethrin, chlorpyrifos and endosulfan) kalıntısını HPLC yöntemi kullanarak çoklu kalını analiz yöntemi ile tespit etmişlerdir. Bal örneklerinde en çok imidacloprid bileşeni tespit edilmiş ancak bütün bal örneklerinde tespit edilen değerler maksimum kalıntı limitlerinin altında kalmış ve insan sağlığını tehdit etmeyecek düzeyde bulunmuştur. Irungu vd. (2016) de

Afrika'nın en büyük bal üreticisi iki ülke olan Kenya ve Etiyopya 'da perakende satışa sunulan toplanan 28 bal örneğinde 96 pestisit kalıntısını incelemişler ve bal örneklerinde saptanan toplam 17 pestisit maksimum kalıntı limitlerinin 10 kat altında olduğunu belirlemişlerdir. Yalnız malathion kabul edilebilir maksimum kalıntı limitlerinin 2 kat üstünde saptanmıştır.

Chauzat ve Faucon (2007) Fransa'nın 5 bölgesinden 125 bal arısı kolonisinden toplanan bal mumu örneklerinde 16 insektisit ve akarisit 2 fungusitin kalıntısını incelemişlerdir. Bunlardan 14' ü bal mumu örneklerinde saptanmıştır. Tau-fluvalinate, coumaphos and endosulfan en çok tespit edilen kalıntılar olmuşlardır (sırasıyla,% 61.9, 52.2 ve 23.4). En yüksek ortalama miktar coumaphos da saptanmıştır (792.6 µgkg⁻¹). Cypermethrin, lindane ve deltamethrin kalıntıları sırasıyla % 21.9, 4.3 ve 2.4 oranında saptanmıştır. Calatayud vd. (2017) İspanya'da 2016 yılı boyunca arıcılardan toplanan bal mumu ürünlerinde pestisit kalıntılarını incelemişlerdir. Toplam 35 örnek, temel petek, kabartılmış petek, eski petek ve sır olmak üzere gruplandırılmış ve pestisit içeriği bakımından karşılaştırılmıştır. Bal mumu örneklerinde QuEChERS ekstraksiyonu ve sıvı kromatografi kütle spektrometresi (LC-MS / MS) ile 58 pestisit veya bunların parçalanma ürünleri taranmıştır. Bal mumu örneklerinde insektisit ve fungusit kalıntıları daha az oranda akarasitler ise daha fazla oranda saptanmıştır. Pestisit kalıntı miktarı en azdan çoğa doğru temel petek, sır, kabartılmış petek ve eski petek olarak sıralanmıştır. Akarasit olarak yaygın kullanılan bileşikler; coumaphos (% 100), fluvalinate (% 86) ve amitraz (% 83) olmuştur ve sırasıyla 26858, 3593 ve 6884 ng·g⁻¹, düzeyinde saptanmıştır. Chlorfenvinphos, acrinathrin ve flumethrin diğer tespit edilen akarasitler olmuştur ve görülme yüzdeleri sırasıyla % 77, 71 ve 54 dür. Araştırmacılar bal mumu içindeki pestisitlerin incelenmesinin arıcılar tarafında uygulanan kimyasal ilaçların ve bal arılarının maruz kalabileceği kötü çevre koşullarının izlenmesinde mükemmel bir araç olduğunu belirtmişlerdir. Batı Avustralya'da genetiği değiştirilmiş ve değiştirilmemiş kanola bitkilerinde tozlaşma yapan bal arısı kolonilerinden toplanan 240 adet arı ekmeği, polen, bal ve bal mumu örneklerinde 14 kimyasal bileşiğin kalıntısı incelenen araştırmada örnek başına 1.22 kimyasal bileşen saptanmış en fazla kimyasal bileşen 2.31 ile polende tespit edilmiş bunu arı ekmeği (1.69) balmumu (1.43) ve bal (0.32) izlemiştir. Arı ürünleri örneklerinde tespit edilen en yaygın kimyasal bir herbisit olan atrazine olmuştur bu bileşiği bir insektisit olan chlorpyrifos izlemiştir (Manning 2018). Lozano vd. (2019) İspanya'nın Endülüs bölgesinde kırsal ve ormanlık alanlarda bulunan kovanlardan topladıkları balmumu, arı ekmeği ve bal örneklerinde kimyasal kalıntı varlığını ve dağılımını inceledikleri çalışmada LC-MS / MS ve GC-MS / MS cihazları kullanarak örneklerde 322 kimyasal bileşiği incelemişlerdir. Varroa' ya karşı kullanılan akarasit bileşiklerinden coumaphos ve amitraz ın iki bileşeni (DMF ve DMPF) çoğunlukla bal örneklerine oranla bal mumu ve arı ekmeği örneklerinde daha yüksek değerlerde saptanmıştır. Bal örneklerinde coumaphos, DMF ve DMPF sırasıyla 6–36 µg.kg⁻¹; 45–541 µg.kg⁻¹; 15–107 µg.kg⁻¹, düzeyinde tepsi edilmiş ve bir örnek dışında diğerleri Avrupa Birliği limitlerinin altında bulunmuştur.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada kullanılan bal materyali ve örnekleme

Projede Akdeniz Bölgesi'nde bal üretimin yoğun yapıldığı Akseki ve İbradı ilçelerine ait yaylalardan Ağustos (2017) – Eylül (2017) aylarında Arı Yetiştiricileri Birliği'ne kayıtlı en az 30 kovana sahip ticari olarak bal üretimi yapan yöre arıcılardan alınan ballar araştırma materyali olarak kullanılmıştır. Toplam 15 arıcının her birinden peteklerin yarısından fazlasının sırlanmış olmasına dikkat edilerek bir adedi koyu renkli (eski) ve bir adedi açık renkli (yeni) olmak üzere iki çerçeve petekli bal alınmıştır. Laboratuvara getirilen her bir çerçeve petekli bal ikiye ayrılarak yarısı süzölmüş diğeryarısı ise petekli olarak 500 gramlık örnek kaplarına yerleştirilmiştir. Her arıcıya ait koyu renkli petekli bal, koyu renkli peteklerden süzölen süzme bal, açık renkli petekli bal ve açık renkli peteklerden süzölen süzme bal olmak üzere 4 farklı örnek olmak üzere toplam 60 bal örneğı etiketlenerek kalıntı analiz laboratuvarına teslim edilene kadar oda koşullarında muhafaza edilmiştir (Çizelge 3.1).

Bal örneklerinde pestisit, naftalin ve antibiyotik kalıntı analizleri Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliğı ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi Laboratuvarlarında yapılmıştır. Merkezin alt yapısı kalıntı analizleri için yeterlidir. Merkez kamu ve özel sektöre bal analizleri konusunda hizmet vermekte ve merkezde rutin olarak kalıntı analizleri yapılmaktadır.

Çizelge 3. 1. Örnek bilgileri ve kodları

No	Açık Petekli	Lab. Örnek No	Koyu Petekli	Lab . Örnek No	Açık Süzme	Lab. Örnek No	Koyu Lab.	Süzme Örnek No
1	1-AP	2018-166	1-KP	2018-181	1-AS	2018-196	1-KS	2018-211
2	2-AP	2018-167	2-KP	2018-182	2-AS	2018-197	2-KS	2018-212
3	3-AP	2018-168	3-KP	2018-183	3-AS	2018-198	3-KS	2018-213
4	4-AP	2018-169	4-KP	2018-184	4-AS	2018-199	4-KS	2018-214
5	5-AP	2018-170	5-KP	2018-185	5-AS	2018-200	5-KS	2018-215
6	6-AP	2018-171	6-KP	2018-186	6-AS	2018-201	6-KS	2018-216
7	7-AP	2018-172	7-KP	2018-187	7-AS	2018-202	7-KS	2018-217
8	8-AP	2018-173	8-KP	2018-188	8-AS	2018-203	8-KS	2018-218
9	9-AP	2018-174	9-KP	2018-189	9-AS	2018-204	9-KS	2018-219
10	10-AP	2018-175	10-KP	2018-190	10-AS	2018-205	10-KS	2018-220
11	11-AP	2018-176	11-KP	2018-191	11-AS	2018-206	11-KS	2018-221
12	12-AP	2018-177	12-KP	2018-192	12-AS	2018-207	12-KS	2018-222
13	13-AP	2018-178	13-KP	2018-193	13-AS	2018-208	13-KS	2018-223
14	14-AP	2018-179	14-KP	2018-194	14-AS	2018-209	14-KS	2018-224
15	15-AP	2018-180	15-KP	2018-195	15-AS	2018-210	15-KS	2018-225

3.2. Metot

3.2.1. Örneklerin analizler için hazırlanması

Bal örnekleri kalıntı analiz laboratuvarına teslim edildikten hemen sonra analiz edilemediği için soğuk ortamda (-18 °C’de) muhafaza edilmiştir. Süzme ve petekli bal örneklerinin sıvı kromatografi tandem kütle spektrometre (LC-MS/MS) ve gaz kromatografi-kütle spektrofotometre (GC-MS/MS) cihazları kullanılarak kalıntı analizlerinin yapılabilmesi için örneklerde ön hazırlık işlemi yapılmıştır. Örnekler yapıları ilk işlem olan homojenleştirme işleminde, petekli bal örnekleri öğütücü ile öğütülmüş, süzme bal örnekleri ise turrax ile iyice karıştırılmıştır. Bal örnekleri bir parçalayıcı yardımıyla parçalandıktan sonra karıştırıcı ile homojenize edilerek iyi bir örneklemeye yapılması sağlanmıştır. Homojenleştirme aşamasından sonra her örnekten bir miktar şahit numune alınarak – 10 °C’ den düşük ortamda paralel çalışma yapılabilmesi amacıyla polipropilen ve polietilen malzemeden yapılmış kapaklı ambalajlara konulmuş ve gerektiğinde tekrar analiz edilmek üzere şahit numune olarak dondurucuda muhafaza edilmiştir.

3.2.2. Bal örneklerinde pestisit analizi

Pestisit kalıntı analizlerinin zorluğu; çok farklı fiziko-kimyasal özelliklere sahip yüzlerce aktif maddenin, farklı matrislerde, aynı anda analiz edilmesi gerekliliğinden ileri gelmektedir. Bu sebeple; güvenilir, sağlam, hızlı, hassas ve maliyeti düşük metotların geliştirilmesi son derece önemlidir. Kütle spektrometresi (MS) ile birleştirilen sıvı kromatografisi (LC), cihazları (LC/MS) zaman içerisinde pestisit analizlerinde en yaygın kullanılan analitik cihazlar haline gelmiştir. MS teknolojisindeki gelişmelerin hız kazanmasıyla, sıralı MS sistemleri (MS/MS) geliştirilmiştir. Farklı yapılarıdaki pestisitlerin aynı anda analiz edilmesini sağlayan çeşitli sıralı MS sistemleri olmakla birlikte, triple quadrupole (TQ) ve ion-trap sistemleri en yaygın kullanıma sahip olan sistemlerdir. Pestisit analizleri genel olarak örnek hazırlama aşaması, ekstraksiyon aşaması (pestisit kalıntılarının örnek yapısından ayrılarak toplanması aşaması), temizleme aşaması (clean- up; ekstrakt içerisinde kalan analiz sonuçlarını ve cihazı olumsuz etkileyen büyük moleküllü bileşiklerin uzaklaştırılması aşaması) ve analiz aşaması olmak üzere 4 aşamada gerçekleştirilmektedir. Pestisit analizlerinde en yaygın kullanıma sahip olan ekstraksiyon metodu “QuEChERS” (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) metodudur. Bu metot farklı yapılarıdaki yüksek sayıda pestisit farklı matrislerde analiz edilmelerine olanak sağlayan hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli ekstraksiyon metodu olarak tanımlanmıştır (Lehotay vd. 2007; Açar 2015).

Süzme ve petekli bal örneklerinin ön hazırlık işlemleri yapıldıktan sonra LC-MS/MS cihazında pestisit analizlerinin yapılabilmesi için QuEChERS yöntemi ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon solventi olarak asetonitril kullanılmış ve yapılan ekstraksiyonun kalitesi internal standart olarak diethatyl ethyl (DEE) kimyasalı kullanılarak kontrol altına alınmıştır. Ekstraksiyon işleminin aşamaları altta özetlenmiştir.

