

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cengiz MUKU

**DOĞU AKDENİZ BÖLGESİ BALLARININ NAFTALİN VE
PESTİSİT KALINTILARININ LC/MS/MS VE HS-SPME
GC/MS İLE BELİRLENMESİ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA-2019

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞU AKDENİZ BÖLGESİ BALLARININ NAFTALİN VE PESTİSİT
KALINTILARININ LC/MS/MS VE HS-SPME GC/MS İLE
BELİRLENMESİ**

Cengiz MUKU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 04/09/2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof.Dr. Serkan SELLİ
DANIŞMAN

.....
Prof.Dr. Haşim KELEBEK
ÜYE

.....
Doç.Dr. Asiye AKYILDIZ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2016-6706

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞU AKDENİZ BÖLGESİ BALLARININ PESTİSİT VE NAFTALİN KALINTILARININ LC/MS/MS VE HS-SPME GC/MS İLE BELİRLENMESİ

Cengiz MUKU

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Serkan SELLİ
Yıl: 2019, Sayfa: 55
Jüri : Prof. Dr. Serkan SELLİ
: Prof.Dr. Haşim KELEBEK
: Doç.Dr. Asiye AKYILDIZ

Bu çalışmada, ülkemizin Doğu Akdeniz bölgesinin Adana, Hatay ve Mersin illerinin her birinden temin edilen 10'ar adet çiçek balı örneklerinin pestisit ve naftalin içeriklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bal örnekleri bölgedeki arıcı birliklerinden alınmıştır. Bal örneklerinde pestisit taraması, QuEChERS yöntemiyle ön işleme tabi tutulup, LC/MS/MS cihazıyla yapılmıştır. Analizler öncesi LC/MS/MS cihazıyla laboratuarda, toplam 102 adet pestisit etken maddesi valide edilmiştir. Bal örneklerinin tamamında belirlenme sınırının (LOD) üstünde bir pestisite rastlanmamıştır. Naftalin analizi tepe boşluğu katı faz mikro ekstraksiyon (HS-SPME) GC/MS yöntemiyle yapılmıştır. Toplam 30 bal örneği içerisinde sadece bir tanesinde naftalin tespit edilmiştir. Bu değer maksimum kalıntı değeri (MRL) seviyesi olan 10 ppb nin altında kalmıştır. İki bal örneğinde ise naftalin değeri LOD seviyesinin altında iz miktarda çıkmıştır. Bu sonuçlar ışığında, ülkemiz Doğu Akdeniz bölgesi ballarının naftalin ve pestisit içermemesi hem tüketiciler ve hem de arıcılık sektörü açısından çok önemli bir bulgu olarak düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Bal, pestisit, naftalin, SPME, QuEChERS

ABSTRACT

MSc THESIS

DETERMINATION OF PESTICIDE AND NAPHTHALENE RESIDUES IN EASTERN MEDITERRANEAN HONEYS BY LC/MS/MS AND HS- SPME GC/MS

Cengiz MUKU

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING**

Supervisor : Prof. Dr. Serkan SELLİ
Year: 2019, Pages: 55
Jury : Prof. Dr. Serkan SELLİ
:Prof.Dr. Haşim KELEBEK
: Assoc.Dr. Asiye AKYILDIZ

In this study, we aimed to determine the pesticide and naphthalene residues of 10 honey samples obtained from each of Adana, Hatay and Mersin provinces of Eastern Mediterranean region of our country. Honey samples were taken from the beekeeper units in the region. Pesticide screening in honey samples was pretreated by QuEChERS method and LC / MS / MS was performed. A total of 102 pesticide active substances were validated in the laboratory by LC / MS / MS before the analyzes. No pesticide was detected in all honey samples above the detection limit (LOD). Naphthalene analysis was performed by headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME) GC / MS. Naphthalene was detected in one samples of the 30 honey samples. This value remained below the maximum residue level (MRL) of 10 ppb. In the two honey samples, the value was lower than the LOD level. According to results, the fact that honey in our country's Eastern Mediterranean region does not contain naphthalene and pesticides, is considered to be a very important finding for both consumers and the beekeeping sector.

Keywords:Honey, pesticide, naphthalene, SPME, QuEChERS

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bal, arılar tarafından çiçek nektarından veya böcek salgısından üretilir. Nektarı bala dönüştürmede (balın olgunlaşması) arının organizması görev alır ve petekte devam eder. Suyun buharlaşması ve biokimyasal dönüşümler (sakkarozun, glukoz ve früktoza enzimatik ayrışması) içerir. Kimyasal olarak bal higroskopik ve şekerin konsantre sulu çözeltisidir. Balın iyileştirici özelliklerinin kullanımı antik zamanlara dayanmaktadır. Günümüzde balda yapılan araştırmaların en dikkat çekici kısmı, balın antibakteriyel aktivitesidir (Kujawski, 2008).

Tarımsal uygulamalar doğada kalıntılara neden olur ve bu kalıntıların miktarı ve zehir düzeyi, çoğu zaman doğanın kendi kendini temizleme dengesini aşmaktadır (Barganska ve ark. 2015). Bal ve arı ürünlerinin doğal, sağlıklı ve kirleticilerden temiz bir imajı vardır. Buna rağmen üretildiği yerlerin çoğu maalesef kirlenmiş çevredir. Günümüzde kirleticilerden en önemlisi de pestisitlerdir. Çevreye direnci ve çok yaygın kullanımı yüzünden bala da bulaşma olasılığı yüksektir. Arıcılık faaliyetlerinden oluşan doğrudan bulaşmayla olduğu kadar, çevresel kaynaklardan dolaylı olarak da bulaşabilir. Pestisit kalıntıları genetik mutasyona ve hücresel bozulmaya ilaveten çeşitli toplumsal sağlık problemlerine yol açabilir (Shendy ve ark 2016). Pestisit kullanımı zararlı kontrolü, verimliliğin artırılması ve masrafların azaltılması yönü ile gerekli olabilir. Ancak pestisitlerin sürekli ve yanlış kullanımı su, toprak, hava ve bitkilerin kirlenmesine neden olur. Daha da ileri giderek yararlı böceklerin (arılar) yok olmasına, yeni zararlıların ortaya çıkmasına ve zararlı popülasyonunun direnç kazanmasına neden olur (Oliviera ve ark. 2016). Baldaki iz miktarlardaki pestisit kalıntılarını tespit etmek, balın karmaşık bileşimi ve özellikle de pigment ve balmumu içerdiğinden dolayı oldukça zordur. Geleneksel yöntemler kısıtlı limitleri, kullanılan zehirli çözücüler ve uzun analiz süreleri nedeniyle tercih edilmemektedir. QuEChERS (hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli) metodu uygulaması en basit ve yaygın olarak kullanılan bir ekstraksiyon tekniğidir.

En az pestisitler kadar tehlikeli diğ er kirletici de polisiklik aromatik hidrokarbonlardır. Mutajenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı AB ve USPA tarafından öncelikli kirletici madde olarak karakterize edilmiştir. PAH'lar bitmemiş yanma reaksiyonları, organik materyalin ısıl bozunması, endüstriyel işlemler ve diğ er insan aktiviteleriyle oluşan önemli  vresel kirleticidir. Bir gıda maddesinde PAH'lara rastlanması  vresel kontaminasyonla ilişkilidir. Balda  vresel kontaminasyona ilaveten bir de doğrudan bulaşan naftalin vardır. Naftalin arıcılar tarafından mum g vesini uzaklaştırıcı olarak kullanılır. Bal peteğinin depolanması sırasında kullanılan naftalin, bala ve polene geçer. Naftalin içeren balmumu tehlikelidir. Çünkü birkaç sezon kullanılır. Balda naftalin tespiti için kullanılan metodlar arasında en yeni metot HS-SPME GC/MS'dir.

Bu  alışmada, Adana, Hatay ve Mersin illerinden arıcı birliklerinden toplam 30 adet bal  rneğ  toplanmıştır. Pestisit analizi için örneklerin analizlerine başlamadan önce analizi yapılacak pestisit etken maddelerinin her biri için metod validasyonu yapılmıştır. Çoklu pestisit analizi için SANTE/11228/2017 sayılı belgedeki metot performans kriterleri olan geri kazanım için %70-120 ve tekrarlanabilirlik ve tekrar  retilbilirlik %RSD<%20 değerlerini karşıladığı saptanmıştır. Ortalama değerler geri kazanım için %98.1, tekrarlanabilirlik %RSD %6.3 ve tekrar  retilbilirlik %RSD ise %11.1 bulunmuştur. Pestisitler bal örneklerinde QuEChERS (AOAC 2007.1) yöntemiyle ekstrakte edilmiş ve LC/MS/MS'de analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışılan tüm örneklerde herhangi bir pestisit etken maddesine rastlanılmamıştır. Bal  rneklerinin naftalin analizinde ise HS SPME-GS/MS yöntemi kullanılmıştır. Toplam 30 adet bal  rneğ inden sadece birinde naftalin tespit edilmiştir. Örneklerde A5 kodlu olanda 8,76 ppb oranında naftalin saptanmıştır. Bu değer MRL (maksimum kalıntı seviyesi) değeri olan 10 ppb'nin altındadır. Hem pestisit analizinde hem de naftalin analizinde elde edilen bu sonuçlar arıcı birliklerinin bu sorunlar karşısında bilinçli olduğ  ve üreticilerini de bu konuda bilgilendirdiğ ini göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans başvuru sürecinde tanıştığım andan itibaren öğretmen öğrenci ilişkisi dışında bir arkadaşmış gibi davranan ve tez süresince en az benim kadar gayret eden değerli hocam sayın Prof. Dr. Serkan SELLİ'ye

Jüri üyesi olarak tezimi değerlendiren ve eğitimime önemli katkıda bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Haşım KELEBEK ve Doç.Dr. Asiye AKYILDIZ'a,

Tezimi yazarken kendi teziymiş gibi bana yardım eden sayın Ar. Gör. Gamze GÜÇLÜ'ye, Mehmet YETİŞEN'e

Tezimin laboratuvar kısmında çok yardımı olan ve materyallere erişmemi sağlayan kalıntı laboratuvarı personeline ve birim sorumlusu sayın Seçil GÜRKAN'A

Eğitim hayatım boyunca beni destekleyen anne ve babam Fatma-Emin MUKU'ya, eşim Seher MUKU'ya ve çok sevgili kızlarım Merve Hüma, Elif Erva ve Fatma Alya MUKU'ya

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	9
2.1. Pestisitler ile ilgili çalışmalar.....	9
2.2. Naftalinle ilgili çalışmalar	19
3. MATERYAL VE METOD	21
3.1. Materyal.....	21
3.2. Metot.....	22
3.2.1. Balda pestisit analizi	22
3.2.2. Ballarda Naftalin Analizi	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	27
4.1. Balların Pestisit İçeriği.....	27
4.2. Balların Naftalin İçeriği.....	32
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	47
EKLER.....	48



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Türk Gıda Kodeksi Balda Kalıntı Düzeyleri	2
Çizelge 3.1. LC-MS/MS çalışma koşulları.....	24
Çizelge 3.2. GC/MS cihazı çalışma koşulları.....	26
Çizelge 4.1. Pestisit etken maddeleri metod validasyon parametreleri	28
Çizelge 4.2. Naftalin analiz sonuçları.....	35





ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Bal içeriği ortalama yüzdeleri (Kujawski ve Namiesnik 2008).....	3
Şekil 3.1. Analizlerde kullanılan bal örnekleri	21
Şekil 3.2. LC/MSMS ile pestisit analizi akış şeması	22
Şekil 3.3. Pestisit analizinde kullanılan LC-MS/MS sistemi	23
Şekil 3.4. Naftalin analizinde kullanılan GC-MS sistemi	25
Şekil 4.1. Miktar tayini için kullanılan naftalin standardının GC-MS kromatogramı.....	33
Şekil 4.2. A-5 bal örneğinde tespit edilen naftalinin GC-MS kromatogramı	34



SİMGELER VE KISALTMALAR

GC	: Gas chromatography (Gaz Kromatografisi)
MS	: Mass spectroscopy (Kütle Spektroskopisi)
SPME	: Katı faz mikroekstraksiyon (Solid phase microextraction)
FID	: Flame ionization detector (Alev iyonlaşma dedektörü)
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
mg	: Miligram
g	: Gram
kg	: Kilogram
°C	: Santigrat derece
HPLC	: High-performance liquid chromatography (Yüksek performanslı sıvı kromatografisi)
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
dak	: Dakika
LRI	: Linear alıkonma indeksi
LOD	: Tespit Limiti (Limit of Detection)
MRL	: Maksimum kalıntı seviyesi (maximum residue level)
HCH	: Hekzaklorosikloheksan
DDT	: Dikloro difenil trikloroethan
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
HCB	: Hekzaklorbenzen



1. GİRİŞ

2012/58 sayılı Bal Tebliği'nde, Türk Gıda Kodeksi balı ‘’ bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının, bal arısı ‘*Apis mellifera*’ tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal olarak kristallanebilen doğal ürün’’ olarak tanımlar (Anonim, 2012).