Homojenize edilen 7,5 g numune 0,01 g hassasiyetle 50 ml'lik teflon kapaklı santrifüj tüpüne tartılmıştır. QuEChERS yönteminin ekstraksiyon basamağı su oranı en az %70 olan numuneler için geliştirilmiştir. Bu nedenle bal numuneleri üzerine 7,5 g saf su eklenerek numune 15 g tartıma getirilmiş ve uygun su oranı elde edilmiştir. Kalite kontrol (QC) için spike yapılmış numune olarak kullanılmak üzere; 7,5 g bal numunesi+7,5 g su blank numune üzerine 300 µl pestisit standart çalışma çözeltisi (5 ng/µl) otomatik pipet ile eklenmiştir. (Bu şekilde spike yapılmış numune teorik olarak her bir etken maddeden 100 ng / g içermektedir). Numune tartılmış her bir santrifüj tüpüne 15 ml % 1 glacial asetik asit içeren asetronitril (MeCN) solventi dispenser ile eklenmiştir. Analizi yapılacak numuneye 300 µl ISTD (5 ng/µl) çözeltisi otomatik pipetle eklenmiştir (numune teorik olarak 100 ng/g ISTD içerir). Her bir santrifüj tüpüne 6 g susuz MgSO₄ (magnezyum sülfat) ve 1,5 g susuz NaAc (sodyum asetat) tüpün çeperlerinde kalmamalarına dikkat edilerek eklenmiş ve santrifüj tüpünün kapağı sıkıca kapatılmıştır. Ekstraksiyon sıcaklığının 40-45 °C 'ye yükselmesi beklenmiştir. Santrifüj tüpü elin dirsekten omuz hizasına doğru hareket ettirilmesi ile 1 dk boyunca şiddetli bir şekilde çalkalanmıştır. Sızma ve kaçak olmaması için santrifüj tüpünün kapağı sıkıca kapatılmıştır. Solventin tüm numune ile etkileştiği ve çalkalama sırasında kristal haldeki kümeleşmenin etkili bir şekilde parçalandığı kontrol edilmiştir. Tüpler soğutmalı santrifüj cihazına yerleştirilmiş ve 5 dakika süreyle 4000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Santrifüj hızı arttıkça katı haldeki numune daha kolay dibe çökmüş ve daha iyi bir faz ayrımı gerçekleşmiştir. Santrifüj edilen 50 ml'lik numune tüplerinden 4 ml MeCN ekstraktı (üst faz) dikkatlice otomatik pipet yardımıyla içerisinde 200 mg primer-sekonder amin (PSA) (her 1 ml ekstrakt için 50 mg) ve 600 mg susuz magnezyum sülfat (MgSO₄) (her 1 ml ekstrakt için 150 mg) içeren bir başka 15 ml'lik kapaklı teflon santrifüj tüpüne aktarılmıştır. Santrifüj tüpünün kapağı sıkıca kapatılmış ve 60 saniye süreyle el ile karıştırılmıştır (veya vortex ile) ve 4000 rpm'de 5 dakika hızda santrifüj edilmiştir. Nihai çözeltiden 500 µl LC-MS/MS viallerine aktarılmıştır. Üzerine 500 µl 2 mM amonyum format içeren su çözeltisi eklenmiş ve çözeltilerin karışması için vialler kapatılarak karıştırılmıştır. LC-MS/MS için hazırlanan vialler autosamplere yerleştirilmiş ve LC-MS/MS'de analitik sequence başlatılmıştır.

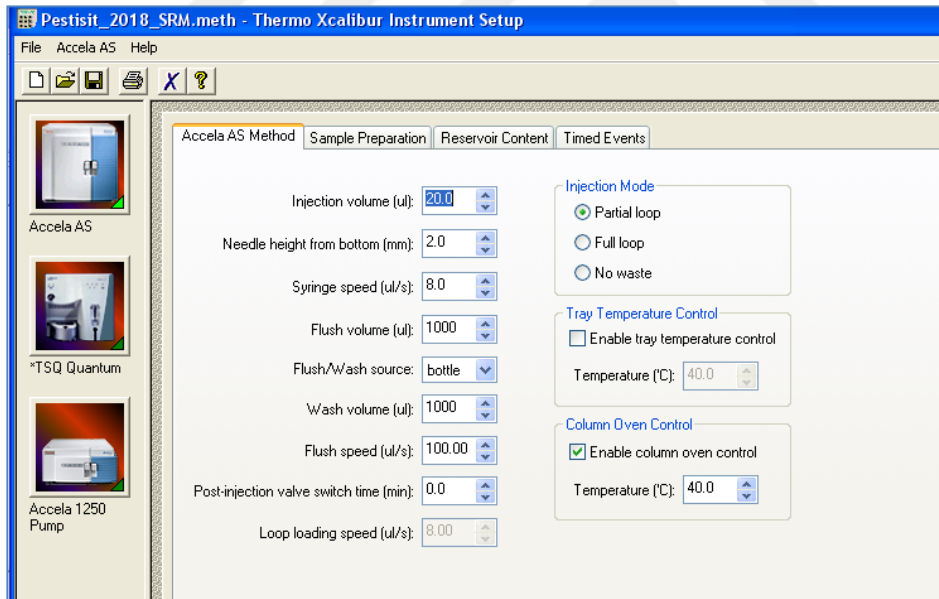
Bu yöntem ile bal örneklerinde 331 adet pestisit kalıntısı tespitinde 10 ng/g hesaplama limitine (LQO) ulaşılmıştır. Pestisit analizinde kullanılan sıvı kromatografi tandem kütle spektrometre cihazı görüntüsü Şekil 3.1. de, cihazın autosampler parametreleri ise Şekil 3.2. de sunulmuştur. Analizi yapılan pestisit bileşenleri ve bu bileşenlerin raporlama limitleri ise Çizelge 3.2. de verilmiştir.

Pestisit analizinde kullanılan LC-MS/MS cihazının özellikleri altta sıralanmıştır:

- Modeli: Thermo Scientific Accela UHPLC- TSQ Quantum Access Max
- Kolon: Hypersil GOLD RP C18 (1.9 µm), 50x2.1 mm
- Kolon fırın sıcaklığı: 40°C
- Enjeksiyon hacmi: 5 µL
- Kapiler sıcaklığı: 270 °C
- Buharlaştırma sıcaklığı: 50 °C
- Auxiliary gaz basıncı (Arb): 20
- Sheath gaz basıncı (Arb): 50
- Sprey Voltaj (V): ±3500



Şekil 3.1. Pestisit analizinde kullanılan sıvı kromatografi tandem kütle spektrometre cihazı görüntüsü



Şekil. 3.2. Pestisit analizi LC-MS/MS cihazı autosampler parametreleri

Çizelge 3.2. Analizi yapılan pestisit bileşenleri listesi ve raporlama limitleri

BİLEŞEN	RAPORLAMA LİMİTİ (mg/kg)	BİLEŞEN	RAPORLAMA LİMİTİ (mg/kg)
2,4-D	0.010	fenvalerate	0.010
2,4-DDD	0.010	fipronil	0.010
2,4-DDE	0.010	fluazifop-p-buthyl	0.010
2,4-DDT	0.010	flucythrinate	0.010
2,4-dimethylaniline	0.010	fludioxonil	0.010
3,5-dichloroaniline	0.010	flufenoxuron	0.010
4,4-DDD	0.010	flumioxazine	0.010
4,4-DDE	0.010	flurochloridone	0.010
4,4-DDT	0.010	fluroxypyr	0.010
abamectin	0.010	flusilazole	0.010
acephate	0.010	flutriafol	0.010
acetachlor	0.010	fluvalinate_tau	0.010
acetamiprid	0.010	folpet	0.020
acibenzolar-s-methyl	0.010	formothion	0.010
aclonifen	0.010	fosthiazate	0.010
acrinathrin	0.010	furathiocarb	0.010
alachlor	0.010	HCH	0.010
aldicarb	0.010	HCH-alpha	0.010
aldicarb-sulfone	0.010	HCH-beta	0.010
aldicarb-sulfoxide	0.010	HCH-delta	0.010
aldrin	0.010	HCH-gamma	0.010
amitraz	0.025	heptachlor	0.010
amitrole	0.020	heptachlor endo-epoxide	0.010
anilazine	0.010	heptachlor exo-epoxide	0.010
aramite	0.010	heptenophos	0.010
atrazine	0.010	hexaconazole	0.010
azimsulfuron	0.010	hexaflumuron	0.010
azinphos-ethyl	0.010	hexythiazox	0.010
azinphos-methyl	0.010	imazalil	0.010
azoxystrobin	0.010	imidacloprid	0.010
barban	0.010	ioxynil	0.010
benalaxyl	0.010	iprodione	0.010
bendiocarb	0.010	iprovalicarb	0.010
benfuracarb	0.010	isoproturon	0.010
benomyl	0.050	kresoxim-methyl	0.010
bentazone	0.010	lenacil	0.010
bifenthrin	0.010	linuron	0.010
binapacryl	0.010	lufenuron	0.010
bioallethrin	0.010	malaoxon	0.010
bitertanol	0.010	malathion	0.010
boscalid	0.010	mecarbam	0.010
bromacil	0.010	metabromuron	0.010
bromophos-ethyl	0.010	metalaxyl	0.010
bromopropylate	0.010	metalaxyl-m	0.010
bromoxynil	0.010	metamitron	0.010
bromuconazole	0.010	methamidophos	0.010
bupirimate	0.010	methidathion	0.010
buprofezin	0.010	methiocarb	0.010
butocarboxim	0.010	methiocarb-sulfone	0.010
butralin	0.010	methiocarb-sulfoxide	0.010

Çizelge 3.2'in devamı

BİLEŞEN	RAPORLAMA LİMİTİ (mg/kg)	BİLEŞEN	RAPORLAMA LİMİTİ (mg/kg)
cadusafos	0.010	methomyl	0.010
captafol	0.020	methoxychlor	0.010
captan	0.020	metolachlor	0.010
carbaryl	0.010	metoxuron	0.010
carbendazim	0.010	metribuzin	0.010
carbofuran	0.010	metsulfuron-methyl	0.010
carbofuran-3-hydroxy	0.010	mevinphos	0.010
carbosulfan	0.020	molinate	0.010
carboxin	0.010	monocrotophos	0.010
chinomethionate	0.010	monolinuron	0.010
chlorbenside	0.010	myclobutanil	0.010
chlorbromuron	0.010	nitrofen	0.010
chlordane-cis	0.010	nitrothal-isopropyl	0.010
chlordane-trans	0.010	nonachlor	0.010
chlordecone	0.010	nuarimol	0.010
chlorfenapyr	0.010	omethoate	0.010
chlorfenson	0.010	oxadiazon	0.010
chlorfenvinphos	0.010	oxadixyl	0.010
chlorfluazuron	0.010	oxamyl	0.010
chloridazon	0.010	oxyfluorfen	0.010
chlormequat chloride	0.010	paclobutrazole	0.010
chlorobenzilate	0.010	parathion-ethyl	0.010
chlorothalonil	0.015	parathion-methyl	0.010
chloroxuron	0.010	penconazole	0.010
chlorpropham	0.010	pencycuron	0.010
chlorpyrifos	0.010	pendimethalin	0.010
chlorpyrifos methyl	0.010	pentachlorophenol	0.010
chlozolinate	0.010	permethrin-cis	0.010
cinidon-ethyl	0.010	permethrin-trans	0.010
clodinafop-propargyl ester	0.010	phenmedipham	0.010
clofentezine	0.010	phenothrin	0.010
cyanazine	0.010	phenthoate	0.010
cycloate	0.010	phenylphenol-2	0.010
cycloxydim	0.010	phorate	0.010
cyfluthrin,alpha	0.010	phosalone	0.010
cyfluthrin,beta	0.010	phosmet	0.010
cyfluthrin,teta	0.010	phosphamidon	0.010
cyfluthrin,zeta	0.010	phoxim	0.010
cyhalofop-butyl	0.010	picloram	0.010
cyhalothrin-lambda	0.010	picolinafen	0.010
cyhexatin	0.010	piperonyl-butoxide	0.010
cymoxanil	0.010	pirimicarb	0.010
cypermethrin,alpha	0.010	pirimiphos-ethyl	0.010
cypermethrin,beta	0.010	pirimiphos-methyl	0.010
cypermethrin,teta	0.010	prochloraz	0.010
cypermethrin,zeta	0.010	procymidone	0.010
cyproconazole	0.010	profenofos	0.010
cyprodinil	0.010	prometryn	0.010
cyromazine	0.010	propamocarb	0.010
daminozide	0.010	propanil	0.010

Çizelge 3.2'in devamı

BİLEŞEN	RAPORLAMA LİMİTİ (mg/kg)	BİLEŞEN	RAPORLAMA LİMİTİ (mg/kg)
dazomet	0.020	propargite	0.015
deltamethrin	0.010	propazine	0.010
demeton (o+s)	0.010	propham	0.010
demeton-s-methyl	0.010	propiconazole	0.010
demeton-s-methyl sulfone	0.010	propoxur	0.010
demeton-s-methyl-	0.010	propyzamide	0.010
desmedipham	0.010	prosulfuron	0.010
dialifos	0.010	prothiophos	0.010
diallate	0.010	pymetrozine	0.010
diazinon	0.010	pyraflufen-ethyl	0.010
dichlofluanid	0.010	pyrazophos	0.010
dichlorobenzophenone-4,4	0.010	pyridaben	0.010
dichlorvos	0.010	pyridaphenthion	0.010
diclofop-methyl	0.010	pyridate	0.010
dicofol	0.010	pyrifeno	0.010
dicrotophos	0.010	pyrimethanil	0.010
dieldrin	0.010	pyriproxyfen	0.010
diethofencarb	0.010	quinalphos	0.010
difenoconazole	0.010	quintozene	0.010
diflubenzuron	0.010	resmethrin	0.010
dimethoate	0.010	simazine	0.010
dimethomorph	0.010	spinosad-A	0.010
diniconazole	0.010	spinosad-D	0.010
dinitramine	0.010	spiroxamine	0.010
dinobuton	0.010	sulfosulfuron	0.010
dinoseb	0.010	T-2.4.5-	0.010
dinoseb acetate	0.010	tebuconazole	0.010
dinoterb	0.010	tebufenozide	0.010
dioxathion	0.010	tebufenpyrad	0.010
diphenamid	0.010	tecnazene	0.010
diphenylamine	0.010	teflubenzuron	0.010
disulfoton	0.010	tefluthrin	0.010
ditalimfos	0.010	terbufos	0.010
dithianon	0.020	terbuthylazine	0.010
diuron	0.010	terbutryn	0.010
dodemorph	0.010	tetrachlorvinphos	0.010
endosulfan-alpha	0.010	tetradifon	0.010
endosulfan-beta	0.010	tetramethrin	0.010
endosulfan-sulfate	0.010	tetrasul	0.010
endrin	0.010	thiabendazole	0.010
epoxyconazole	0.010	thiacloprid	0.010
esfenvalerate	0.010	thiamethoxam	0.010
ethalfluralin	0.010	thiazopyr	0.010
ethiofencarb	0.010	thifensulfuron-methyl	0.010
ethiofencarb-sulfone	0.010	thiodicarb	0.010
ethiofencarb-sulfoxide	0.010	thiometon	0.015
ethion	0.010	thiophanate-methyl	0.010
ethirimol	0.010	tolclofos-methyl	0.010
ethofumesate	0.010	tolylfluanid	0.010

Çizelge 3.2'in devamı

BİLEŞEN	RAPORLAMA LİMİTİ (mg/kg)	BİLEŞEN	RAPORLAMA LİMİTİ (mg/kg)
ethoprophos	0.010	triadimefon	0.010
etoxazole	0.010	triadimenol	0.010
etridiazole	0.010	triallate	0.010
etrimfos	0.010	triasulfuron	0.010
famoxadone	0.010	triazophos	0.010
fenamiphos	0.010	tribenuron methyl	0.010
fenarimol	0.010	trichlorfon	0.010
fenazaquin	0.010	tridemorph	0.010
fenbuconazole	0.010	trifloxystrobin	0.010
fenchlorphos	0.010	triflumizole	0.010
fenhexamid	0.010	trifluralin	0.010
fenithrothion	0.010	triforine	0.010
fenoxycarb	0.010	tris	0.010
fenpropathrin	0.010	vamidothion	0.010
fenpropimorph	0.010	vinclozolin	0.010
fenthion	0.010	zoxamide	0.020

3.2.3. Bal örneklerinde antibiyotik analizi

Bal örneklerinde sülfonamid ve tetrasiklin grubu antibiyotik kalını miktarları örneklerin homojenize edilmesi ve örnek hazırlama işlemlerinin tamamlanmasından sonra LC-MS/MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Zai vd. 2013).

Kimyasal malzemeler ve çözeltiler:

Metanol (HPLC saflıkta), su (HPLC saflıkta), asetonitril (HPLC saflıkta), formik asit, 0.59 M okzalik asit, 0.1 M HCl, 0.1 M etilendiamintetraasetikasit (EDTA) 19.36 g Na₂EDTA.2H₂O tartılır ve sitrik asit çözeltisi ile disodyumhidrojenfosfat çözeltisinin karışımıyla çözülmüştür. Çözeltinin pH'ı NaOH veya HCl ile 4'e ayarlanmıştır. Disodyumhidrojenfosfat çözeltisi: 8.90 g disodyumhidrojenfosfat tartılmış, bir miktar suda çözülmüş ve 200 mL'ye tamamlanmıştır. Mobil faz akışı gradient programı Çizelge 3.3. de sunulmuştur. Analizi yapılan Tetrasiklin grubu antibiyotikler ve raporlama limitleri Çizelge 3.4. de ve Sülfonamid grubu antibiyotikler ve raporlama limitleri ise Çizelge 3.5. de verilmiştir.

Kütle spektrometresi ayarları:

Polarity: ESI+, capillary (kV): 3.5, source temperature: 270 °C, sheath gas: 50, auxillary gas: 20, vaporizer temperature: 50 °C, discharge current:4.0.

Cihaz Parametreleri:

- UHPLC-MS/MS sistem : Thermo Access Max UHPLC – MS/MS Sytems (ESI ionization)
- HPLC saflıkta Methanol (MeOH)
- HPLC saflıkta su (H₂O)
- Mobil faz filtrasyon (süzme) aparatı : Vakumlu , 0,45 µm filtresi ile birlikte
- Mobil faz A: 0.1 mM Okzalik Asit içeren Su
- Mobil faz B: Asetonitril - % 0.2 formik asit
- Kolon: 50 mm uzunluğunda, 2.1 mm id, 1.9-µm particle size C18 UHPLC analitik kolon ve eşdeğeri
- Kolon sıcaklığı: 40°C
- Enjeksiyon hacmi: 10µl

Çizelge 3.3. Mobil faz akışı gradient programı

Zaman	A%	B%	Akış hızı ul/min
0.00	100	0	300
1.0	100	0	300
4.0	25	75	300
6.0	100	0	300

Çizelge 3.4. Analizi yapılan Tetrasiklin grubu antibiyotikler ve raporlama limitleri

Antibiyotik	Raporlama Limiti (mg/kg)
methacycline	0,010
doxycycline	0,010
tetracycline	0,010
oxytetracycline	0,010
chlortetracycline	0,010

Tetrasiklin analizi:

- İyice homojenize edilen numunenin 5 gramı plastik kaba tartılmıştır.
- Bal numuneleri için 200 µL 0.1 M EDTA çözeltisi eklenmiştir.
- Daha sonra 15 mL metanol-su karışımı (70:30) (V:V) eklenmiştir.
- Yaklaşık 15 dk. çalkalayıcıda çalkalanmaya bırakılmıştır.
- Numune 50 mL'lik polipropilen tüpe alınarak, 3000 dv/dk olacak şekilde 5 dk. boyunca santrifüj edilmiştir.
- Örnek 5 ml'lik şırınga ile 0.45 µm PTFE filtreden vialle süzölmüştür.

- Bu işlemlerin ardından elde edilen solüsyon veya ekstraktan 500 µL alınarak LC-MS/MS vialine konulmuş, üzerine 500 µL Mobil faz A eklenmiş ve karışım vorteks ile karıştırılmıştır.

Çizelge 3.5. Analizi yapılan Sulfonamid grubu antibiyotikler ve raporlama limitleri

Antibiyotik	Raporlama Limiti (mg/kg)
sulfanilamide	0,010
sulfacetamide	0,010
sulfacetamide	0,010
sulfapyridine	0,010
sulfadiazine	0,010
sulfamethoxazole	0,010
sulfathiazole	0,010
sulfomerazine	0,010
sulfisoxazole	0,010
sulfamethizole	0,010
sulfabenzamide	0,010
sulfamethazine	0,010
sulfamonomethioxine	0,010
sulfometer	0,010
sulfamethoxypyridazine	0,010
sulfachloropyridazine	0,010
sulfaquinoxaline	0,010
sufadoxine	0,010
sulfadimethoxine	0,010
sulfaphenazole	0,010

Sulfonamid analizi:

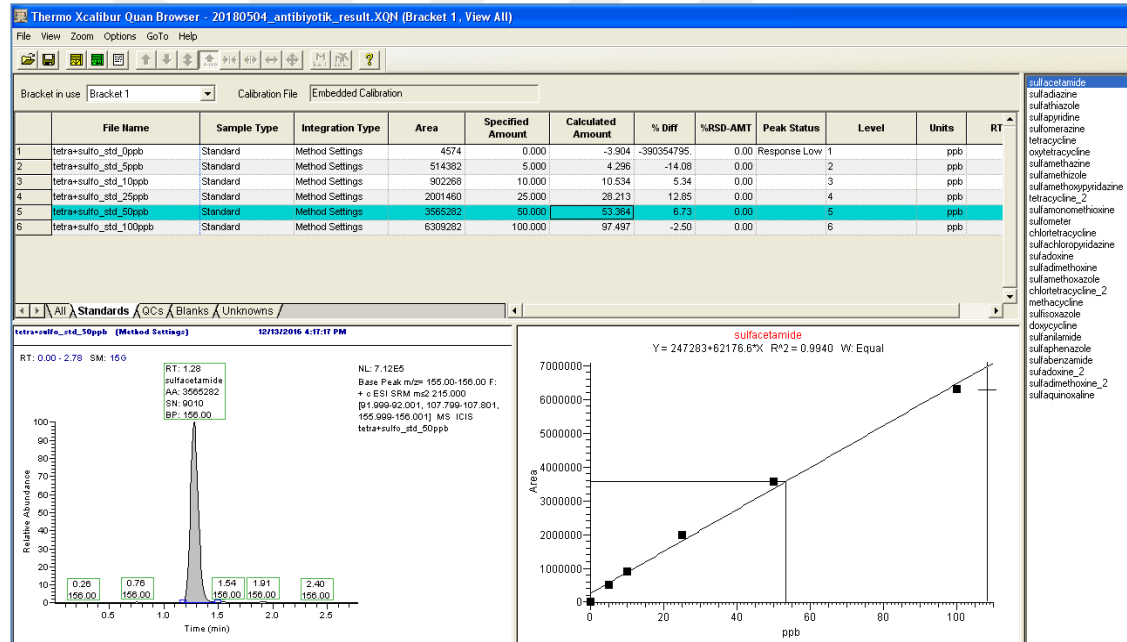
- İyice homojenize edilen numunenin 5 gramı plastik kaba tartılmıştır.
- Bal numuneleri için 4 mL 0.59 M okzalik asit çözeltisi eklenmiştir.
- Daha sonra bal numuneleri için 11 mL metanol-su karışımı (70:30) (V:V) eklenmiştir.
- Yaklaşık 15 dk. çalkalayıcıda çalkalanmaya bırakılmıştır.
- Numune 50 mL'lik polipropilen tüpe alınarak, 3000 dv/dk olacak şekilde 5 dk. boyunca santrifüj edilmiştir.
- Örnek 5 ml'lik şırınga ile 0.45 µ PTFE filtreden vial süzölmüştür.
- Bu işlemlerin ardından elde edilen solüsyon veya ekstraktan 500 µL alınarak LC-MS/MS vialine konulmuş, üzerine 500 µL Mobil faz A eklenmiş ve karışım Vorteks ile karıştırılmıştır.

Enjeksiyon:

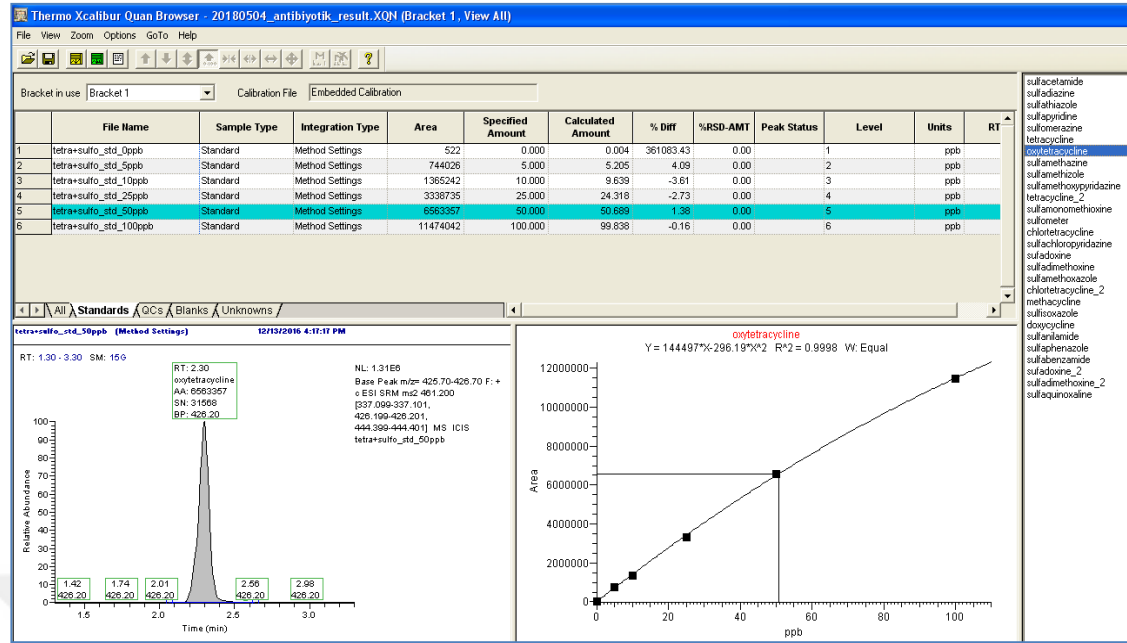
Cihazdaki aplikasyon aşağıdaki enjeksiyon sırası ile yapılmıştır.