Kodeks Alimentarius (2001) ise balı ‘’arıların topladığı bitki nektarlarını veya bitkilerin salgısını, kendine özgü spesifik maddelerle kombine ederek dönüştürdüğü, dehidre ettiği ve olgunlaşması içinde bal peteğine bıraktığı doğal tatlı madde’’ olarak tanımlar.

Türk Gıda Kodeksi'nde bal, kaynağına göre; bitkilerden toplanan nektarla üretilene çiçek balı, bitki emici böceklerin salgılarından elde edilen bal ise salgı balıdır (Anonim, 2012). Salgı balına örnek olarak çam balı verilebilir. Kızılçam ağacı üzerinde yaşayan çam koşnili tarafından, ağaçtan emdiği özsudaki proteini kendi bünyesine alıp, geri kalanı şekerli bir salgı olarak dışarı verir. Bu salgı, bal arılarınca toplanır ve çam balı haline getirilir. Dünyadaki çam balının neredeyse tamamı ülkemizde üretilmekte olup, aroması ve zengin içeriğiyle büyük talep görmektedir. Kıvamının bozulmadan saklanabilmesinden dolayı, gıda endüstrisinde rağbet görmektedir. Zor kristalleştiğinden kristalizasyon önleyici olarak kullanılabilen bir doğal gıda katkı maddesidir. Çam balının tanımlayıcı bileşikleri protokateşik asit ve metil sirinjik asittir. Çiçek balları, arıların nektarlarını topladıkları kaynağın ismini alır. Örnek olarak kestane, narenciye ve kekik balı verilebilir. Kendine özgü bir tadı olan kestane balı antiseptik özelliğiyle bilinir. Doğal orman ürünü olan kestane balı, yaz aylarında çiçek açan kestane ağacından, bal arılarınca toplanan nektar, polen ve salgıdan üretilir. B ve C vitaminlerince zengin olup, kan dolaşımı düzenleyici ve bağışıklık güçlendiricidir (Öztürk, 2001). Narenciye balı Akdeniz Bölgesi'ne özgüdür. Narenciye ağaçları nisan ayında

çiçeklenir ve nektar 3 haftalık bir sürede bol miktarda olur. Açık sarı renkte ve kendine özgü bir lezzette olup, C vitamini içeriğince zengindir. Kalsiyum fosfat ve demir fosfat içeriği yüksektir (Öztürk, 2001). Kekiğin türleri içinde 5 tanesi nektarlıdır ve kırsal bölgelerde yaygındır. Ülkemizin iç kesimlerinde doğal olarak yetişir. Kekiğin yağındaki timol ve karvakrol, balında da yüksek orandadır ve belki de bu bileşenleri yüzünden antiparaziterdir.

Türk Gıda Kodeksi pazara sunuş şekline göre balları;

Petekli bal: Hazırlanmış peteklerin veya arılar tarafından yapılmış peteklerin gözlerinde depolanmış ve tamamı veya büyük bölümü sırlanmış olarak satışa sunulan bal

Süzme bal: Sırları alınan peteklerden santrifüj yoluyla elde edilen bal

Petekli süzme bal : Süzme bal içerisindeki petekli bal parçaları ile hazırlanmış bal

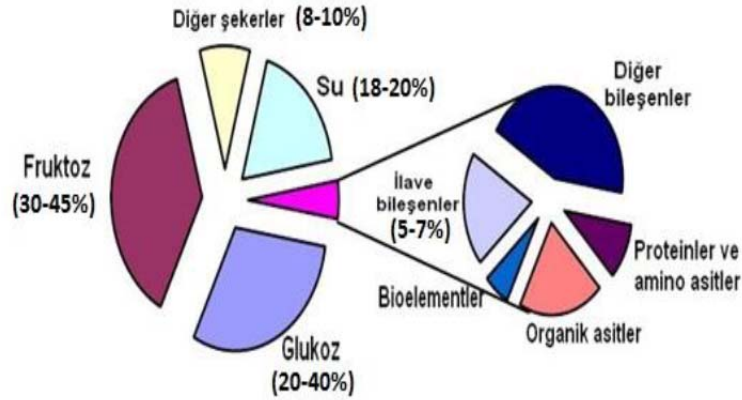
Sızma bal: Peteklerden sızdırılarak elde edilen bal

Pres bal: Peteklerin 48°Cyi aşmamak üzere ısıtılarak preslenmesi ile elde edilen bal

Filtre edilmiş bal: Yabancı maddelerin 0,2 mm nin altında filtrasyon yolu ile uzaklaştırarak polen içeriği azalmış bal olarak çeşitlere ayrılır.

Çizelge 1.1. Türk Gıda Kodeksi Balda Kalıntı Düzeyleri

Madde ismi	MRL($\mu\text{g/kg}$)	İlgili tebliğ
Naftalin	10	Bal Tebliği
Pestisitler (toplam)	10	Bal Tebliği
Coumafos	100	Maks.Kalıntı Limitleri Tebliği
Amitraz	200	Maks.Kalıntı Limitleri Tebliği
Flumethrin	Limiti belirlenmemiş	Maks.Kalıntı Limitleri Tebliği
Kloramfenikol	Hiçbir seviyede bulunmamalı	Maks.Kalıntı Limitleri Tebliği



Şekil 1.1. Bal içeriği ortalama yüzdeleri (Kujawski ve Namiesnik 2008)

Kimyasal olarak bal, higroskopik ve şekerin konsantre sulu çözeltisidir. Türlerine göre değişmekle beraber %18'i sudur. %30'u glukoz ve %38'i früktozdur. Toplamda %77'si şekerdir. Diğer %5'lik kısım ise organik asitler (balın tadından sorumludur), proteinler (albümin, globülin), vitaminler, mineraller (K, P, Mg, Ca) ve enzimler (glukoz oksidaz, amilaz, invertaz)'den oluşur (Blasko ve ark., 2011). Bu içeriği onu sindirimi kolay, enerji verici, hastalıkları önleyici ve tedavi edici yapar. Tüm bu özelliklerinden dolayı fonksiyonel gıdalar içerisinde değerlendirilir (Chepulis, 2007).

Tüketiciler tarafından önemli bir parametre olan balın duyuşal özellikleri, kovanın çevresindeki bitki örtüsüne göre değişmektedir. Türkiye'nin oldukça farklı ve zengin bitki örtüsü, farklı iklim kuşakları ve geçiş iklimleriyle arıcılık için oldukça uygun bir ülkedir. Dünyadaki mevcut ballı bitki türlerinin yarısından fazlası ülkemizde de olup, koloni varlığı ve toplam bal üretimiyle de Türkiye dünyada ilk 5'te yer almaktadır. Ülkemizde bal arısı kolonileri giderek artmakta iken, bal üretiminde artış olmamaktadır. Bunun başlıca nedeni arıların yararlandığı orman ve meraların yıldan yıla önemli ölçüde azalmasıdır. Tek tip tarımın

yaygınlaşması, tarımda pestisit kullanımının dozunun ve zamanının ayarlanmaması ve küresel ısınma gibi nedenlerle nektar kaynakları ülkemizde hızla azalmaktadır.

İnsan aktiviteleri kalıntı üretir ve bu kalıntıların miktarı ve zehirliliği ne yazık ki doğanın kendi kendini temizleme dengesini çoğunlukla aşar. Dolayısıyla çevrenin izlenmesi ve bunların sistematik analizi önemi gittikçe artan bir konu olmuştur. Morfolojik özelliklerinden dolayı bal arıları ve arı ürünleri ağır metaller, radyoaktif elementler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve pestisit gibi kalıcı organik bulaşanlar açısından çevresel kirlenmenin kontrolünde iyi bir biobelirteç olarak kullanılabilir (Barganska ve ark., 2015).

Bal arıları çevresel kirlenmeyi gözetlemek amacıyla dünyada uygun canlılar olarak kabul edilmiştir. Bu biyolojik karakterleri olan,

- 1- Geniş dağılım göstermeleri (Yaklaşık 40 arı bir gram bal için hayatları boyunca 25 bin çiçeği dolaşırlar ve hergün ortalama 7 km² alanı gezerler),
- 2- Yabani bitki türlerinin tozlaştırıcısı olmaları,
- 3- Kovanda kısıtlı bir iç ortamda yaşamaları ve
- 4- Çevresel kirleticilere karşı hassas olmalarından kaynaklanmaktadır (Lambert ve ark., 2012).

Arı kolonileri kendi ihtiyaçları için çevreden nektar, reçineli maddeler, polen ve su toplarlar. Ne yazık ki bu maddeler sıklıkla bulaşanlarca kirlenmekte ve bu ürünleri tüketen insanlarda bulaşıya maruz kalmaktadırlar. Arı ürünleri kökenlerine göre bitkisel kökenli ve arı salgısı olarak 2'ye ayrılır: Bitkisel kökenli olanlar;

- 1 Çiçek poleni: İşçi arıların bir miktar nektarla karışık kovana getirdiği polenler

- 2 Bal: Arılarca çiçek nektarından, tatlı salgı sıvısından veya her ikisinden beraber üretilir.
- 3 Arı yemi: Çiçek polenlerinin polen toplarına doğal olgunlaşması (fermentasyon) sonucu oluşur.
- 4 Propolis: Arıların ağaç ve diğer bitkilerin tomurcuklarından toplayarak salgısıyla zenginleştirdiği, vizkoz ve reçinemsî maddelerdir.

Arı salgıları ise;

- 1- Arı sütü: Genç işçi arıların larvaları ve kraliçe arıyı beslemek için hipofarenjiyal bezlerinden salgıladığı sıvı
- 2- Arı zehiri : İşçi ve kraliçe arının zehir bezinden salgıladığı salgı
- 3- Balmumu: İşçi arıların abdomen ventral bölgesindeki, mum bezlerinden salgılanan salgı (Barganska ve ark., 2015).

Bal besinsel ve antimikrobiyel özelliklerinden dolayı yüksek tüketimi olan bir üründür. Bununla birlikte kovanda hastalıklar için kullanılan veya çevredeki tarımsal ürünler için kullanılan pestisitler bulaşırsa değeri düşer. Balda yabancı madde olarak adlandırabileceğimiz kirletici maddelerin rastlanması, besinsel ve duyuşsal olarak istenmeyen sonuçlar doğurur (Tette ve ark., 2016). Balda temel kirleticiler; *Varroa jacobsoni*'ye karşı kullanılan çeşitli pestisitler ve mum güvesine (*Galleria mellonella*) karşı kullanılan naftalindir (Toptancı, 2013).