- Blank
- Standart (kuantifikasyon limiti, hassasiyet kontrolü)
- Standart karışımı (10 x kuantifikasyon limiti, tek nokta kalibrasyon için)
- Recovery (5 x kuantifikasyon limiti)
- Maximum 10 örnek
- Matriksteki standart karışımı (10 x kuantifikasyon limiti, tek nokta kalibrasyon)
yukarıdaki sıra her 10 örnekten sonra tekrar edilmiştir.

Antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı sulfacetamide kalibrasyon parametreleri Şekil 3.3. de, oxytetracycline kalibrasyon parametreleri ise Şekil 3.4. sunulmuştur.



Şekil 3.3. Antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı sulfacetamide kalibrasyon parametreleri



Şekil 3.4. Antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı oxytetracycline kalibrasyon parametreleri

3.2.4. Bal örneklerinde naftalin analizi

Bal numunelerinde naftalin kalıntısı GC-MSD cihazı kullanılarak headspace yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Headspace yöntemi ile numunede naftalin kalıntı miktarının tespiti amacıyla, numunedeki naftalinin ısıtılması yoluyla uçucu hale gelmesi esasına dayanmaktadır (Açar 2015). Bal numuneleri amber renkli, sızdırmaz septumlu 40 mL'lik cam tüplere 10 g olarak tartılmıştır. Analiz öncesinde her numune içeren tüp 30 dk boyunca 80 °C'de su banyosunda bekletilmiştir. Böylece uçuculuğu yüksek ve ballarda bulunması muhtemel olan naftalin kalıntısı gaz fazına geçirilerek tüpün boşluk kısmında birikmesi sağlanmıştır. Tüpün bu üst kısmından gaz enjeksiyon şırıngası yardımıyla 500 µL alınarak doğrudan gaz kromatografi kütle detektörü (GC-MSD) cihazına enjekte edilmiştir. Cihaza ait özellikler ve parametreler aşağıda verilmiştir.

Kullanılan cihazlar ve ekipmanlar:

- 1 ve 5 ml'lik pipetler
- Ölçülü balonlar; şilifli, kapaklı, 100 ml'lik
- Ultrasonik Su Banyosu
- Ultra toraks
- Hassas Terazi
- SPME Fiber Assembly (Supelco – Lot:P305674E)
- Manuel Holder (Supelco – 995-0125)
- Graduated Screw Top Vial (Supelco – Lot: 5796)
- GC-MSD

Kimyasal malzemeler ve çözeltiler:

- Naftalin Standardları (Aldrich 91-20-3) , (Dr.Ehrentorfer – 20430CY , 80714)
- Hekzan
- Saf su
- Çalışma Çözeltileri : 400 ppm' lik stok çözeltiden 0,1 – 1,0 – 5,0 – 10,0 ppb olacak şekilde hekzan ile seyreltilerek hazırlanır.
- Standart çözeltiler, belirlenmiş koşullara göre GC/MSD'ye enjekte edilmiştir. Standart konsantrasyonuna karşılık gelen alıkonma süresi, pik yüksekliği ve alanlar kaydedilmiştir. Her bir standart çözelti için kaydedilen pik yüksekliği veya alan değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır.

Kromatografik şartlar:

- Cihaz: GC/Mass, GC/MS Modu: SIM
- Kolon koşulları: HP- 5 MS
- Const pressure
- Pressure: 75
- Flow: 1.3 ml/ dk.
- Solvent Delay: 5 dk.
- Kütüphane: Toxicology
- Inlet temperature : 200 °C
- Oven temperature : 50°C' de 2 dakika
- 100C/ dakika artışla 2500C Toplam süre 22 dakika

GC-MS Thermo Trace GC Ultra ISQ cihazının özellikleri;

- PTV inlet (Programmable Temperature Vaporizer for Large Volume Injection) Autosampler: Triplus Autoinjector
- Autosampler: Triplus Autoinjector Thermo Scientific HP-5MS capillary column (15 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
- Restek Capillary Grade Hydrocarbon Trap
- Vial: 2 ml amber Screw Top Vials with Caps, Septa

Tespit (LOD) ve tayin, hesaplama (LOQ) limitleri signal-to-noise oranına göre belirlenmiştir. LOD: Signal-to-noise oranı olarak, bilinen aktif konsantrasyonun test sonucunun, blank numune test sonucu ile karşılaştırılarak minimum konsantrasyonun tespit edilmesiyle hesaplanır. Genellikle 3:1 kabul edilebilir orandır. LQD: Signal-to-noise oranı olarak, bilinen aktif konsantrasyonun test sonucunun, blank numune test sonucu ile karşılaştırılarak minimum konsantrasyonun hesaplanmasıyla tespit edilir. Genellikle signal-to-noise oranı 10:1'dir. En az 5 farklı derişimde numune enjeksiyonu gözlenmesi gerekmektedir. LOD ve LQD hesaplanması amacıyla 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 ppb' lik standartlardan 5'er kez enjeksiyon yapılarak (5X5=25) ve en az beş farklı konsantrasyonda gözlemlenerek sonuç 0.1 ppb olarak tespit edilmiştir. Analizde kullanılan bal örneklerinin görüntüsü Şekil 3.5. de analiz için hazırlanan viallerin görüntüsü Şekil 3.6. da, naftalin analizinin yapıldığı GC-MSD cihazının görüntüsü Şekil 3. 7. de, naftalin analizi yapılan GC-MSD cihazı quantifikasyon programı 1. iyon (128 Dalton) tanımlama parametreleri Şekil 3.8. de, 2. iyon (102 Dalton) tanımlama

parametreleri Şekil 3.9. da ve GC-MSD cihazı naftalin standardı kalibrasyon parametreleri Şekil 3.10.da sunulmuştur.



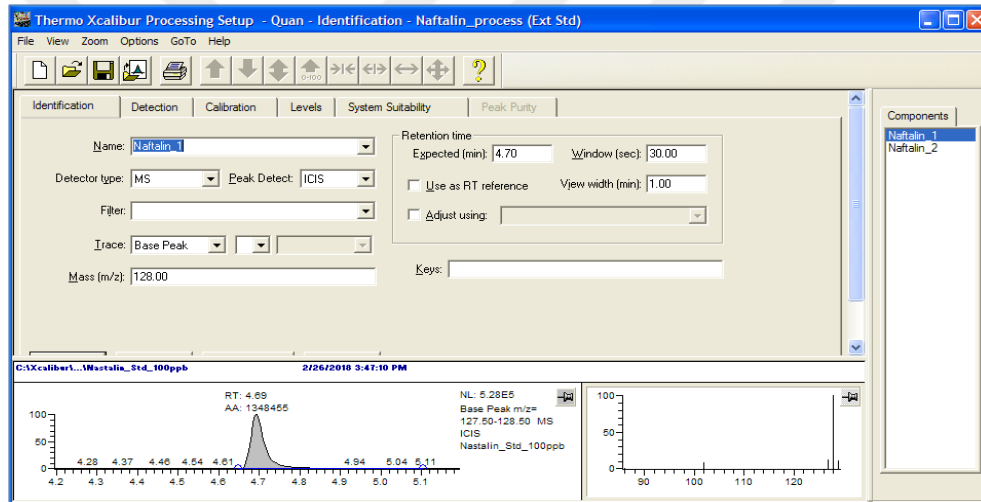
Şekil 3.5. Analizde kullanılan bal örneklerinin görüntüsü



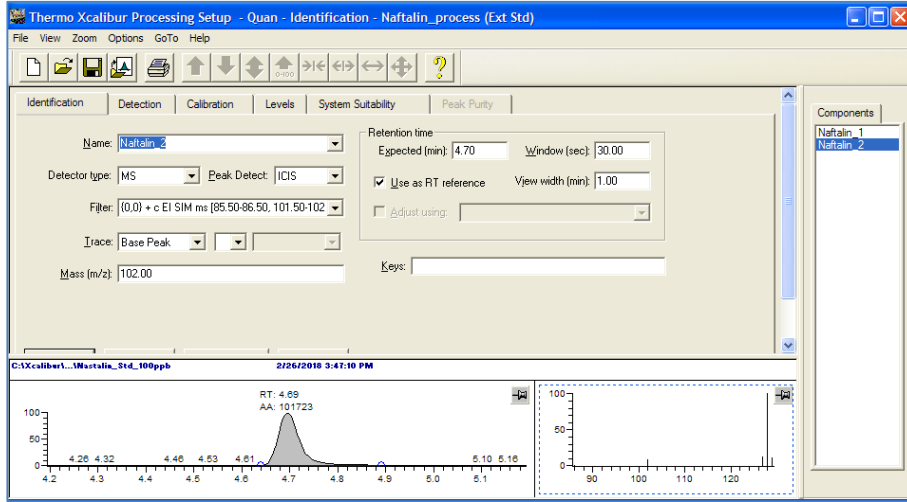
Şekil 3.6. Analiz için hazırlanan viallerin görünüşü



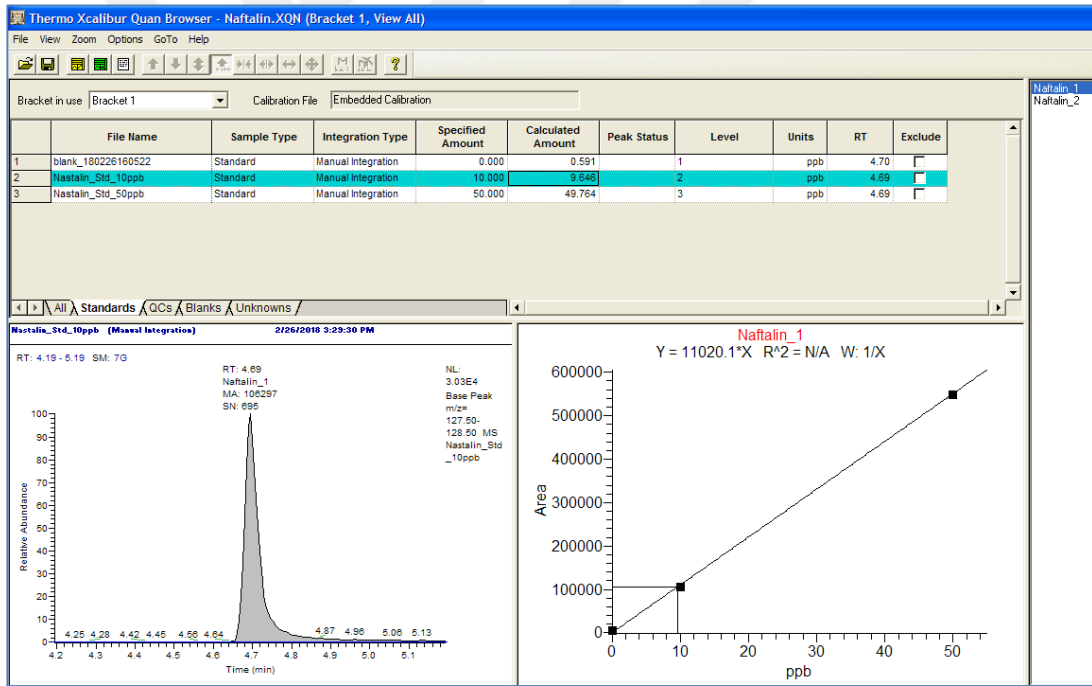
Şekil 3.7. Naftalin analizinin yapıldığı GC-MSD cihazı (Thermo Trace GC Ultra ISQ)



Şekil 3.8. GC-MSD cihazı quantifikasyon programı 1. iyon (128 Dalton) tanımlama parametreleri



Şekil 3.9. GC-MSD cihazı quantifikasyon programı 2. iyon (102 Dalton) tanımlama parametreleri



Şekil 3.10. GC-MSD cihazı naftalin standardı kalibrasyon parametreleri (10 µg/kg konsantrasyonda naftalin piki)

4. BULGULAR

4.1. Pestisit Bileşenleri Analizine İlişkin Bulgular

Sıvı Kromatografi Tandem Kütle Spektrometre (LC-MS/MS) cihazı kullanılarak 30 adet süzme bal ve 30 adet petekli bal örneği olmak üzere toplam 60 adet bal örneğinde toplam 331 adet pestisit bileşeninin kalıntı analizi yapılmıştır. Pestisit analizi LC-MS/MS cihazı kütle tarama parametreleri Şekil.4.1. de sunulmuştur. Analiz sonucunda hiçbir örnekte analizi yapılan pestisit bileşen kalıntılarına rastlanmamıştır.