Gıda üretimine artan talep nedeniyle, son yıllarda pestisit kullanımının arttığı görülmüştür. Bu nedenle de balda bu kalıntıların hassas yöntemlerle tespit edilmesi elzem bir konu olmuştur (Akdoğan, 2008).

Dünya Sağlık Teşkilatı ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Teşkilatı pestisitleri “istenmeyen bitki ve canlıları kontrol altında tutmak veya önlemek için kullanılan madde veya maddeler karışımıdır” şeklinde tanımlar. Pestisitlerin

zararlı hayvan, böcek ve bitkilere karşı zehirli, diğer canlılara karşı zehirsiz olması istenirken, kullanılan pestisitlerin büyük çoğunluğu tüm canlılara karşı zehirlidir.

Pestisitler genel olarak iki sınıfta incelenir. Bunlar;

1-Hedef alınan organizmaya göre (akarisitler, insektisitler, nematisitler, rodentisitler, fungusitler ve herbisitler'dir) ve

2-Etkili maddelerine göre (inorganik maddeler, doğal organik maddeler, sentetik organik maddeler) pestisitlerdir (Kurutaş ve ark., 2003).

Dünyada tarım ilaçlarının kullanım oranlarına bakarsak kullanımın yarısı herbisit olurken, diğer yarısını insektisit ve fungusitler oluşturur. Türkiye'de ise tam tersi olup yarısını insektisit oluştururken diğer yarısını herbisit ve fungusit oluşturur (Durmuşoğlu, 2010). Bu tür bileşenlerin kullanımı tarıma faydalı olmakla birlikte toprağı, suyu ve gıdayı kirletebilir. Pestisit kullanımı böcek kontrolü, verimliliğin artması ve masrafların azaltılması yönü ile tarımda kullanımı yararlı olabilir. Bununla birlikte sürekli ve bilinçsiz kullanımı insan sağlığı açısından riskli durumlar ortaya çıkarır. Yararlı böceklerin kaybolması ve yeni zararlıların ortaya çıkmasına ve zararlı popülasyonunun direnç kazanmasına neden olurlar (Oliveira ve ark., 2016). Bazı pestisitlerin düşük düzeylerde bile kanserojenik olduğundan dolayı insan sağlığı için aşırı derecede zararlıdır. Bu tür kalıntıların konsantrasyonunun balda eser miktarda olması ve çoklu analizle belirlenebildiğinden yüksek oranda duyarlı ve seçici tekniklerin kullanımı gerekmektedir (Tette ve ark., 2016).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar 2-6 aromatik halkalı ve genellikle organik materyalden kısmi pirolizle elde edilen bileşiklerdir. Mutajenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı AB ve USPA tarafından kirletici madde olarak tanımlanmıştır. PAH lar organik materyalin bitmeyen yanması veya araba yakıtı, ısınma, ev, endüstriyel emisyon gibi faaliyetler sonucu oluşan ezeli ve ebedi bir çevresel kirleticidir. Bir gıda maddesinde rastlanması çevresel konraminasyonla ilişkilendirilir. Balda ise çevreden (hava, toprak, anız yakılması, orman yangını, veya endüstri bölgeleri) arıya, arıların çiçekli bitkilerden nektar getirmesi yoluyla

olur (Koltsakidou ve ark., 2015). Bir diğer bulaşma yolu ise doğrudan PAH grubu olan naftalinin kovanda kullanılmasıyla olur. Naftalin ham petrol veya kömür katranından elde edilir. İnsektisit olarak mum güvesine karşı kullanılır. Bal peteğinin depolanması sırasında kullanılan naftalin balmumuna, bala ve polene geçer. Naftalin içeren balmumu bala oranla daha zararlıdır. Çünkü birkaç sezon kullanıldığında yavaş yavaş bala, sonrada insana geçmektedir (Karacaoğlu ve ark., 2012). Yüksek miktarlarda naftaline maruz kalındığında hemolitik anemi yani kırmızı kan hücreleri yıkımına sebep olurlar (Beyoğlu, 2006).

Pestisitlerin ve naftalinin insan sağlığı üzerinde bir çok olumsuz etkileri vardır. Aynı zamanda bu kirleticiler balın ekonomik değerini düşürmekte ve ihracat yolunu kapatmaktadır. Öte yandan, son yıllarda bal arısı ve bal ürünleri çevresel kirlenmenin biyobelirteci olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışma ile, Doğu Akdeniz bölgesindeki üç farklı lokasyondan yani Mersin, Adana ve Hatay'dan 2016 yılında arıcı birlikleri ve piyasadan toplanan bal örneklerinde pestisit ve naftalin kalıntılarının belirlenmeleri amaçlanmaktadır. Bal örneklerinde pestisit analizi için QuEChERS (Quick-Easy-Cheap-Rugged-Efficient-Safe) yöntemiyle sıvı kromatografi-kütle spektrometresi (LC/MS/MS) cihazı kullanılmıştır. Naftalin analizi için ise Tepe boşluğu-Katı faz mikro ekstraksiyon (HS-SPME) metodu uygulanıp gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC/MS) ile yapılmıştır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Pestisitler ile ilgili çalışmalar

2002 yılında İspanya ve Portekiz'deki yerel marketlerden alınan 50 bal örneğinde 42 adet organik klorlu, karbamatlı ve organik fosforlu pestisit aranmıştır. Örneklerde çoğunlukla organik klorlu pestisitler bulunmuş olup, bunların %50'sini lindan oluşturmuştur. Bu pestisiti %32 ile HCB (heksaklorbenzen) takip etmiştir. Karbamatlı pestisitlerden karbofuran, örneklerin %10'unda bulunmuştur. Organik fosforlu pestisitlerden de heptenophos örneklerin %16'sında bulunmuştur. Sonuçlara göre Portekiz balları İspanya'ya göre daha kirli bulunmuştur. Bununla birlikte her iki ülkedeki tüketicilerin baldaki pestisit kalıntılarından habersiz oldukları belirtilmiştir (Blasco ve ark., 2003).

Albero ve ark. (2004) tarafından İspanya'da yapılan bir çalışmada, 11 bal örneğinde 51 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. 7 örnekte en az bir etken madde tespit edilirken bir örnekte LOQ seviyesinin altında etiafluralin tespit edilmiştir. İki örnekte triallat ortalama 4,3 ppb oranında tespit edilirken, 5 örnekte diklofluanid 8 ppb oranında tespit edilmiştir.

Fernandez ve ark. (2004) İtalya'da 3 farklı bölgede 14 farklı kovandan elde edilen balda pestisit taraması yapmışlardır. Toplamda 32 organik fosforlu ve 5 karbamatlı pestisit etken maddesine bakılmıştır. Bunların arasından 35 adet etken maddeye rastlanmış olup örneklerin %58'inde malathion, %53'ünde fenithration, %48'inde ise pirimiphos metil bulunmuştur. En kirli örnekler ise buğday, mısır ve patates tarımının yapıldığı alanlardan elde edilen ballar olmuştur. Çalışma sonucunda tarımsal uygulamalar ile arıcılığın içiçe olduğu belirtilmiştir.

Herrera ve ark. (2005) İspanya'da yaptıkları çalışmada, 111 bal örneğinde 15 organik klorlu pestisit etken maddesi ve 7 organik fosforlu pestisit etken maddesi araştırmışlardır. En fazla rastlanılan pestisit etken maddesi lindan olmuştur. Konsantrasyon olarak da en fazla lindana rastlanılmıştır. Bal örneklerinde birinde

86 ppb düzeyinde pestisit tespit edilirken, ballarda ortalama pestisit düzeyi 8 ppb olmuştur.

2007 yılında Fransa’da balmumunda pestisit kalıntıları üzerine çalışma yapılmıştır. Fransa’nın 5 farklı bölgesinden 125 adet farklı kovanda yapılan araştırmada 16 farklı pestisite bakılmıştır. Bunların arasından 14 pestisit etken maddesine rastlanılmıştır. Örneklerin %61,9’da tau-fluvalinate, %52,2’sinde coumaphos ve %23,4’ünde endosulfana rastlanılmıştır. Coumaphos bir örnekte 792,6 ppb olarak bulunmuştur. Araştırmacılar, bal örneklerinde tespit edilen pestisitlerin çoğunluğunun kovan içi pestisit uygulaması sonucu oluştuğunu ve aynı zamanda çevresel kirliliğin de pestisitlerin ballarda bulunmasında etkili olduğu belirtilmiştir (Chauzat ve Faucon, 2007).

Wilczynska ve ark. (2007), Polonya’da 178 bal örneğinde HCH (Hekzaklorosikloheksan), DDT (Dikloro difenil trikloroethan), aldrin, endrin ve metoksiklor pestisit etken maddelerini aramışlardır. Araştırmacılar 38 örnekte ortalama 14,27 ppb oranında aldrin, 13 örnekte ortalama 65,3 ppb oranında endrin, 109 örnekte ortalama 227,85 ppb DDT, 113 örnekte ortalama 284,96ppb HCH, 51örnekte de ortalama 38,67 ppb metoksiklor bulmuşlardır. Organik klorlu böcek ilaçlarının kalıntılarının ballarda önemli miktarlarda olduğu ve bunun çevresel kirlenmeden meydana geldiğini ifade etmişlerdir.

Rial-Otero ve ark. (2007) Fransa, İtalya, Portekiz, İspanya ve İsviçre’de üretilen ballarda SPME-GC/MS metoduyla 4 farklı akarisit etken maddesi üzerinden validasyon çalışmalarını yapmış ve sonrasında bal örneklerini analiz etmişlerdir. Araştırmacılar, *Varroa* zararlısına karşı kullanılan amitraz, bromopropilat, coumaphos ve fluvalinate etken maddelerini SPME-GC/MS metoduyla valide etmişler ve sonrasında 11 Portekiz balında bu bileşikleri incelemişlerdir. Çalışmada, bal örneklerinde fluvalinate, coumaphos ve bromopropilat etken maddelerine rastlanılmamıştır. Ancak, bazı örneklerde tespit ettikleri düzeyler ise yasal MRL limitlerinin altında olduğunu belirtmişlerdir.

Mukherjee tarafından 2009 yılında Hindistan’da bal örneklerinde pestisit araştırması yapılmıştır. Çalışmada, farklı bölgelerden gelen 27 bal örneğinde organik fosforlu pestisitler taranmıştır. Tüm bal örneklerinin pestisitlerle kontamine olduğu belirlenirken, tespit edilen bazı pestisit etken maddelerinin diklorvos, klorifos, monokrotofos, fenitration ve dimetoat olduğu bildirilmiştir.

2010 yılında Amerika Birleşik Devletlerinin Hawai adasında yapılan bir çalışmada, ballarda organik klorlu pestisitlerin varlığı araştırılmıştır. Organik klorlu pestisitler doğada uzun süre dayanımı, dokularda bikirim yapması ve memelilere karşı yüksek toksisitesi nedeniyle insan sağlığına karşı çok ciddi bir sorun olmuştur. Bu yüzden pek çok çeşidi yasaklanmıştır. Bu çalışmada farklı coğrafik bölgelerden 8 bal örneğinde HCH, DDT, klordan ve HCB çalışılmıştır. Bal örneklerinin seçildiği coğrafik bölgeler gelişmiş ve gelişmekte olan bölgeler olarak 2 gruba ayrılmıştır. Gelişmekte olan bölgelerde HCH ortalama konsantrasyon 4 ppb çıkarken, gelişmiş bölgelerde 1.51 ppb çıkmıştır. Ortalama DDT konsantrasyonu gelişmekte olan bölgelerde 1.71 ppb çıkarken gelişmiş bölgelerde 0.92 ppb çıkmıştır.

Brezilya’da 2010 yılında yapılan çalışmada balda klorifos, sipermetrin ve deltametrin araştırılmıştır. 11 bal örneğinde yapılan çalışmada sadece iki örnekte klorifosa rastlanırken diğer örneklerde pestisitler saptanmamıştır.

Wiest ve ark. (2011) 100’den fazla bal, polen ve balarısı numunesinde pestisit kalıntıları araştırmışlardır. Kirli bulunan örneklerin çoğunda konsantrasyon ortalama 100 ppb nin altında çıkarken, bazı akut kontamine örneklerde pestisitlerin miktarı 1 ppm’den fazla çıkmıştır.

Perez ve ark. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, 8’i organik olmak üzere 26 bal örneği üzerinde çalışılmıştır. Örneklerde, 350’den fazla pestisit ve antibiyotik etken maddesi aranmıştır. Örneklerin %15’i kirli bulunurken, 4 örnekte azokstrobin, kumafos, dimetoat ve tiaclopride rastlanırken, 2 farklı organik numunede azokstrobin ve kumafosa sırasıyla 1.5 ve 5 ppb oranında rastlanılmıştır.

Kujawski ve ark. (2012) tarafından Polonya’da yapılan araştırmada, 19 bal örneğinde organik klorlu pestisitler araştırılmıştır. Ballarda, aldrin, endrin, lindan, endosulfan ve 4,4-DDT ve metabolitleri araştırılmıştır. Örneklerin %80’ninde 4,4-DDT rastlanırken, 14 ppb üstüne çıkmamıştır. Örneklerde, aldrin, endrin ve lindan ise 5 ppb’nin altında çıkmıştır.

Barganska ve ark. (2013) tarafından Polonya’da yapılan araştırmada 4 bal örneği çalışılmıştır. 30 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Örneklerin %29’unda en az bir pestisit etken maddesine rastlanılmıştır. Örneklerin %5’inde bifentrin, fenpiroksimat, metidation, spinozad, tiametoksam ve triazifosa rastlanılırken, maksimum MRL seviyelerini aşmamıştır. Dimoksitrobin, indoksitrobin ve pirimikarb örneklerin %9’unda rastlanılmıştır.

Derebaşı ve ark. (2014) Karadeniz bölgesi balları üzerinde bir çalışma yapmışlardır. *Varroa jacobsoni* zararlısına karşı kullanılan amitraz ve flumetrin pestisit etken maddeleri araştırılmıştır. 44 bal örneğinde amitraza rastlanılırken ortalama konsantrasyonu 112.7 ppb, 73 bal örneğinde de flumetrin tespit edilirken, ortalama konsantrasyonunun 29.8 ppb olduğu ifade edilmiştir.

Farajzadeh ve ark.(2014) tarafından yapılan çalışmada ballarda triazol pestisitler çalışılmıştır. Bal örneklerinde penkonazol, hegzakonazol, dinikonazol, tebukonazol ve difenokazol araştırılmıştır. Triazol fungusitler insan endokrin sistemini tehdit eden yeni tür pestisitlerdendir. İran’da Doğu Azerbaycan bölgesinden toplanan 4 farklı bal örneği çalışılmıştır. Bal örneklerinin 2’si temiz çıkarken, 2’sinde difenokazol 8 ve 15 ppb konsantrasyonda bulunmuştur.

Lopez ve ark.(2014) tarafından Kolombiya’da yapılan çalışmada 61 bal örneği çalışılmıştır. Örneklerin %52’sinde organik klorlu ve organik fosforlu pestisitlere rastlanılmıştır. Örneklerin %36’sında klorifos, %16’sında profenos, %6’sında DDT, %5’nde HCB ve HCH, %2’sinde fenitrationa rastlanılmıştır. Bal örneklerinin ancak %1’inde MRL seviyeleri aşılmıştır.

Panseri ve ark.(2014) tarafından yapılan çalışmada , İtalya’dan toplanan 72 farklı bal örneğinde, seçilmiş 28 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır.

Örneklerin %94'ünde en azından bir pestisite rastlanılmıştır. Endüstriyel bölgelerden toplanan bal örneklerinde organik klorlu pestisit etken maddelerine daha sık rastlanılmıştır. Klorpirifos ve kinoksifen yoğun elma bahçelerinin bulunduğu bölgelerden gelen ballarda rastlanılmıştır. Pestisite rastlanılmayan tek numune dağlık bölgeden gelen organik baldır. Bu sonuçlar göstermiştir ki, baldaki pestisit kontaminasyonu kontaminasyonun kaynağına bağlıdır ve kovan çevresindeki spesifik çevre kirliliğini yansıtır.

Eissa ve ark. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, 9 şehirdeki 18 farklı arıcıdan temin edilen ballarda 46 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Numune örneklerinin %55.6'sında pestisite rastlanılmıştır. Tespit edilen pestisitler organik klorlu ve organik fosforlu grubundadır. En fazla bulunan pestisit %38.9 ile dicofoldur. Dicofol *Varroa* zararlısına karşı kullanılan bir pestisittir. Arıcılarca *varroa* ya karşı kullanılan diğer pestisitler de (tetradifon, malathion) bu çalışmada tesbit edilmiştir. Bu da göstermektedir ki hastalıkları kontrol etmek için kullanılan pestisitler bal üretimindeki temel kirleticilerdir. Tesbit edilen pestisitlerin %8.8'i MRL limitlerini geçmektedir.

Malhat ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada organik klorlu ve piretroid grubu pestisitler araştırılmıştır. Permetrin ve heptakloroksid en sık rastlanılan etken maddelerdir. Endrin ve aldrin etken maddelerine de rastlanılmıştır.

Nadaf ve ark. (2015) tarafından Hindistan'da 30 bal örneğiyle yapılan çalışmada organik klorlu, organik fosforlu ve piretroid grubu 22 farklı pestisit çalışılmıştır. 16 örnekte aldrin, 9 örnekte HCH'a rastlanılmıştır. Klorifos metil 5 örnekte, sipermetrin ise 3 örnekte rastlanılmıştır. 30 örneğin 28'inde pestisit tespit edilmiştir. Araştırılan 22 etken maddeden de 16'sı tespit edilmiştir.

Christodoulou ve ark. (2015) tarafından Kıbrıs'da yapılan araştırmada 36 bal örneğinde 167 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Bal örneklerinin %58.6'sında kumafos etken maddesine rastlanılırken, sadece bir örnekte kumafos MRL limitini aşmıştır.

Surma ve ark. (2015) tarafından Polonya’da yapılan araştırmada perfloroktanikasid ve perflorktansulfonat araştırılmıştır. 5 bal örneğinde perfloroktanik aside rastlanılırken, perflorktansulfonata rastlanılmamıştır.

Orsa ve ark. (2016) tarafından Brezilya’da yapılan çalışmada, 43 bal örneğinde 79 farklı pestisit etken madde araştırılmıştır. Bal örneklerinin %44’ü en az bir pestisitçe kirli bulunmuştur. Örneklerin %23’ünde pirimifos etil, %16’sında azinfosetil, %10’unda ise klorifos etile rastlanılmıştır.

Shendy ve ark. (2016) tarafından 64 bal örneğinde 200’ün üzerinde farklı pestisit etken maddeleri araştırılmıştır. 63 numunede tauflavulinata rastlanılırken sadece 1 numune temiz çıkmıştır.

Chiesa ve ark. (2016) tarafından İtalya’da yapılan çalışmada 59 organik balda organik klorlu ve organik fosforlu pestisitler araştırılmıştır. Aldrine örneklerin %50’sinde rastlanılırken 3 örnekte de eldrine rastlanılmıştır. Araştırmacılar kontaminatların organik bal üretimi içilen seçilen yer ile ilgili olduğunu bildirmiştir.

Borras ve ark. (2016) tarafından İspanya’da yapılan araştırmada 45 bal örneğinde 13 pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Bal örneklerinin hepsinde amitraza rastlanılırken, %63’ünde kumafosa rastlanılmıştır. %45.4’ünde acetamiprid ve %40.9’unda simazine rastlanılmıştır. Örneklerin %36.4’ünde klorfenvinfos, %13.6’sında tau-fluvalinata rastlanılmıştır. %18.2’sinde klorpirifos, %13.6’sında ise imidaklorpide rastlanılmıştır.

Ramos ve ark. (2016) tarafından Almanya’da yapılan araştırmada 50 balmumu örneği çevresel kirleticiler yönünden incelenmiştir. Fitalatlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve veteriner ilaçları kalıntıları ayrı ayrı incelenmiştir. Balmumu örneklerinin %24’ünde benzil benzoata rastlanmıştır. Benzil benzoat, Varroa zararlılarına karşı kullanılan, antiparaziter bir insektisittir.

Codling ve ark.(2016) Kanada’da bal arısı, polen ve bal örneklerinde pestisit araştırması yapmışlardır. Bal örneklerinin %75’inde pestisit etken maddelerine rastlamışlardır. En fazla bulunan etken maddeler klotianidin ve

tiametoksamdır. Araştırmacılar bal arısı ve polen örneklerinin sadece %5'lik kısmında pestisite rastlamışlardır.

Karise ve ark.(2017) tarafından Estonya'da yapılan bir çalışmada 33 bal örneğinde 3 farklı gruptan 47 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. İncelenen 3 farklı gruptan da 8 pestisit etken maddesi bal örneklerinde tespit edilmiştir. Araştırmacılar örneklerin %64'ünde klopralid, %55'inde dimetoat, %33'ünde tiakloprid, %52,8'inde tau-fluvalianat, %26'sında glifosat, %16'sında tebuconazol, %5'inde ise azoksitrobine rastlamışlardır.

Deng ve ark.(2017) tarafından Çin'de yapılan araştırmada farklı sınıflardaki pestisit gruplarını, aynı anda, öncül işlem yapmadan ND-EESI-MS metoduyla tesbit etmeye çalışmışlardır. 18 farklı bal örneğinde metolcarp, isoprocarp ve diklorvosa rastlanmazken, klorifos-metil ve fenthioana rastlanılmıştır.

Abdallah ve ark.(2017) tarafından Mısır'da yapılan çalışmada, 52 bal örneğinde 46 pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Örneklerin %14'ünde, 3-30 ppb konsantrasyonlarında penkonazol, difenokazol, metaliksil ve karbofuran tespit edilmiştir.

Chiesa ve ark.(2017) tarafından yapılan çalışmada organik ballardaki pestisit kalıntılarını incelemek amacıyla hızlandırılmış çözgen ekstraksiyonu (ASE) yöntemi kullanılmıştır. Organik bal numuneleri olarak ise Almanya'dan 10 numune, Güney İtalya'dan 15 numune ve Kuzey İtalya'dan ise 20 numune toplanmış ve 53 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Boskalid, diazinon ve klorifos metil tespit edilen etken maddelerdir. Bu maddeler yoğun olarak elma ve narenciye bahçelerinde kullanılır. Kuzey İtalya'dan gelen tüm numunelerde boskalid bulunurken, %17'sinde diazinon bulunmuştur. Güney İtalya'da ise bu oran %74 ve %38'dir. Almanya'da ise %86 ve %64'tür. Ek olarak Almanya'da %29 oranında klorifos-metil bulunmuştur.

Flores ve ark.(2017) tarafından yapılan çalışmada bal ve balmumu örneklerinde 93 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Balmumu ve bal

örnekleri Meksika'nın kuzey, güney ve orta bölgelerinden toplanılmıştır. Güney Meksika'daki balmumu örneklerinin %100'ünde 2-fenilfenol, %57'sinde 2,4-DDT, %21'inde klorifos ve %7'sinde paration metil bulunmuştur. Bal örneklerinde 3 farklı pestisit etken maddesine rastlanılırken, pestisit konsantrasyonu metodun LOQ'su olan 5ppb yi aşmamıştır. Orta Meksika'daki balmumu örneklerinde ise 13 farklı pestisite rastlanılırken, bir örnekte 7 farklı pestisit tespit edilmiştir. Bal örneklerinde ise 7 farklı pestisit etken maddesine rastlanılırken sadece bir örnekte LOQ seviyesini aşmıştır. Kuzey Meksika'daki balmumu örneklerinin %100'ünde malation, %93'ünde klorifos, %79'nda 2-fenilfenol, %61'inde tiabendazol, %36'sında carbendazim bulunmuştur. Bal örneklerinde ise 10 farklı pestisit etken maddesi tespit edilirken, %75'inde en az 3 farklı pestisit etken maddesi tespit edilmiştir.