Run Settings

MS Acquire Time (min): 16.00 Experiment Type: SRM

Chrom Filter Peak Width (s): 2.0 Collision Gas Pressure (mTorr): 1.5 ☒ Use Tuned Tube Lens Value

SRM Settings

Q1 Peak Width (FWHM): 0.70 Cycle Time(s): 0.400 Skimmer Offset (V): 10

#	Parent	Product	SRM Collision Energy	Retention Time	Time Window	Polarity	Trigger	Reference	Name
1	122.100	63.300	27	0.30	0.60	+	0	0	No Chloromequat chloride
2	142.000	94.000	20	0.30	0.60	+	0	0	No Methamidophos
3	142.000	125.000	10	0.30	0.60	+	0	0	No Methamidophos
4	161.100	44.500	17	0.30	0.60	+	0	0	No Daminozide
5	161.100	143.100	17	0.30	0.60	+	0	0	No Daminozide
6	189.100	102.000	15	0.30	0.60	+	0	0	No Propamocarb
7	189.100	144.000	10	0.30	0.60	+	0	0	No Propamocarb
8	207.000	89.000	16	0.30	0.60	+	0	0	No Aldicarb-sulfoxide
9	207.000	132.000	10	0.30	0.60	+	0	0	No Aldicarb-sulfoxide
10	214.100	155.000	18	0.30	0.60	+	0	0	No Omethoate
11	214.100	183.000	13	0.30	0.60	+	0	0	No Omethoate
12	218.000	79.000	30	0.30	0.60	+	0	0	No Pymetrozine
13	218.000	105.100	20	0.30	0.60	+	0	0	No Pymetrozine
14	237.100	72.100	15	0.90	1.80	+	0	0	No Oxamyl
15	237.100	90.100	10	0.90	1.80	+	0	0	No Oxamyl
16	240.100	86.200	22	0.95	1.90	+	0	0	No Aldicarb-sulfone
17	240.100	148.100	12	0.95	1.90	+	0	0	No Aldicarb-sulfone
18	163.100	88.100	10	1.00	2.00	+	0	0	No Methomyl
19	163.100	106.100	10	1.00	2.00	+	0	0	No Methomyl
20	241.000	195.000	15	1.00	2.00	+	0	0	No Picloram

Şekil 4.1. Pestisit analizi LC-MS/MS cihazı kütle tarama parametreleri

4.2. Antibiyotik Bileşenleri Analizine İlişkin Bulgular

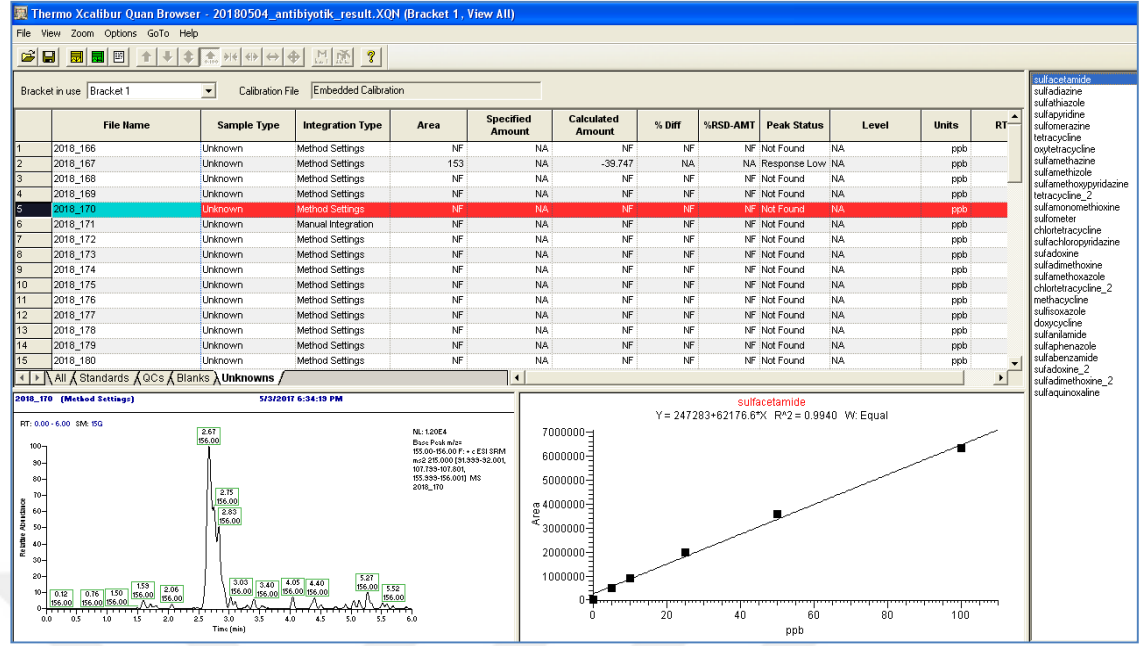
Sıvı Kromatografi Tandem Kütle Spektrometre (LC-MS/MS) cihazı kullanılarak 30 adet süzme bal ve 30 adet petekli bal örneği olmak üzere toplam 60 adet bal örneğinde 20 adet Sulfonamid grubu ve 5 adet Tetrasiklin grubu olmak üzere toplam 25 adet antibiyotik bileşeninin kalıntı analizi yapılmıştır. Tetrasiklin grubu antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı kütle tarama parametreleri Şekil 4.2. de, Sulfonamid grubu antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı kütle tarama parametreleri Şekil 4.3. de sunulmuştur. Sulfacetamide analizinde 5-AP numaralı örneğe ait kromatogram (LC-MS/MS cihazı) görünüşü Şekil 4.4. de, Sulfadiazin analizinde 3-AP numaralı örneğe ait kromatogram (LC-MS/MS cihazı) görünüşü Şekil 4.5. de sunulmuştur.

#	Parent	Product	SRM Collision Energy	Retention Time	Time Window	Polarity	Trigger	Reference	Name
1	443.000	391.000	20	3.00	6.00	+	0		No methacycline
2	443.000	426.000	20	3.00	6.00	+	0		No methacycline
3	445.200	339.200	20	3.00	6.00	+	0		No doxycycline
4	445.200	410.200	20	3.00	6.00	+	0		No doxycycline
5	445.200	426.300	20	3.00	6.00	+	0		No doxycycline
6	445.300	154.300	20	3.00	6.00	+	0		No tetracycline
7	445.300	410.300	20	3.00	6.00	+	0		No tetracycline
8	445.300	427.200	20	3.00	6.00	+	0		No tetracycline
9	461.200	337.100	20	3.00	6.00	+	0		No oxytetracycline
10	461.200	426.200	20	3.00	6.00	+	0		No oxytetracycline
11	461.200	444.400	20	3.00	6.00	+	0		No oxytetracycline
12	479.200	154.200	20	3.00	6.00	+	0		No chlortetracycline
13	479.200	444.300	20	3.00	6.00	+	0		No chlortetracycline
14	479.200	462.300	20	3.00	6.00	+	0		No chlortetracycline

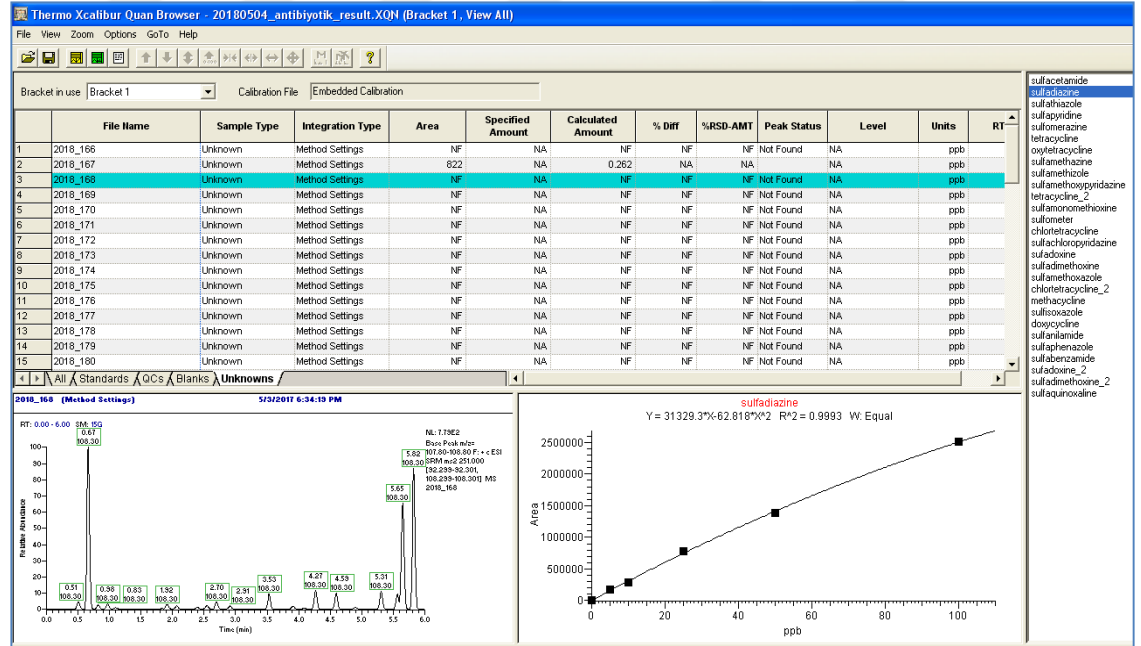
Şekil 4. 2. Tetrasiklin grubu antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı kütle tarama parametreleri

#	Parent	Product	SRM Collision Energy	Retention Time	Time Window	Polarity	Trigger	Reference	Name
1	172.900	92.900	20	3.00	6.00	+	0		No sulfanilamide
2	172.900	156.000	20	3.00	6.00	+	0		No sulfanilamide
3	215.000	92.000	15	3.00	6.00	+	0		No sulfacetamide
4	215.000	107.800	15	3.00	6.00	+	0		No sulfacetamide
5	215.000	156.000	15	3.00	6.00	+	0		No sulfacetamide
6	250.000	92.200	25	3.00	6.00	+	0		No sulfapyridine
7	250.000	184.100	25	3.00	6.00	+	0		No sulfapyridine
8	251.000	92.300	25	3.00	6.00	+	0		No sulfadiazine
9	251.000	108.300	25	3.00	6.00	+	0		No sulfadiazine
10	254.000	92.200	25	3.00	6.00	+	0		No sulfamethoxazole
11	254.000	108.200	25	3.00	6.00	+	0		No sulfamethoxazole
12	256.100	92.200	25	3.00	6.00	+	0		No sulfathiazole
13	256.100	131.000	25	3.00	6.00	+	0		No sulfathiazole
14	265.100	156.100	20	3.00	6.00	+	0		No sulfamerazine
15	265.100	172.100	20	3.00	6.00	+	0		No sulfamerazine
16	268.100	113.000	20	3.00	6.00	+	0		No sulfisoxazole
17	268.100	156.000	20	3.00	6.00	+	0		No sulfisoxazole
18	271.000	92.100	20	3.00	6.00	+	0		No sulfamethizole
19	271.000	156.000	20	3.00	6.00	+	0		No sulfamethizole
20	277.100	106.000	20	3.00	6.00	+	0		No sulfabenzamide

Şekil 4. 3. Sulfonamid grubu antibiyotik analizi LC-MS/MS cihazı kütle tarama parametreleri



Şekil 4.4. Sulfacetamide analizinde 5-AP numaralı örneğe ait kromotogram (LC-MS/MS cihazı) görünüşü (İntegre edilebilecek büyüklükte bir pik tespit edilememiştir)

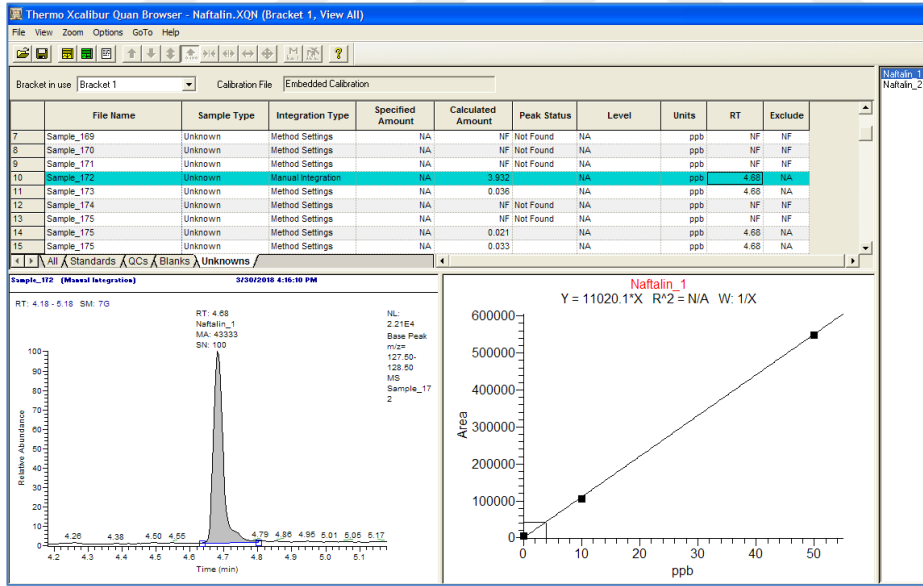


Şekil 4.5. Sulfadiazin analizinde 3-AP numaralı örneğe ait kromotogram (LC-MS/MS cihazı) görünüşü (İntegre edilebilecek büyüklükte bir pik tespit edilememiştir)