Naggar ve ark.(2017) tarafından Mısır'da Nil Delta'sında bahar ve yaz dönemlerinde bal toplanarak bir çalışma yapılmıştır. Asetamiprid ve imidakloprid her 2 dönemde de tespit edilmiştir. Diazinon, diklorfos, profenos ve klorifosa sadece yaz döneminde toplanan balda rastlanılırken, tiametoksam, dimetoat ve diklorvosa sadece bahar döneminde toplanılan balda rastlanılmıştır.

Alam ve ark.(2017) tarafından Lübnan'da yapılan çalışmada, 18 bal örneğinde 84 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Tarımsal üretimin fazla yapıldığı bölgeden gelen balların toplam pestisit yükü 1753,92ppb ve 695,13 ppb olurken, dağlık alandan organik üretimin yapıldığı bölgeden gelen ballardaki toplam pestisit yükü 19,5 ppb olmuştur.

Tang ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada polen ve arı yemi örneklerinde pestisit etken maddeleri araştırılmıştır. Polen örneklerinde 32 farklı pestisit etken maddesi tespit edilirken, örneklerin %75,7'sinde karbendazim, %53,4'ünde fluvalinat, %51,3'ünde ise klorifos tespit edilmiştir. Arı yemi örneklerinde ise 31 farklı pestisit etken maddesi tespit edilmiştir. Örneklerin %78,3'ünde karbendazim, %54,4'ünde fluvalinat ve %48,5'inde fenpropatrin tespit edilmiştir.

Barganska ve ark. (2018) tarafından Polonya’da yapılan çalışmada bal ve balarısı örneklerinde pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Bal örneklerinin %79’unda en az bir pestisit etken madde tespit edilmiştir. Tespit edilen 35 pestisit etken madde LOQ seviyesinden yukarıda iken, 8 etken madde ise MRL seviyelerinin üstünde çıkmıştır. Arı örnekleri incelendiğinde %67 örnekte LOQ seviyesinin üstünde pestisit tespit edilmiştir. 26 farklı pestisit etken maddesine rastlanılmıştır.

2018 yılında Manning tarafından Avustralya’da polen, arı yemi, bal ve balmumu örneklerinde 174 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. 13 polen örneği, 74 arıyemi örneği, 75 bal örneği ve 75 balmumu örneği kanola tarlaları yakınlarından toplanmıştır. Polen örneklerinin tamamı kirli çıkarken, bir herbisit olan trifluralin tüm polen örneklerinde tespit edilmiştir. Örneklerin %61,5’inde atrazine rastlanılırken, %30,8’inde klorifosa rastlanılmıştır. Arıyemi örneklerinin %35,5’i kirli çıkarken atrazin, klorifos ve trifluralin en fazla rastlanılan etken maddeler olmuştur. Balmumu örneklerinde 8 farklı pestisit etken maddesi tespit edilirken, atrazin, klorifos ve malation en sık rastlanılan etken maddeler olmuştur. Bal örnekleri ise diğer 3 matrikse göre en temiz örnekler olmuştur. Örneklerin %88’i temiz çıkmıştır. Sadece 3 etken maddeye rastlanılırken, atrazin en sık rastlanılan olmuştur.

Muli ve ark.(2018) tarafından Seyşeller’de yapılan çalışmada 21 farklı bölgeden 105 bal ve 30 polen örneğinde 108 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. 21 bal örneğinde 9 farklı etken madde tespit edilmiştir. En kirli bal örneğinde 8 farklı etken madde tespit edilmiştir. Karbendazim, metalaksil ve imidakloprid en sık rastlanılan etken maddeler olmuştur. Tüm polen örnekleri 12 farklı pestisit etken maddesince kontamine olmuşken, imidakloprid, klorifos, diazinon ve karbosulfan tüm polen örneklerinde tespit edilen etken maddeler olmuştur.

Rafique ve ark.(2018) tarafından Pakistan’da yapılan çalışmada 26 farklı bölgeden toplanan ballarda 35 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır.

Örneklerin %26,9'unda, 9 etken maddeye, 3-48,8 ppb arasında rastlanılırken, örneklerin %15,3'ünde MRL limitleri aşılmıştır.

Hindistan'da Kumar ve ark.(2018) tarafından yapılan çalışmada 100 farklı bal numunesinde 24 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Bal örneklerinde 19 etken madde tespit edilmiştir. Pamuk ve ayçiçek üretimi yapılan bölgelerden gelen balların %33,3'ünde pestisit etken maddesine rastlanılırken, meyve üretimi yapılan bölgelerden gelen balların 13,5'inde pestisite rastlanılmıştır. Araştırmacılar bu anlamlı farkın pestisit uygulamasının yoğun yapıldığı yerlerde çevresel kontaminasyonun daha yoğun olduğu ve pestisitlerin bala bulaşma olasılığın daha yüksek olduğu ve balın çevresel kirliliğin belirteci olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Polonya'da Gawel ve ark.(2019) tarafından yapılan çalışmada 155 bal örneğinde 207 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Örneklerin %85'i en az bir etken maddece kirli bulunmuştur. Örneklerin %68'inde tiakloprid, %55'inde asetamiprid ve %35'inde amitraz bulunmuştur.

Bommuraj ve ark. (2019) İsrail'de yaptıkları çalışmada bal ve balmumunda pestisit etken maddelerini araştırmışlardır. Bal örneklerinde en fazla tespit edilen pestisitler %87,5 ile kumafos ve dimetilfenil olurken ortalama konsantrasyonu en yüksek çıkan 28,3 ppb ile yine dimetilfenil olmuştur. Balmumu örneklerinin tamamı pestisit etken maddelerince kontamine olmuş bulunmuştur. Dimetil fenil ve kumafos tüm balmumu örneklerinde tespit edilmiş ve sırasıyla 111,5 ppb ile 927 ppb ortalama ile tespit edilmiştir.

Mrzlikar ve ark.(2019) tarafından Slovenya'da 51 bal örneğinde pestisit etken maddeleri araştırılmıştır. Asetamiprid 6 bal örneğinde bulunurken sadece bir örnekte LOQ seviyesi olan 2 ppb'yi aşmıştır. Tiakloprid ise 30 bal örneğinde LOD seviyesini aşmış olup LOQ seviyesinin altındadır.

Cesnik ve ark.(2019) tarafından Slovenya'da yapılan çalışmada 60 bal örneğinde 135 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. 60 bal örneğinin 38'i geleneksel yollarla , 22'si organik yöntemlerle üretilmektedir. Geleneksel üretilen

bal örneklerinin 14'ünde amitraza rastlanılırken, organik üretilen balların sadece birinde amitraza rastlanılmıştır.

2.2. Naftalinle ilgili çalışmalar

Albero ve ark. (2003) Yunanistan'da 3 yıl süren bir çalışma yapmış ve 1175 balda naftalin taraması yapmışlardır. İlk yıllarda toplanan örneklerdeki naftalin miktarı, son 2 yıldaki toplanan ballara göre daha yüksek bulunmuştur.

Tananaki ve ark. (2006) Yunanistan'da balda naftalin taraması yapmışlardır. Arıcılarda ve marketlerde satılan ballarda yapılan bu çalışmada naftalin tespit etmişlerdir. Marketlerde satılan ballarda buldukları naftalinli örnek sayısı, arıcılardan elde ettikleri naftalinli örnek sayılarından daha fazla çıkmıştır. Araştırmacılar bunun nedeninin naftalinsiz bal numunelerinin ihracat, naftalinli bal numunelerinin ise yurtiçinde satılması olduğunu belirtmişlerdir.

Dobrinas ve ark. (2008) bal örneklerinde naftalin taraması yapmışlardır. Romanya'nın 8 farklı bölgesinden toplanan balların hepsinde naftaline rastlanılırken bazı örneklerde 665 ppb oranı yakalanmıştır.

Harizanis ve ark.(2008) Yunanistan'da ballarda naftalin aranması konusunda bir çalışma yapmışlardır. Marketlerde satılan 90 farklı bal örneğinde naftalin aramışlardır. Bal örneklerinin %79'unda naftalin tespit etmişlerdir. Ancak sadece %6'sında MRL değerinin üstünde naftalin tespit etmişlerdir.

Ciemniak ve ark. (2013) Polonya'da 6 farklı bal örneğinde 23 farklı PAH taraması yapmışlardır. 6 bal örneğinde de naftalin tespiti yapmışlardır. Tespit edilen naftalinin ortalama konsantrasyonunu ise 3,2 ppb bulmuşlardır.

Derebaşı ve ark. (2014) Karadeniz bölgesinden topladıkları 209 bal örneğinde SPME-GC/MS yöntemiyle naftalin taramışlardır. 24 örnekte naftalin tespit ederlerken, 20 örnekte yasal limit olan 10 ppb'nin üstünde naftalin tespit etmişlerdir.

Battaloğlu ve ark.(2016) Türkiye'de ballarda PAH analizi hakkında bir çalışma yapmışlardır. Ballar Niğde ili etrafından toplanmıştır. 24 numunede

naftaline rastlanılırken, 6 numunede benzopiren ve 8 numunede de antrasen tespit etmişlerdir. Tespit ettikleri bu maddelerin balın kalitesini düşürdüğünü ifade etmişlerdir.

Jovetic ve ark.(2018) 23 bal örneği ve 13 polen örneğinde 15 farklı PAH taraması yapmışlardır. Ballarda en büyük PAH seviyesi naftalinde tespit edilmiştir. Naftalin ballarda sadece bir örnekte LOQ seviyesi altında çıkarken, 2 örnekte ise MRL seviyesi üstünde (11.6 ppb) çıkmıştır. Polen örneklerinde ise sadece 4 örnek kirli çıkarken, ortalama konsantrasyon 42 ppb bulunmuştur.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Bu çalışmada Doğu Akdeniz bölgesine ait 2016 yılı çiçek balları kullanılmıştır. Doğu Akdeniz bölgesini temsilen Adana (A1-10), Hatay (H1-10) ve Mersin (M1-10) illeri arıcı birliklerinden temin edilen 10'ar adet, toplamda 30 adet bal toplanmıştır. Her bir bal örneğinden yaklaşık 500 g örnek alınmıştır. Toplanan örnekler hermetik kapatılmış kavanozlarda, analizler başlayana kadar derin dondurucuda (-18 C'de) saklanmıştır. Analizlerde kullanılacak bal örnekleri analizler öncesi Şekil 3.1.'deki kaplara aktarılmıştır.