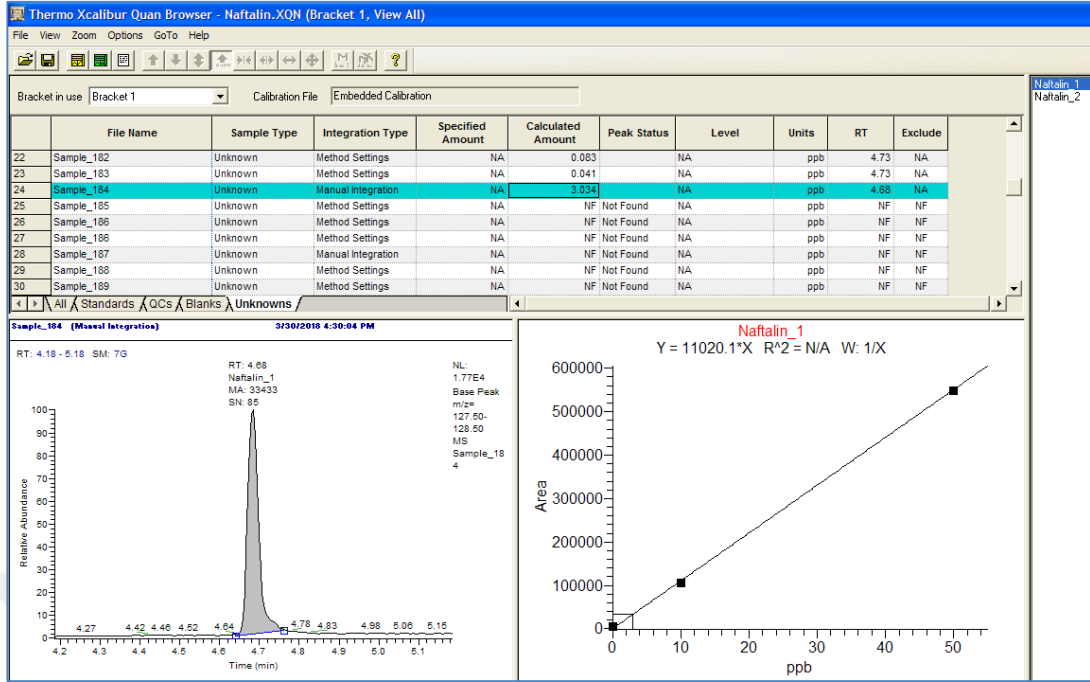
Analizi yapılan bal örneklerinin hiç birinde Çizelge 4.2 ve 4.3 de listesi verilen 20 adet Sulfonamid grubu ve 5 adet Tetrasiklin grubu olmak üzere toplam 25 adet antibiyotik bileşeninin kalıntılarına rastlanmamıştır.

4.3. Naftalin Analizine İlişkin Bulgular

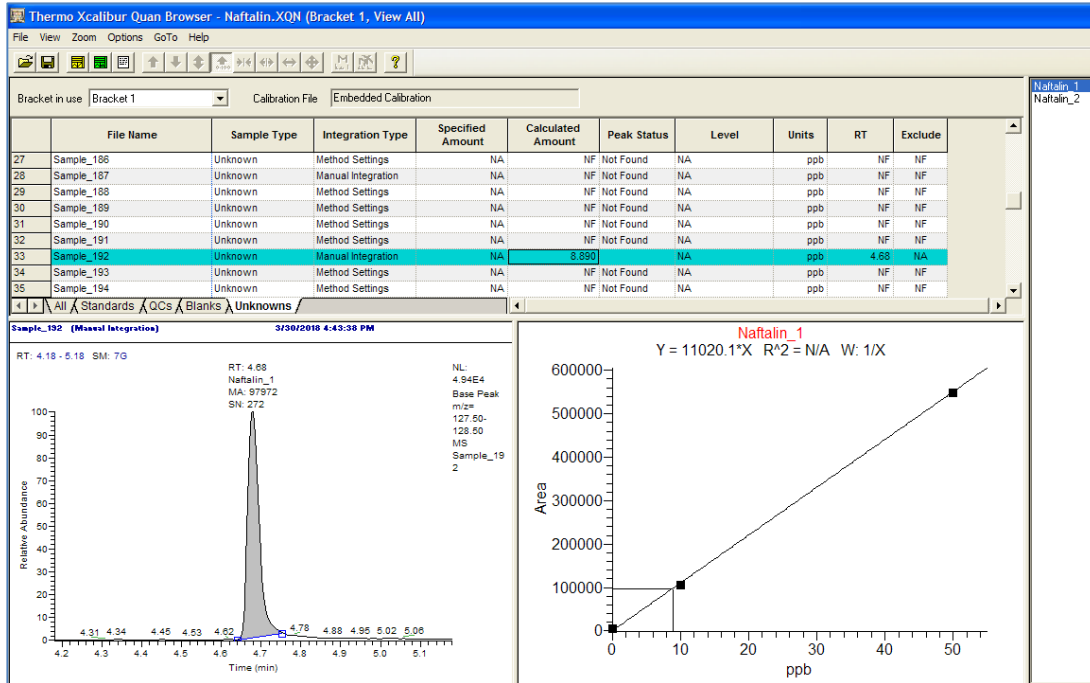
GC-MS cihazı kullanılarak 30 adet süzme bal ve 30 adet petekli bal örneği olmak üzere toplam 60 adet bal örneğinde naftalin kalıntı analizi yapılmıştır. Analiz edilen toplam 60 adet örneğin 3 adedinde naftalin kalıntısı tespit edilmiştir. 7-AP kodlu örnekte 3,9 µg/kg konsantrasyonda, 4-KP kodlu örnekte 3,0 µg/kg konsantrasyonda ve 12-KP kodlu örnekte 8,9 µg/kg konsantrasyonda naftalin kalıntısı tespit edilmiştir. Ancak Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde naftalin için maksimum kalıntı limiti 10 µg/kg olarak belirlenmiştir (Anonim 2012). Sonuç olarak maksimum kalıntı limitini aşan herhangi bir örnek tespit edilmemiştir. Naftalin kalıntısı tespit edilen 7-AP, 4-KP ve 12-KP kodlu örneklerle ait kütle spektrumu kromatogram görüntüleri Şekil 4.6, 4.7. ve 4.8. de naftalin kalıntısı olmayan bir örneğe (5-KP) ait kütle spektrumu kromatogram görüntüsü ise Şekil 4.9. da sunulmuştur.



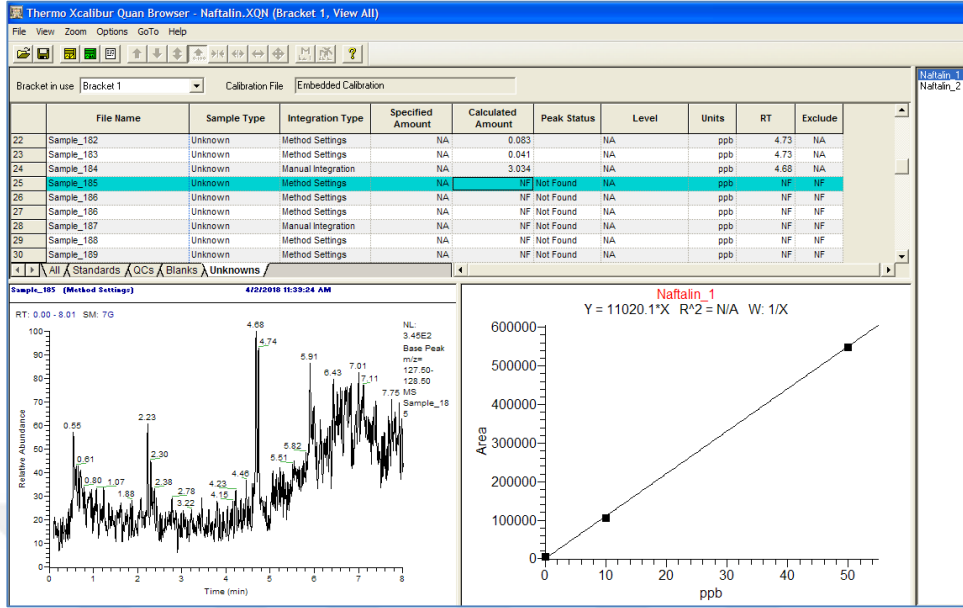
Şekil 4.6. 7-AP kodlu örneğe ait naftalin analizi kütle spektrumu kromatogram görüntüsü (Bu örnekte 3,9 µg/kg konsantrasyonda naftalin kalıntısı tespit edilmiştir)



Şekil 4.7. 4-KP kodlu örneğe ait naftalin analizi kütle spektrumu kromatogram görüntüsü (Bu örnekte 3,0 µg/kg konsantrasyonda naftalin kalıntısı tespit edilmiştir)



Şekil 4.8. 12-KP kodlu örneğe ait naftalin analizi kütle spektrumu kromatogram görüntüsü (Bu örnekte 8,9 µg/kg konsantrasyonda naftalin kalıntısı tespit edilmiştir)



Şekil 4.9. 5-KP kodlu örneğe ait naftalin analizi kütle spektrumu kromatogram görüntüsü (Bu örnekte naftalin kalıntısı tespit edilmemiştir)

5. TARTIŞMA

Tarımsal üretimde verimi artırmak amacıyla özellikle son çeyrek yüzyılda geliştirilen teknik ve uygulamalar hem bitkisel üretimde hem de bal arısı yetiştiriciliğinde kimyasal madde kullanımını artırmıştır. Bu nedenle günümüzde bal arıları daha yoğun bir şekilde kimyasal maddelerin olumsuz etkilerine maruz kalmaktadır. Nitekim son yıllarda özellikle ABD ve Avrupa ülkelerinde yaşanan yoğun bal arısı koloni kayıplarında da en önemli etmenin pestisitler olduğu düşünülmektedir. Ayrıca antibiyotik kalıntısından dolayı özellikle Çin orijinli balların ABD' ye satışında sınırlamalar getirilmiş ve geçmiş yıllarda da bazı Türk ballarında naftalin kalıntısından dolayı ihracatta sorunlar yaşanmıştır. Bu nedenlerle son yıllarda bal arısı ürünlerinde kalıntı belirlenmesine yönelik araştırmalar artmıştır. Kalıntı analiz tekniklerindeki gelişmeler de daha güvenilir ve hızlı sonuçların elde edilmesini sağlamıştır.

Bal arısı yetiştiriciliğinin binlerce yıldır yapıldığı bir coğrafyada bulunan Türkiye günümüzde de çok önemli bir arıcılık ülkesidir. Son çeyrek yüzyıldır ABD ve Avrupa Ülkeleri'nin bal arısı koloni sayılarında çok önemli düşüşler yaşanmışken ülkemizde koloni sayısı ve toplam bal üretimi sürekli artmış ve 2017 yılı verilerine göre yaklaşık 8 milyon adet bal arısı koloni varlığı ve 115 bin ton yıllık bal üretimi ile dünyada Çin den sonra ikinci sıraya yükselmiştir (Anonim 2018). Ancak kovan başına bal verimi bu süreçte bir türlü artırılmamış ve yıllık 14-15 kg ile dünya ortalamasının (20 kg) oldukça altında kalmıştır. Arıcılıkta verimliliği etkileyen faktörler arasında hastalık ve zararlılar ön sırada yer almaktadır. Kimyasal ilaçlama uygulamalarının kolay olması ve hızlı sonuç alınması nedeni ile arıcıların ilk tercihi haline gelmiştir. Bitkisel üretimde ve bal arısı yetiştiriciliğinde hastalık ve zararlılara karşı kullanılan kimyasal ilaçlar arı ürünlerinde kalıntıya yol açmakta ve halk sağlığını tehdit etmektedir. Kalıntıya yol açan bileşiklerin başında pestisitler yer almaktadır. Arı ürünlerine pestisitler, direkt bal arılarının pestisitlerle teması veya pestisitlerin kovana uygulanması ile bulaşmaktadır. Dolaylı olarak ise bitkisel üretimde hastalık ve zararlılarla mücadele için uygulanan pestisitlerin bal arılarına bulaşması ve bal arıları ile kovana taşınması sonucu gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada Antalya ili Akseki ve İbradı ilçelerinde 15 arıcıdan alınan toplam 60 adet bal örneğinde 331 adet pestisit bileşeni kalıntısı incelenmiş ve hiçbir örnekte kalıntı saptanmamıştır. Örnek alınan bölgenin yoğun monokültür bitki yetiştiriciliğinin yapıldığı bir bölge olmaması nedeniyle bitkisel üretimde hastalık ve zararlılarla mücadele için uygulanan pestisitlerden kaynaklanan kalıntıya rastlanmaması beklenen bir sonuç olmuştur. Ancak özellikle Trakya Bölgesi'nde ayçiçeği, Akdeniz ve Ege Bölgeleri'nde pamuk gibi monokültür tarımın yapıldığı ve bal üretildiği alanlarda bitkisel üretimde kullanılan pestisitlerin arı ürünlerinde kalıntı bırakma olasılığı dikkate alınmalı ve incelenmelidir. Balda kalıntıya yol açan pestisitlerin en önemli kaynağı ülkemizdeki tüm kovanlara bulaşmış olan, ekonomik kayıplara yol açan ve hızlı yayılan bir dış parazit olan arı akarına (varroa'ya) karşı yapılan kimyasal mücadeledir. Bu akarın 1976 yılında Bulgaristan'dan Trakya'ya girdiği tahmin edilmektedir. Salgın yaptığı yıllarda 600.000 adet koloninin sönmesine yol açmıştır. Günümüzde bütün ülke kovanlarında görülmektedir ve çeşitli mücadele yöntemleri ile kovan içinde çoğalması engellenmektedir. Varroa ile mücadele amacıyla malathion, amitraz, bromoprophylate, coumaphos, fluvanilate, flumethrin gibi farklı ülkelerde çok sayıda kimyasal madde kullanılmıştır. Üzerinde en çok araştırma yapılan arı zararlısı olan varroa ile mücadele amacıyla ıslah çalışmaları yapılmış, fiziksel ve biyolojik mücadele yöntemleri

geliştirilmiş ve kalıntı bırakmayan birçok bileşik de denenmiştir. Ülkemizde ruhsatlı ilaçların yanı sıra birçok ruhsatsız ilaç da varroa mücadelesinde kullanılmaktadır (Tutkun ve İnci 1992).

Ülkemiz ballarında pestisit kalıntılarının belirlenmesine yönelik araştırmalara 1980' li yıllarda başlanmıştır. Bulakeri ve Tufan (1986) Marmaris-Fethiye yörelerinden 134 bal örneğinde pestisit kalıntısını araştırmışlar ve 27 bal örneğinde malaokane kalıntısı bulmuşlardır. Selçukoğlu (1999) doktora tez çalışmasında Çukurova Bölgesi'nde toplanan 135 bal örneğinde amitraz ve fluvalinate kalıntılarını incelemiş ve hiçbir örnekte fluvalinate kalıntısına rastlamadığını ancak 25 örnekte Amitraz kalıntısına rastladığını belirtmiştir. Gül (2008) tarafından yapılan doktora tez çalışmasında ise Türkiye genelinden 200 arıcıdan alınan 600 adet ve marketlerden toplanan 10 adet bal örneğinde yapılan pestisit kalıntı analizinde ise Türkiye geneli amitraz kalıntı miktarı % 4.7 coumaphos kalıntı miktarı ise % 1.4 olarak tespit edilmiştir. Derebaşı vd. (2014) Karadeniz Bölgesi'ndeki 17 ilde bulunan arıcılardan toplanan 209 petekli bal örneğinde yapıları pestisit kalıntı analizinde ise amitraz ve flumethrin'i sırasıyla % 21 ve 34.9 oranında ve 57.9 - 167.4 ppb ve 20.9 - 38.6 ppb aralığında saptanmışlardır. Saygılı (2017) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında ise Kırklareli İli civarında arıcılık yapan 57 üreticiden alınan petek örneklerinde imidacloprid, tribenuron metil, propargit ve pendimethalin pestisit kalıntılarının tespiti yapılmış ve 57 örneğin 11 adedinde propargit ve 4 adedinde de pendimethalin seviyesini maksimum kalıntı seviyelerinin üzerinde tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında incelenen bal örneklerinde 331 adet pestisit bileşeninin kalıntısına rastlanmamıştır. Bu sonuçlar örnek alınan bölgedeki arıcıların varroa mücadelesinde gerekli özeni gösterdiklerini doğrulamaktadır. Varroa mücadelesinde erken ilkbaharda ve geç sonbaharda ruhsatlı ilaçların önerilen dozda kullanılması balda kalıntı riskini önlemede en öncelikli uygulamadır.

Bal arılarında yavru çürüklüğü hastalıklarına karşı kullanılan antibiyotikler de önemli bir kalıntı kaynağıdır. Avrupa Birliği antibiyotikle tedaviye izin vermemektedir. Antibiyotiklerin kullanımına izin verilmediği için maksimum kalıntı limitleri (MRL) de belirtilmemiştir. Ülkemiz ballarında yapılan çalışmalarda antibiyotik kalıntısına rastlanmış ve özellikle bal ihracatında bu durum önemli bir sorun yaratmıştır. Bu nedenle ülkemizde de antibiyotik kullanımı yasaklanmıştır. Uludağ (2008) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında Ege Bölgesi'nde tüketime sunulan ballar sülfonamid grubu antibiyotik kalıntıları yönünden araştırılmıştır. Bu amaçla, üretim miktarları göz önünde tutularak bölge illerinden toplam 103 adet bal örneği toplanmıştır. Ege bölgesinden toplanan 103 bal örneğinin % 23'ünde sülfonamid grubu anibiyotik kalıntısı tespit edilmiş olup, pozitif örneklerin % 68'inin sülfametazin, % 12'sinin sülfamerazin, ve % 20'sinin de sülfametoksazol ile kontamine olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, toplanan bal örneklerinde yaygın olarak sülfonamid grubu pestisit kalıntılarına rastlanmış ve Ege Bölgesi arı yetiştiricilerinin yasadışı olarak bu ilaçları kullandıkları tespit edilmiştir. Gül (2008) tarafından yapılan doktora tez çalışmasında ise Türkiye genelinden 200 arıcıdan alınan 600 adet ve marketlerden toplanan 10 adet bal örneğinde biyokimyasal, mineral madde, antibiyotik, pestisit ve naftalin kalıntıları ile polen içerikleri analiz edilmiştir. Türkiye genelinde toplanan tüm bal örneklerinde yapılan antibiyotik analizlerinde % 29.5 oranında sülfonamid, % 3.3 oranında tetracycline, % 11.9 oranında streptomycine kalıntıları içerdiği belirlenmiştir. Derebaşı vd. (2014) Karadeniz Bölgesi'ndeki 17 ilde bulunan arıcılardan 2007 yılında toplanan 209 petekli bal örneğinde fiziko-kimyasal

özellikleri incelemişler ve kalıntı analizleri yapmışlardır. İncelenen 209 bal örneğinden 13 adedinde streptomycin 59 adedinde sulphonamide ve 7 adedinde de tetracycline tespit etmişler ve bu örneklerin hem uluslararası hem de ulusal bal kodeksine uygun olmadığını belirtmişlerdir. Kortel (2015) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında ise Erzurum ilinde satışa sunulan marketlerden toplanan toplam 20 bal örneğinde (10 farklı markadan) 8 pestisidin ve antibiyotiklerin kalıntıları araştırılmıştır. İncelenen bal örneklerinin 8 adedinde sülfametazin, 2 adedinde tetrasiklin ve 2 adedinde de oksitetrasiklin kalıntısı içerdiği belirlenmiştir. Sonuçlar; ülkemiz bal arısı yetiştiriciliğinde antibiyotik kullanımının yasak olmasına rağmen, Erzurum ilinde bazı arıcıların antibiyotik kullanıldığını göstermektedir. Saygılı (2017) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında ise Kırklareli ili civarında arıcılık yapan 57 üreticiden alınan petek örneklerinde yapılan analiz sonucunda herhangi bir antibiyotik kalıntısı bulunmamıştır. Benzer şekilde bu çalışmada da incelenen bal örneklerinin hiç birinde 20 adet sulfonamid grubu ve 5 adet tetrasiklin grubu olmak üzere toplam 25 adet antibiyotik bileşeninin kalıntısına rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmanın sonuçları da son yıllarda antibiyotik kullanımının engellenmesinde önemli kazanımlar sağlandığını göstermektedir.

Mum güvesi (*Galleria mellonella* L.) bir sonraki yıl kullanılmak üzere saklanan peteklerde önemli hasarlara neden olan bir zararlıdır. Petekleri mum güvesinden korumak amacıyla kullanılan naftalinin zararlı etkilerinin ortaya çıkması sonucunda birçok ülkede naftalin kullanımı yasaklanmıştır. Avrupa Birliği'nde 2005 yılından itibaren naftalin için izin verilen maksimum kalıntı limiti 10 µg/kg (ppb) olarak belirlenmiştir (EC 396/2005). Bu limit aynı düzeyde (10 ppb olarak) Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde de yer almaktadır (Anonim 2012). Türk ballarının naftalin içeriği ile ilgili araştırmalara 2000'li yıllarda başlanmıştır. Beyoğlu ve Omurtag (2007) analiz edilen 100 adet bal örneğinin bir tanesinde 1,13 µg/kg düzeyinde naftalin kalıntısı tespit etmiştir. Gül (2008) tarafından yapılan doktora tez çalışmasında ise Türkiye genelinden 200 arıcıdan alınan 600 adet ve marketlerden toplanan 10 adet bal örneğinde naftalin kalıntısı yönünden analiz etmiş, çalışma sonunda sadece 5 örnekte naftalin kalıntısı tespit ederken, bunların hiçbirini yasal sınırın üzerinde bulunmamıştır. Bağçe (2009) tarafından yapılan yüksek lisans çalışmasında ise temel petek üreten 4 işletmeden alınan temel peteklere naftalin uygulaması yapılmış ve örnek alınan temel peteklerin başlangıç düzeyleri kalıntı miktarları ve 60, 120 ve 180 gün süreyle havalandırılması sonucundaki kalıntı miktarları belirlenmiştir. Sonuç olarak, temel peteklerin 60 gün havalandırma ile kalıntı miktarının önemli düzeyde ($P<0.05$) azaldığı belirlenmiştir. Şireli (2013) tarafından yürütülen bir projede ise Türkiye'nin farklı iklim ve coğrafik bölgelerinde üretilen ve Ankara'da tüketime sunulan 120 adet ticari süzme bal (98 adet süzme çiçek bal, 22 adet süzme çam bal) örneğinde naftalin kalıntısı GC-MS yöntemi ile belirlenmiştir. İncelenen örneklerin % 9,16'sının (120/11) naftalin kalıntısı yönünden pozitif olduğu saptanmıştır. Pozitif bal örneklerindeki naftalin kalıntı düzeyinin ise 1,1 ile 6,2 ppb arasında olduğu belirlenmiştir. Derebaşı vd. (2014) Karadeniz Bölgesi'ndeki 17 ilde bulunan arıcılardan toplanan 209 petekli bal örneğinde naftalin kalıntısını incelemişlerdir. Ortalama naftalin kalıntısı 4.04 ± 0.48 µg/kg olmasına karşın, 20 örnekte naftalin kalıntısı limitlerin (10 ppb) üstünde bulunmuştur. Tosunoğlu (2015) ise Bursa ilinde satışa sunulmuş olan 45 bal örneğinde GC-MS cihazı kullanarak naftalin analizi yapmış ve analiz sonucunda çalışılan hiçbir örnekte tespit limiti olan 2 µg/kg değerinin üzerinde naftalin kalıntısına rastlamamıştır. Gölge vd. (2017) Adana, Osmaniye ve Mersin illerindeki market ve bal üreticilerinden

2015 ve 2016 yıllarında tedarik edilen toplam 90 adet süzme balda GC-MS ile naftalin analizleri yapmışlar ve örneklerin sadece bir tanesinde 115.234 ppb düzeyinde naftalin tespit etmişlerdir. Bu çalışmada da GC-MS cihazı kullanılarak 30 adet süzme bal ve 30 adet petekli bal örneği olmak üzere toplam 60 adet bal örneğinde naftalin kalıntı analizi yapılmıştır. Analiz edilen toplam 60 adet örneğin 3 adedinde Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde naftalin için belirtilen 10 µg/kg düzeyinin altında 3,0 µg/kg, 3,9 µg/kg ve 8,9 µg/kg düzeyinde naftalin kalıntısı tespit edilmiştir. Naftalin konusunda bu çalışmanın ve son yıllarda yapılan araştırmaların sonuçları geçmiş yıllarda ülkemiz ballarında önemli bir sorun olan naftalin kalıntısı probleminin giderek azaldığını göstermektedir. Ayrıca bu çalışmadan elde edilen önemli bir bulguda da üç naftalin kalıntısı tespi edilen petekli bal örneklerinden alınan süzme bal örneklerinde naftalin kalıntısına rastlanmamasıdır. Bu sonuç da petekli balların süzme ballara göre naftalin kalıntısı bakımından daha fazla risk taşıdığını doğrulamaktadır.



6. SONUÇLAR

Zengin bitki örtüsü, iklimsel özellikleri ve insan kaynağı dikkate alındığında Türkiye’de arıcılık hem ülke insanına sağlıklı ürünler sunabilecek hem de önemli ihracat geliri sağlayabilecek potansiyeli olan bir sektördür. Türkiye, bal üretimi bakımından dünyada ilk beş ülke arasında yer almasına karşın verimlilikte, kalitede ve ihracatta önemli sorunlar yaşamaktadır. Varroa’ya karşı kullanılan pestisitlerin, yavru hastalıklarına karşı kullanılan antibiyotiklerin ve büyük mum güvesine karşı kullanılan naftalinin bal ve bal mumundaki kalıntıları, piyasaya sürülen sahte ve tağşiş edilmiş ballar arı ürünlerinin saf, doğal imajını bozmakta, tüketicilerde kaygı ve isteksizlik yaratmakta ve halk sağlığı ve gıda güvenliği açısından da risk oluşturmaktadır. Ayrıca bu uygulamalar Türkiye’nin birçok Avrupa Birliği ülkelerine ve ABD’ ne yaptığı bal ihracatında da en önemli sorunları oluşturmaktadır.