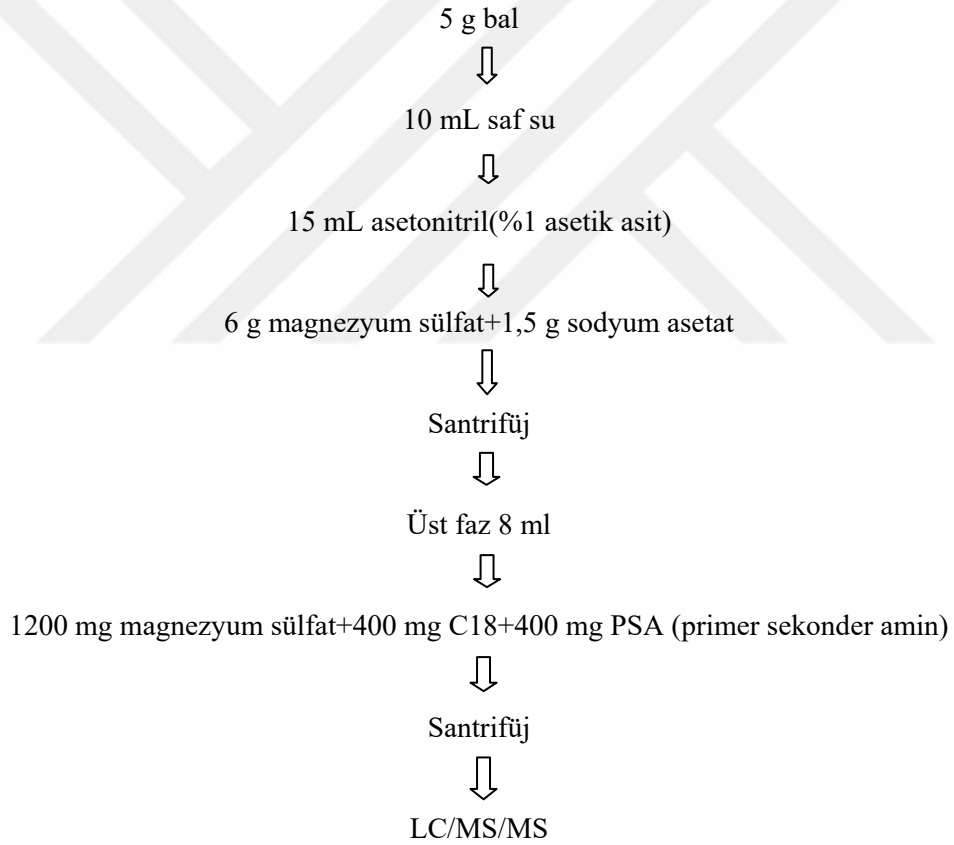


Şekil 3.1. Analizlerde kullanılan bal örnekleri

3.2. Metot

3.2.1. Balda pestisit analizi

Bal örneklerinin pestisit analizinde QuEChERS (QuickEasyCheapEfficientRuggedSafe) yöntemi olarak bilinen AOAC 2007.01 metodu (Lehotay 2007) uygulanmış ve API3200 marka LC/MS/MS cihazı kullanılmıştır. Bu yöntem bal örneklerinde pestisit analizleri için önceki çalışmalarda oldukça yoğun kullanılmıştır (Flores ve ark., 2017; Barganska ve ark., 2018).



Şekil 3.2. LC/MSMS ile pestisit analizi akış şeması

Bu yöntemde 5 g bal örneği kullanılmıştır (Şekil 3.2). Daha sonra üzerine 10 ml saf su ilavesi yapılarak seyreltilmiştir. Örnek içerisine sırasıyla 15 ml

asetonitril (%1 asetik asit) çözgeni ve 6 g magnezyum sülfat ve 1.5 g sodyum asetat karıştırılmış ve karışım santrifüj edilmiştir. Üst fazdan 8 ml alınarak, 1200 mg magnezyum sülfat, 400 mg C18, 400 mg PSA ile vorteks yapılarak karıştırılmış ve karışım tekrar santrifüj edilmiştir. Üst fazdan 1 ml alınarak LC/MS/MS'e enjekte edilmiştir. Örnekler 3 tekerrürlü çalışılmıştır.



Şekil 3.3. Pestisit analizinde kullanılan LC-MS/MS sistemi

Çizelge 3.1. LC-MS/MS çalışma koşulları

Kolon sıcaklığı	50°C
Akış Hızı	0,25 ml/dk
Enjeksiyon miktarı	10 µl
Kolon	Synergy 4u Fusion-RP 80A
Çalışma süresi	20 dk
Mobil Faz	A: Methanol +50 mM Amonyum Format
	B: Su + 50 mM Amonyum Format
İyon kaynağı sıcaklığı	130°C

Kalibrasyon grafiği 5, 10, 20, 50 ve 100 ppb konsantrasyonlarında bal örneği ile matris eşleştirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Cihazda analizi yapılan pestisitler ve sıvı kromatografisi (LC) iyon parametreleri EK-1’de verilmiştir.

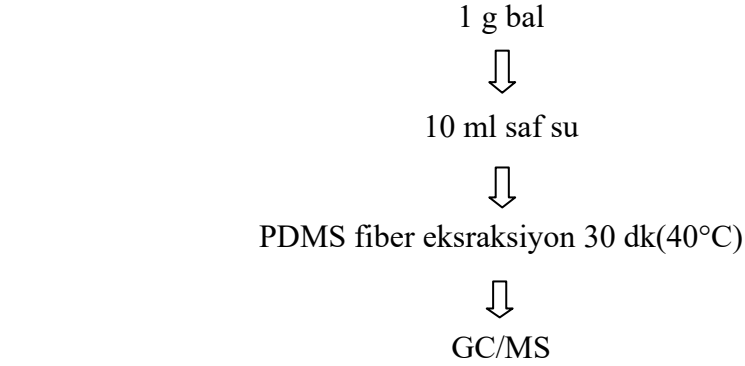
3.2.2. Ballardır Naftalin Analizi

Bal örneklerinin naftalin analizinde son yıllarda yoğun bir şekilde kullanılan HS-SPME (Tepe boşluğu- Katı Faz Mikro Eksraksiyon) metodu uygulanıp GC/MS cihazında analiz edilmiştir. Cihaz olarak Agilent 6890N-5975B kütle dedektörü ve Agilent GC Sampler80 kullanılmıştır. (Şekil 3.4.)



Şekil 3.4. Naftalin analizinde kullanılan GC-MS sistemi

Ballarda naftalin analizi Şekil 3.5’de özetlenmiştir. Analizler öncesi kullanılan fiber ekstraksiyon öncesi numunesiz GC-MS’e desorbe edilerek fiber temizlenmiştir. Daha sonra 1 g bal örneği alınmış ve 10 ml saf suyla seyreltilmiştir. Naftalin analizlerinde SPME yöntemi için polidimetil siloksan (PDMS) fiberi kullanılmıştır. Bu fiber önceki çalışmalarda (Tsimeli ve ark., 2008; Derebaşı ve ark., 2014) naftalin analizlerinde çok iyi sonuçlar verdiği için bizim çalışmada da bu fiber seçilmiştir. SPME analizinde bal örnekleri 40’C’de 30 dk süreyle karıştırılmış ve naftalinlerin fibere tutunması sağlanmıştır. Daha sonra fiber alınarak GC-MS’e desorbe edilerek analiz tamamlanmıştır. GC/MS cihazı çalışma koşulları Çizelge 3.2.’ de verilmiştir. Her bir örnek 3 tekerrürlü olarak çalışılmıştır.



Şekil 3.5. Ballarda SPME ile naftalin analizi akış şeması

Çizelge 3.2. GC/MS cihazı çalışma koşulları

Enjektör sıcaklığı	220°C
Fırın çalışma programı	40°C - 5dk
	55°C - 1°C/dk
	120°C - 10°C/dk
	220°C - 220°C/dk
He gazı akış hızı	1 ml/dk
Girişim(interface) sıcaklığı	280°C
İyon kaynağı sıcaklığı	230°C
Kuadropol sıcaklığı	150°C

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Balların Pestisit İçeriği

Bal örneklerinin analizine başlamadan önce SANTE/11228/2017 (Avrupa Komisyonu Gıda ve Sağlık Müdürlüğü) belgesindeki direktifler uygulanarak metodumuz analizler öncesi hassas şekilde valide edilmiştir. Bu belgedeki metot performans kriterleri geri kazanım için %70-120 ve tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik için %RSD<20 olarak bildirilmiştir. Bizim çalışmamızda, pestisit içermeyen bal numunesinde 50 ppb konsantrasyonda olacak şekilde 5 adet geri kazanım çalışması yapılmıştır. Bal örneğinde tekrarlanabilirlik için 50 ppb konsantrasyonda 10 adet çalışma yapılmıştır. Tekrar üretilebilirlik için 50 ppb konsantrasyonda çalışma yapılmıştır. Günde 2'ser olmak üzere 3 farklı günde 6 adet çalışma yapılmıştır.

Pestisit tespiti için 5, 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 ppb etken madde içeren çözeltiler asetonitril içerisinde 3 paralelli olarak hazırlanmış ve kalibrasyon grafiği eldesinde kullanılmıştır. Kalibrasyon sonucunda elde edilen bulgular tespit limitlerinin (LOD) hesaplanmasında kullanılmıştır. LOD değeri, bir örnekte herhangi bir analitin, belirlenebildiği en düşük konsantrasyonu ifade etmektedir.

Çizelge 4.1'de verilen 102 pestisit için her biri için validasyon çalışması yapılmıştır. Validasyon çalışmaları sonucunda % geri kazanım ortalaması % 98.4, tekrarlanabilirlik %RSD değeri %6.3 ve tekrar üretilebilirlik % RSD değeri 11.1 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. Pestisit etken maddeleri metod validasyon parametreleri

Sıra No	Pestisit Adı	% Geri Kazanım	Tekrarlanabilirlik %RSD	Türetilebilirlik %RSD	LOD(ppm)
1	2,4 D	94	6,5	12,4	0,010
2	Acetamiprid	115	3,8	2,7	0,020
3	Acibenzolar	81	7,2	14,8	0,021
4	Alachlor	116	2,7	5,4	0,023
5	Amitraz	95	2,5	15,4	0,020
6	Atrazine	108	1,7	11,9	0,022
7	Azimsulfuron	80	6,5	10,7	0,018
8	Azoxystrobin	112	2,2	7,2	0,021
9	Benalaxyl	100	3,3	3,2	0,017
10	Benfurocarb	82	2,6	14,9	0,021
11	Benomyl	116	2,2	6,9	0,010
12	Bifenazate	115	2,2	2,9	0,017
13	Bupimate	109	2,0	14,2	0,025
14	Buprofezin	117	2,6	3,7	0,020
15	Carbaryl	114	6,4	10,9	0,020
16	Carbendazim	117	3,9	6,3	0,010
17	Carbofuran	115	7,3	4,8	0,020
18	Carbosulfan	106	4,5	5,4	0,016
19	Carfentrazoneethyl	107	8,5	4,4	0,018
20	Chlofentezine	98	2,7	6,4	0,025
21	Chlorfluazuron	104	4,2	5,4	0,020
22	Chlorpyrifos etil	98	11,7	18,2	0,005
23	Clothianidin	101	9,3	7,7	0,018
24	Cycloate	94	3,8	12,4	0,030

25	Cyhalofopbuthyl	87	2,4	12,9	0,022
26	Cymoxanil	84	2,6	8,5	0,025
27	Cyproconazole	95	7,4	15,4	0,020
28	Cyprodinil	98	4,8	16,6	0,030
29	Dichlofluanide	113	8,7	12,6	0,054
30	Dichlorvos	106	11,9	19,9	0,040
31	Difeconazole	81	20	12,2	0,020
32	Dimethenamid	100	8,5	3,8	0,019
33	Dimethoate	85	6	16,5	0,030
34	Dimethomorph	101	3,4	6,8	0,022
35	Dinocap	110	15,9	3	0,020
36	Epoxiconazole	95	4,1	9,6	0,019
37	Ethiofencarb	102	2,7	19,1	0,040
38	Ethofumesate	96	6,4	16,7	0,025
39	Etoxazole	102	6,2	3,4	0,017
40	Famoxadone	81	18,6	18,3	0,035
41	Fenamidone	96	3,6	6	0,020
42	Fenamiphossulfone	95	19,3	9,2	0,019
43	Fenamiphossulfoxide	101	8,1	5,1	0,017
44	Fenarimol	95	6,6	15,3	0,027
45	Fenazaquin	89	4,6	2,6	0,013
46	Fenoxycarb	75	16,8	15,2	0,021
47	Fenpropathrin	111	3,9	12,5	0,040
48	Fluodioxynil	103	7,7	17,5	0,020
49	Fosthiazet	108	2,5	4,9	0,018
50	Furathiocarb	95	7,7	15,4	0,020
51	Hexythiazox	106	5,2	13,8	0,015

52	Ioxynil	116	19,2	4,8	0,040
53	Iprodione	104	5,6	12,5	0,040
54	İmidachloprid	115	2,5	8	0,040
55	Kresoximmethyl	108	3	10,3	0,040
56	Lufenuron	112	4,9	18,9	0,018
57	Malathion	85	7,5	13,4	0,025
58	Metalaxyl	90	2,3	13,6	0,020
59	Metconazole	105	7,7	8,4	0,021
60	Methiocarb	120	3,6	12,8	0,040
61	Methomyl	106	10,5	10,3	0,019
62	Methoxyfenozide	101	8,2	7,2	0,019
63	Metolachlor	104	6,1	15,8	0,025
64	Metribuzin	119	7,3	19,6	0,040
65	Monolinuron	97	7,2	15,6	0,025
66	Oxadixyl	100	4,1	8,7	0,018
67	Oxamyl	110	2	13,1	0,010
68	Penconazole	101	1,9	18,6	0,005
69	Pendimethanil	83	5,9	14,3	0,025
70	Phentoate	80	3,7	18,3	0,020
71	Phosalone	67	2,3	11,5	0,017
72	Phosmet	110	2,4	17,3	0,030
73	Primicarb	115	2,7	4,8	0,020
74	Primiphos metil	109	1,6	8,7	0,022
75	Profenofos	88	2,4	19,7	0,025
76	Promecarb	93	14,4	9,7	0,020
77	Propargite	75	6,6	17,3	0,030
78	Propiconazole	83	15,8	15,4	0,020

79	Propoxur	101	7,7	10	0,022
80	Propyzamide	90	2,9	18	0,030
81	Prothiophos	76	2,2	9,9	0,020
82	Pyraclostrobin	97	12,7	4,7	0,017
83	Pyraflufenethyl	105	15	6,6	0,021
84	Pyridaben	86	3,4	12,8	0,020
85	Pyridafenthion	86	3,6	17,8	0,022
86	Pyriproxyfen	69	5,5	11,8	0,020
87	Pyrizaphos	106	4,2	10,6	0,020
88	Simazine	110	14,2	10,2	0,020
89	Sulfosulfuron	95	4,9	10,8	0,018
90	Tebuconazole	87	4,3	16,5	0,025
91	Terbutryn	82	4,7	13,8	0,024
92	Thiabendazole	101	4,3	2,9	0,015
93	Thiamethoxam	100	5,2	6,1	0,020
94	Thiophonatemethyl	85	7	6,2	0,015
95	Tolyfluanid	61	5,1	14,7	0,040
96	Triadimefon	99	9,4	18,9	0,030
97	Triadimenol	104	6,9	19,3	0,030
98	Triallate	89	4,7	4,2	0,020
99	Trichlorfon	85	5,3	6,6	0,030
100	Trifloxystrobin	103	4,1	12,1	0,010
101	Triflumizole	105	7,9	9,5	0,030
102	Zoxamide	86	9,3	5,1	0,017

Metod pestisitler analizleri için valide edildikten sonra 30 bal örneği QuEChERS yöntemiyle ekstrakte edilip sırasıyla sıvı kromatografisine enjekte

edilmiştir. Elde edilen verilere göre Doğu Akdeniz bölgesinden temin ettiğimiz 30 bal örneğinin hiçbirinde belirlenme seviyesinin (LOD seviyesi) üstünde bir pestisit kalıntısı bulunmamıştır. Bu bulgular ışığında, ülkemizde bal üretimi yapan üreticilerin, Tarım İl Müdürlükleri ve Arıcı Birlikleri tarafından özellikle pestisit konusunda bilgilendirmeleri ile sağlıklı üretim bilincinin oluştuğu söylenebilir.

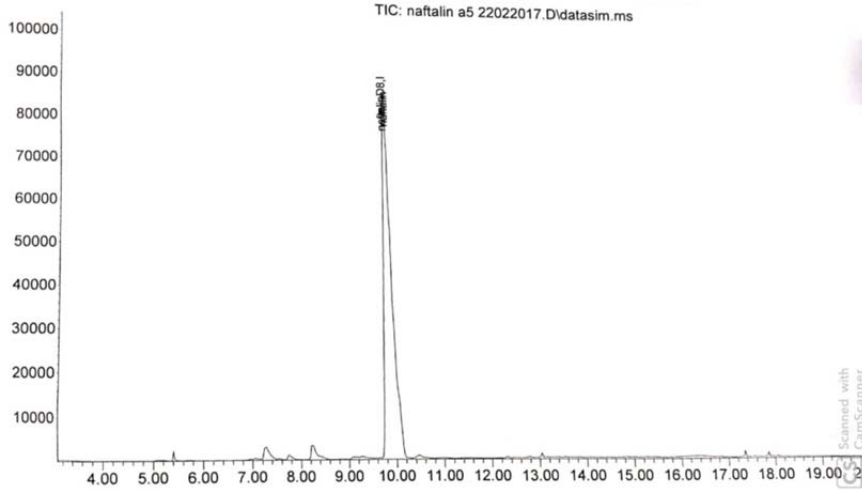
Benzer şekilde, Çin’de Zhang ve ark. (2011) dispersif sıvı-sıvı mikro-eksraktsiyon metodunu bal örneklerinde piretiroid grubu pestisitler için valide edip HPLC-DAD ile kombine kullanmışlardır. Araştırma sonucunda, bal örneklerinde piretiroid grubu pestisitlere rastlanmadığı belirtilmiştir. Yine 2011 yılında, Kujawski ve Namiesnik tarafından Polonya’da yapılan çalışmada, 40 bal örneğinde 13 farklı pestisit etken maddesi araştırılmıştır. Araştırmacılar, balda bulunan pestisit kalıntılarının bizim çalışmada olduğu gibi LOD seviyesinin altında olduğunu belirtmişlerdir. 2012 yılında ise Zacharis ve ark. Yunanistan’ın 15 farklı bal örneklerinde organik klorlu pestisit etken maddeleri araştırılmış ve çalışma sonucunda örneklerin hiçbirinde organik klorlu pestisit etken maddelerine rastlanmadığı bildirilmiştir. Sırbistan balları üzerinde yapılan bir çalışmada da, 42 bal örneğinde 123 farklı pestisit etken maddesi araştırılmış ve metodun LOD seviyesinin üstünde herhangi bir pestisit etken maddesi tespit edilememiştir (Jovetic ve ark., 2018).

4.2. Balların Naftalin İçeriği

Naftalin kolayca buharlaşan, güçlü fakat kötü kokulu, yanıcı, beyaz katı bir maddedir. Petrol ve kömür gibi fosil yakıtların doğal bileşenidir. Endüstride birçok alanda; reçineler, fitaleinler, boyalar, eczacılık ürünleri, böcek öldürücüler, diğer materyallerin üretiminde ve güveye karşı püskürtülerek kullanılmaktadır (Dobrinas vd. 2008, Lambert vd. 2012). Naftalin, sonbaharda bal süzildükten sonra uygun biçimde depolanmayan peteklerde mum güvesine karşı kullanılmaktadır. Petekler koloniye tekrar verilirken içerdikleri naftalinde tekrar bala geçmektedir. Vücuda girdiği zaman az oranda kanda çözülmekte, yüksek miktarlarda naftaline maruz

kalındığında kırmızı kan hücrelerinde zarar ve yıkıma neden olabilmektedir. Bu durum hemolitik anemi olarak adlandırılır (Beyoğlu 2006). Ülkemizde Türk Gıda Kodeksi, balda bulunabilecek naftalin miktarının üst limitini 10 ppb olarak belirlemiştir.

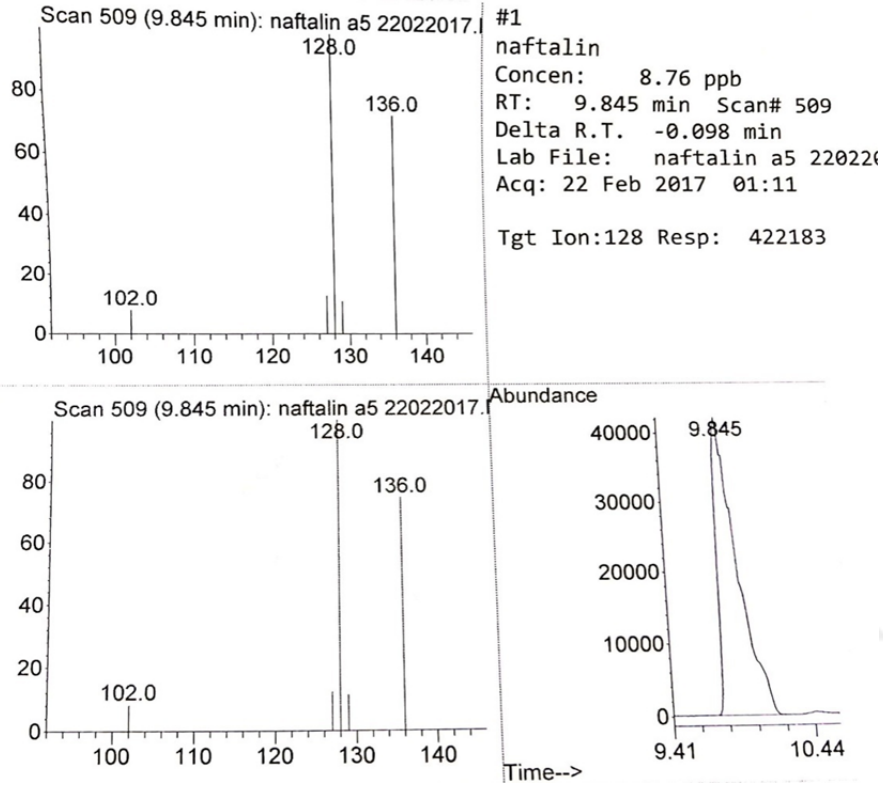
Ülkemiz Doğu Akdeniz illerinden alınan 30 farklı çiçek balında naftalin varlığı, tepe boşluğu katı faz mikroekstraksiyon (HS-SPME) yöntemiyle GC-MS sisteminde analiz edilmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ballarda analizler öncesi GC-MS’e naftalin saf standardı enjekte edilmiş ve bu şekilde hem tanımlamanın güvenilirliği artırılmış ve hem de miktar tayininde hassas çalışılmıştır. Naftalin standartının GC-MS kromatogramı Şekil 4.1.’de verilmiştir. Şekil.4.1’de görüldüğü gibi naftalin kromatogramda yaklaşık 9.84 dakika’da çıkmaktadır.



Şekil 4.1. Miktar tayini için kullanılan naftalin standartının GC-MS kromatogramı

Çizelge 4.2’de verilen örneklerin naftalin analiz sonuçlarına gelince, bal örneklerinden 27’sinde naftalin saptanmazken, sadece birinde (A-5) 8.76 ppb düzeyinde naftalin belirlenmiş ve 2 adet numunede ise LOD değerinin altında yani oldukça iz miktarda naftalin tespit edilmiştir. Şekil 4.2.’de naftalinin m/z iyonları

128 (temel pik), 102 ve 136 ve A-5 bal örneğinde tespit edilen naftalinin kromatogramı görülmektedir.