Ülkemizdeki ballarda kalıntı miktarının azaltılması için yoğun çaba sarf edilmektedir. Antibiyotik ve naftalin kullanımı yasaklanmış, üretilen balların bütün süreçlerde denetlenebilmesi için de ABD ve Avrupa Birliği ülkelerindekine benzer şekilde hazırlanan bal tebliğ ve bal eylem planı uygulamaya konulmuştur. Bütün bu gelişmelere karşın son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar ülkemiz ballarında kalıntı sorununun tamamen çözülmediği göstermektedir. Bu çalışmada Antalya ili Akseki ve İbradı ilçelerinde 15 arıcıdan alınan toplam 60 adet bal örneğinde 331 adet pestisit bileşeni, 25 adet antibiyotik bileşeni ve naftalin kalıntısı incelenmiş ve süzme ve petekli bal örneklerini kalıntı içeriği bakımından karşılaştırılmıştır. Sınırlı bir bölgede ve örnek sayısında yapılan bu çalışma sonuçlarına bağlı olarak ülke balları ile ilgili genel bir değerlendirmede bulunmak gerçekçi ve bilimsel bir yaklaşım olmayacaktır. Bununla birlikte en az 30 kovana sahip, ticari olarak arıcılık yapan arıcılardan alınan 60 bal örneğinin hiç birinde incelenen pestisit ve antibiyotik bileşenlerinin kalıntısının bulunmaması ve yalnız üç örnekte de Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde naftalin için belirtilen 10 µg/kg düzeyinin altında naftalin tespiti edilmesi ülkemiz ballarındaki kalıntı sorununun çözümünde arıcıların eğitimi, hızlı kalıntı analiz ve izleme tekniklerinin geliştirilmesi gibi bazı uygulamaların önemli katkı sağladığını göstermektedir. Analiz edilen bal örneklerinde pestisit ve antibiyotik bileşenlerinin kalıntısına rastlanmadığı için bu bileşenlerin süzme ve petekli bal örnekleri içerisindeki değişimi tespit edilememiştir. Yalnız üç petekli bal örneğinde Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde naftalin için belirtilen 10 µg/kg düzeyinin altında 3,0 µg/kg, 3,9 µg/kg ve 8,9 µg/kg düzeyinde naftalin kalıntısı tespit edilmiştir. Bu üç naftalin kalıntısı tespiti edilen petekli bal örneklerinden alınan süzme bal örneklerinde naftalin kalıntısına rastlanmaması petekli balların süzme ballara göre naftalin kalıntısı bakımından daha fazla risk taşıdığını göstermektedir.

Bazı ülkelerde hiç olmayan, bazı ülkelerde ise çok az miktarda olan petekli bal tüketimi ülkemizde oldukça yaygındır. Türkiye’nin önemli bir bal mumu ithalatçısı olması, bal arılarının peteği üretmek için fazla işgücü harcamaları ve bal tüketmeleri, bal mumunun değerli bir besin olmaması ve sindirilmeden atılması, ithal edilen veya kontrolsüz ülkeye giren bal mumlarının patojen taşıma riskinin yüksek olması, bal mumundan temel petek üretme sürecinde steril koşulların sağlanmaması ve insan sağlığını tehdit edecek bazı maddelerin katılma riski gibi birçok nedenle süzme balların tercih edilmesi gerekmektedir. Ayrıca bal mumu kimyasalları emen ve depolayan bir yapıdadır. Bu çalışmanın sonuçları da balmumunun diğer bir ifade ile peteğin naftalin gibi uçucu olan çok zararlı bir bileşiği emdiği ve kalıntı bıraktığını doğrulamaktadır.

Tüketiciler petekli balın daha doğal olduğunu düşünürlerken aslında süzme ballara oranla daha fazla riskle karşı karşıya kalmaktadırlar. Bu nedenle ilgili kamu kurumları, arıcılık örgütleri ve bal sektörünün temsilcileri tüketicileri bu konuda doğru bilgilendirmeleri ve petekli bal tüketimi yerine süzme bal tüketimini teşvik etmeleri yararlı olacaktır.

Bal arılarının ve arı ürünlerinin zirai mücadele ilaçlarının olumsuz etkilerinden korunması için bikisel üretim yapan çiftçilerin resmi gazetede yayınlanan (30.11.2011 tarih ve 28128 sayı) zirai mücadele tebbirlerine uyması sağlanmalıdır. Bu çerçevede; plansız rastgele ilaçlamalar yapılmamalı, ilaçlamalar kültür bitkilerinin çiçeklenme döneminde kesinlikle yapılmamalı ve mümkünse arı uçuşlarının seyrek olduğu Şubat-Mart aylarında ilaçlamalar tamamlanmalı, ilaçlamalardan önce çevredeki arıcılar bilgilendirilmeli, toz ilaçlar yerine sıvı ve granül ilaçlar tercih edilmeli, etki süresi ve kalıcılığı kısa olan ilaçlar kullanılmalı ve kullanılan ilaçların çevredeki su kayanlarına karışması önlenmelidir.

Arı Yetiştiricileri Birlikleri tarafından arıcıların, hastalık ve zararlılarla mücadele konusundaki eğitimlerinin artırılarak sürdürülmesi, arı hastalık ve zararlılarına karşı yapılacak ilaçlamaların bal üretim dönemi dışında, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde yapılması, özellikle varroa' ya karşı ruhsatlı ilaçların aynı zaman diliminde aynı bölgede toplu olarak yapılmasının sağlanması, peteklerin korunmasına yönelik risk taşımayan ve kolay uygulanan yöntemlerin geliştirilmesi arı ürünlerinde kalıntının önlenmesine önemli katkı sağlayacaktır.

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

7. KAYNAKLAR

- Açar, Ö.Ç. 2015. Pestisit analizleri eğitim notu. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı, Ankara, 31 s.
- Anonim, 2012. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, Tebliğ No: 2012/58, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Resmi Gazete, 27.07.2012 ve 28366 sayı.
- Anonim, 2018 Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Hayvancılık Genel Müdürlüğü, <https://www.tarimorman.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/HAYGEM.pdf> [Son erişim tarihi: 24.12.2018].
- Bağce, A. 2009. Arıcılıkta kullanılan temel peteklerde naftalin kalıntısının belirlenmesi üzerinde bir araştırma. Yüksek lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 54 s.
- Beyoğlu, D. ve Omurtag, G.Z. 2007. Occurrence of naphthalene in honey consumed in Turkey as determined by high pressure liquid chromatography. *Journal of Food Protection*, 7: 7-15.
- Blasco, C., Fernandez, M., Pena, A., Lino, C., Silveira, I., Font, G. and Picoa, Y. 2003. Assesment of pesticide residues in honey samples from Portugal and Spain. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 51: 8132-8138.
- Bulakeri, N. ve Tufan, G. 1986. İzmir ve çevresindeki ballarda pestisit kalıntılarının saptanması. İzmir Gıda Kont. ve Arş. Enst.1985 Yılı Raporları, 34-48 s.
- Calatayud, V. P., Calatayud, F., Simo, E. and Pico Y. 2017. Occurrence of pesticide residues in Spanish beeswax. *Science of the Total Environment*, 606: 745-754.
- Chauzat, M.P. and Faucon, J.P. 2007. Pesticide residues in beeswax samples collected from honey bee colonies (*Apis mellifera* L.) in France. *Pest Management Science*, 63:1100-1106.
- Davies, A.M.C. 1978. Proline in honey: An osmoregulatory hypothesis. *Journal of Apicultural Research*, 17 (4): 227-233.
- Derebaşı, E., Bulut, G., Col, M., Güney, F., Yaşar, N. ve Ertürk, Ö. 2014. Physicochemical and residue analysis of honey from black region of Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23(1):10-17.
- Doğaroğlu, M. 2009. Modern Arıcılık Teknikleri. Türkmenler Matbaacılık, Tekirdağ, 270 s.
- Eissa, F., Sanaa El-Sawi, S. and Zidan, N.E. 2014. Determining pesticide residues in honey and their potential risk to consumers. *Pol. J. Environ. Stud.*, 23 (5): 1573-1580.
- Farooqi, M.A., Hasan, M., Sabri, M.A. and Javed, N. 2015. Performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *Pakistan J. Zool.*, 47(4):965-970.
- Fıratlı, Ç., Genç, F., Karacaoğlu, M. ve Genç, H.V. 2000. Türkiye arıcılığının karşılaştırmalı analizi, sorunlar, öneriler. Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi Bildirileri, ss.811-826. Ankara.
- Gölge, Ö., Hepsağ, F. ve Kılınççeker, O. 2017. Determination of naphthalene levels of honey in eastern mediterranean region. *ADYÜTAYAM*, 5 (2):14-23.

- Gül, A. 2008. Türkiye’de üretilen bazı balların yapısal özelliklerinin gıda güvenliği bakımından araştırılması. Doktora tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, 231s.
- Gürel, F. 2012. Arıcılık sektörü ve etik ilkeler. TSE, *Standart Ekonomik ve Teknik Dergi*, 601: 74-79.
- Gürel, F. 2015. Balda taklit ve tağşiş. Arıcılık Araştırma Enstitüsü, *Arıcılık Araştırma Dergisi*, 7(13): 2-4.
- Irungu, J., Raina, S. and Torto, B. 2016. Determination of pesticide residues in honey: A preliminary study from two of Africa’s largest honey producers. *International Journal of Food Contamination*, 3: 14.
- Kortel, A. 2015. Erzurum ilinde satılan ballarda önemli bazı ilaç kalıntılarının analizi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 37 s.
- Kumova, U. ve Korkmaz, A. 2001. Arı Yetiştiriciliği. TÜBİTAK, Türkiye Tarımsal Araştırma Projesi Yayınları, Adana, 71 s.
- Lehotay, S., Neil, M. O., Tully, J., Valverde, A., Contreras, M., Mol, et al. 2007. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: Collaborative study. *Journal of AOAC International*, 90 (2): 485-520.
- Lozano, A., Hernando, M.D., Ucles, S., Hakme, R. and Fernandez-Alba, A.R. 2019. Identification and measurement of veterinary drug residues in beehive products. *Food Chemistry*, 274: 61-70.
- Manning, R. 2018. Chemical residues in beebread, honey, pollen and wax samples collected from bee hives placed on canola crops in Western Australia. *Journal of Apicultural Research*, 57(5): 696-708.
- Saygılı, M. 2017. Kırklareli ilinde arıcılık faaliyeti yapan üreticilerden toplanan peteklerde antibiyotik ve pestisit kalıntısı aranması. Yüksek lisans tezi. Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, 53 s.
- Selçukoğlu, E. 1999. Çukurova Bölgesi’nde toplanan bal örneklerinden amitraz ve fulvalinate kalıntılarının belirlenmesi. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 110 s.
- Şireli, T. 2013. Süzme ballarda GC-MS metodu ile naftalin kalıntısının incelenmesi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi Sonuç Raporu, BAP No: 12H3338002 (yayınlanmamış), Ankara. 22 s.
- Tosunoğlu, H. 2015. Bursa ilinde satışa sunulmuş balların naftalin kalıntısı yönünden incelenmesi. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 15 (2):41- 46.
- Tutkun, E. ve İnci, A. 1992. Bal arısı zararlıları hastalıkları ve tedavi yöntemleri. Demircioğlu Matbaacılık, Ankara, 156 s.
- Uludağ, R. 2008. Ege bölgesinde tüketime sunulan ballarda sülfonamid kalıntılarının araştırılması. Yüksek lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 67 s.
- White, J.W. 1978. Honey. *Advances in Food Research*, 4: 287-374.

- Zai, I.U.M., Rehman, K. and Hussain, A. 2013. Detection and quantification of antibiotics residues in honey samples by chromatographic techniques. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 14 (5): 683-687.



ÖZGEÇMİŞ

ERKAN ÇAKAR

erkancakar@live.fr



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2016-2019	Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Atatürk Üniversitesi
2009-2013	Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Erzurum
Ön Lisans	Anadolu Üniversitesi
2007-2009	Açıköğretim Fakültesi, Laborant ve Veteriner Sağlık Bölümü, Eskişehir

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

İlçe Tarım ve Orman Müdürü	Tarım ve Orman Bakanlığı
2015- Devam Ediyor	İbradı İlçe Müdürlüğü, Antalya
Ziraat Mühendisi	Tarım ve Orman Bakanlığı
2014-2015	İbradı İlçe Müdürlüğü, Antalya
Veteriner Sağlık Teknikeri	Tarım ve Orman Bakanlığı
2013-2014	Döşemealtı İlçe Müdürlüğü, Antalya
2009-2013	Köprüköy İlçe Müdürlüğü, Erzurum
Veteriner Sağlık Teknisyeni	Tarım ve Orman Bakanlığı
2004-2009	Kozluk İlçe Müdürlüğü, Batman