Şekil 4.2. A-5 bal örneğinde tespit edilen naftalinin GC-MS kromatogramı

Analiz sonuçlarına göre Doğu Akdeniz bölgesi ballarımızda naftalin açısından bir örnek hariç oldukça temiz bulunmuştur. Balda arıcılar tarafından mum güvesini uzaklaştırıcı olarak kullanılan naftalin bal peteğinin depolanması sırasında bala ve polene geçebilir ve tüketici sağlığını etkileyebilir. Ülkemizdeki düzenlemeler incelendiğinde Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde (Anonim 2016a) atıf yapılan Türk Gıda Kodeksi Hayvansal Gıdalarda Bulunabilecek Farmakolojik Aktif Maddelerin Sınıflandırılması ve Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği (Anonim 2016a) balda naftalin için MRL limiti 10 ppb olarak belirlemiştir. Görüldüğü üzere, A-5 örneğinde belirlenen naftalin miktarı, yönetmelikte belirtilen

sınıra oldukça yakın olmasına rağmen, bu değerin altında bulunmuştur. Naftalin arıcılık sektörü için yıllarca çok önemli sorun olmuştur ve özellikle bal ihracatında ülkemiz için en büyük engeli teşkil etmiştir. Çalışmamız sonucunda ise, bu konuda ülkemizde bal üreticilerine verilen eğitimlerin naftalin konusunda bilinç oluşturduğu ve eğitimlerin Doğu Akdeniz Bölgesi balları için olumlu sonuç vermeye başladığı görülmektedir.

Çizelge 4.2. Naftalin analiz sonuçları

Numune Adı	Naftalin Değeri
A1	iz
A2	T.E.D.B.
A3	iz
A4	T.E.D.B.
A5	8,76 ppb
A6	T.E.D.B.
A7	T.E.D.B.
A8	T.E.D.B.
A9	T.E.D.B.
A10	T.E.D.B.
H1	T.E.D.B.
H2	T.E.D.B.
H3	T.E.D.B.
H4	T.E.D.B.
H5	T.E.D.B.
H6	T.E.D.B.
H7	T.E.D.B.
H8	T.E.D.B.
H9	T.E.D.B.
H10	T.E.D.B.
M1	T.E.D.B.
M2	T.E.D.B.
M3	T.E.D.B.
M4	T.E.D.B.
M5	T.E.D.B.
M6	T.E.D.B.
M7	T.E.D.B.
M8	T.E.D.B.
M9	T.E.D.B.
M10	T.E.D.B.

*T.E.D.B.: Tespit edilebilir düzeyde bulunamadı.

Benzer şekilde, Castle ve ark. (2004) İngiltere’de bal örneklerinde naftalin taraması yapmışlardır. Marketlerden alınan 49 adet bal örneğinde yaptıkları bu çalışmada, örneklerin hiçbirinde naftaline rastlanmadığı bildirilmiştir. Ülkemizde, Beyoğlu ve ark. (2007) tarafından ballarda naftalin aranması konusunda bir çalışma yapılmıştır. Araştırmacılar, marketlerden ve halk pazarlarında satılan 100 adet ballardan, birinde 1,13 ppb oranında naftalin bulmuşlardır. Öte yandan, Tsimeli ve ark. (2008), balda naftalin tespiti için metod araştırmışlardır. GC-SPME metodunun optimize etmişler ve tuz ilavesi ve ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin metodun başarısı için önemli olduğunu ifade etmişlerdir. Çalışma sonucunda, bal örneklerinde naftalin bulunmadığını bildirmişlerdir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Adana, Mersin ve Hatay illerindeki arıcı birliklerinden temin edilen 30 farklı çiçek balının pestisit ve naftalin yönünden incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Pestisit analizleri hassas bir sistem olan LC-MS/MS yöntemi ile gerçekleştirilirken, naftalin analizlerinde GC-MS yöntemi kullanılmıştır. Analizler öncesi LC/MS/MS cihazıyla laboratuvarında toplam 102 adet pestisit etken maddesi valide edilmiştir.

Analizler sonucunda elde edilen bulguları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür;

- Analiz edilen bal örneklerinin tamamında belirlenme sınırının (LOD) üstünde bir pestisite rastlanmamıştır.
- Naftalin analizi sonucunda ise toplam 30 bal örneği içerisinde sadece bir tanesinde naftalin tespit edilmiştir. Bu değer maksimum kalıntı seviyesi olan 10 ppb nin altında kalmıştır.
- İki bal örneğinde ise naftalin değeri LOD seviyesinin altında çıkmıştır.
- Türk Gıda Kodeksi'ne göre ballarda maksimum naftalin seviyesi 10 ppb olarak belirlenmiştir.
- Çalışmamızın sonucunda, Doğu Akdeniz ballarında pestisit ve naftalin bulunmaması bal üretici ve tüketicileri için önemli bir bulgu olmuştur.

Bu bulgular ışığında, ülkemizde bal üreticileri bilgilendirmek amacıyla verilen eğitimlerin bir bilinç oluşturduğu ve üretimi olumlu yönde etkilediği görülebilmektedir. Bununla birlikte, verilen eğitimlerin devamı sağlanmalı ve üretilen balların kalite ve kontrol analizleri büyük titizlikle gerçekleştirilmelidir. Ayrıca bu konuda yapılan çalışmaların artması da yeni bulgular elde etme ve üreticiyi bilinçlendirme konusunda önem taşımaktadır.



KAYNAKLAR

- Abdallah, O., Hanafi, A., Ghani, S., Ghisoni, S., Lucini, L., 2017. Pesticide contamination in Egyptian honey samples. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 12:317-327
- Alam, J., Fajloun, Z., Chabni, A., Millet, M., 2017. The use of honey as enviromental biomonitor of pesticides contamination in Northern Lebanon. *Eur-Mediterr J Environ Integr*, 2-23
- Albero, B., Brunete, C., Tdeo, J., 2003. Determination of polycyclic aromatic Hydrocarbons in honey by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of AOAC International*, 86:572-576
- Albero, B., Brunete, C., Tadeo, J., 2004. Analysis of pesticides in honey by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 52:5828-5835
- Battloglu, R., Yalçın, F., Yakupoğlu, E., 2016, Multivariate analyses to determine thr origin of some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in honey samples. *Oxidation Communications*, 39:1547-1554
- Blasco, C., Fernandez, M., Pena, A., Lino, C., Silveria, M., Font, G., Pico, Y., 2003. Assessment of pesticide residues in honey samples from Portugal and Spain. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 51:8132-8138
- Blasco, C., Vazquez, P., Onghena, M., Masia, A., Pico, Y., 2011. Analysis of insectisides in honey by liquid chromatography ion trap mass spectrometry: Comparison of different extraction procedures. *Journal of Chromatography A*, 1218:4892-4901
- Barganska, Z., Konieczka, P., Namiesnik, J., 2018. Comparision of two methods for the determination of selected pesticides in honey and honeybee samples. *Molecules*, 23:2582

- Barganska, Z., Slebioda, M., Namiesnik, J., 2013. Pesticide residues levels in honeys from apiaries located of Northern Poland. *Food Control*, 31:196-201
- Beyoglu, D., Omurtag, G., 2007, occurrence of naphthalene in honey consumed in Turkey as determined by high pressure liquid chromatography. *Journal of Food Protection*, 70:1735-1738
- Bommuraj, V., Chen, Y., Klein, H., Sperling, R., 2019, Pesticide and trace element residues in honey and beeswax combs from Israel in association with human risk assessment and honey adulteration. *Food Chemistry*, 299:125123
- Borras, M., Domenech, E., Escriche, I., 2016. Mixture-risk-assessment of pesticide residues in retail polyfloral honey. *Food Control*, 67:127-134
- Castle, L., Philo, M., Sharman, M., 2004. The analysis of honeysamples for residues of nitrobenzene and petroleum from the possible use of Frow mixture in hives. *Food Chemistry*, 84:643-649
- Cesnik, H., Kmecl, V., Bolta, S., 2019. Pesticide and veterinary drug residues in honey-validation of methods and a survey of organic and conventional honeys from Slovenia. *Food Additives&Contaminants:PartA*, 1631492
- Chauzat, M., faucon, J., 2007. Pesticide residues in beeswax samples collected from honeybee colonies (*Apis mellifera* L.) in France. *Pesticide Science*, 63:1100-1106
- Chiesa, L., Labella, G., Giorgi, A., Panseri, S., Pavlovic, R., Bonacci, S., Arioli, F., 2016. The occurrence of pesticides and persistent organic pollutants in Italian organic honeys from different productive areas in relation to potential environmental pollution. *Chemosphere*, 154:482-490
- Chiesa. L., Labella, G., Panseri, S., Britti, D., Galbiati, F., Villa, R., Arili, A., 2017. Accelerated solvent extraction by using in-line cleanup approach for multiresidue analysis of pesticides in organic honey. *Food Additives&Contaminants*, 34:809-818

- Christodoulou, D., Kanari, P., Kourouzidou, O., Constantinnou, M., Hadjiloizou, P., Kika, K., Constantinou, P., 2015. Pesticide residue analysis in honey using ethyl acetate extraction method: validation and pilot survey in real samples. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 95:894-910
- Ciemniak, A., Witczak, A., Mocek, K., 2013. Assessment of honey contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental science and Health*, 48:993-998
- Codling, G., Naggar, Y., Giesy, J., Robertson, A., 2016. Concentrations of neonicotinoid insecticides in honey, pollen and honey bees in Canada. *Chemosphere*, 144:2321-2328
- Dobrinas, S., Birghila, S., Coatu, V., 2008. Assesment of polycyclic aromatic hydrocarbons in honey and propolis produced from varius flowering trees and plants in Romania. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21:71-77
- Deng, M., Yu, T., Luo H., Zhu, T., Huang, X., Luo, L., 2017. Direct detection of multiple pesticides in honey by neutral desorption extractive electrospray ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 422:111-118
- Derebaşı, E., Bulut, G., Çöl, M., Güney, F., Yaşar, N., Ertürk, O., 2014. Physicochemical and residue analysis of honey from Black Sea region of Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23:10-17
- Eissa, F., El-sawi, S., Zidan, n., 2014. Determining pesticide residues in honey and their potential risk to consumers. *Pol. J. Environ. Stud.*, 5:1573-1580
- Farajzadeh, M., Mogaddam, M., Ghorbanpour, H., Development of a new microextraction method based on elevated temperature dispersive liquid-liquid microextraction for determination of triazole pesticides residues in honey by gas-chromatography-nitrogen phosphorus detection. *Journal of Chromatography A*, 1347:8-16

- Fernandez, M., ghini, S., Pico, Y., Marin, r., Manes, J., Fini, F., Girotti, S., 2004. Occurence and distrubition of pesticides in the province of Bologna,Italy. Using honeybees as bioindicators. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 47:479-488
- Flores, C., Rsales, V., ramirez, O., Loza, L., Ugalde, J., 2017. Agricultural pesticide residues in honey and wax combs from southeastern,central and northeastern Mexico. Journal of Apicultural Research, 56:667-679
- Gawel, M., Kiljanek, T., Niewiadowska, A., Semeniuk, S., Goliszek, M., Burek, O., Posyniak, A., 2019. Determination of neonicotinoids and other 199 pesticide residues in honey by liquid and gas chromatography coupled with mass spectrometry. Food Chemistry, 282:36-47
- Harizanis, P., Alissandrakis, E., Tarantilis, P., 2008. Solid-phase microextraction/gas-chromatograpgic/mass spectrometric analysis of p-dichlorobenzene and naphthalene in honey. Food Additives and contaminants, 25:272-1277
- Hernandez, L.,Dominguez, D., Martin, M., Nozal, M., Higes, M., Yague, J., 2016. Residues of neonicotinoids and their metabolites in honey and pollen from sunflower and maize seed dressing crops. Journal of Chromatography A, 1428:220-227
- Herrere, A. Arquillue, C., Conchello, P., bayarri, S., Lazaro, L., Yague, C., Arino, A., 2005. Determination of pesticides and PCBs in honey by solid-phase extraction cleanup followed by gas chromatography with electron-captur and nitrogen-phosphorus detection. Anal. Bioanal. Chem., 381:695-701
- Jovetic, M., Redzepovic, A., Nedic, N., Vojt, D., Durdic, S., brceski, I., Opsenica, D., 2018. Urban honey-the aspects of its safety. Arh Hig Rada Toksikol, 69:264-274
- Karise, R., Raimets, R., Bartkevics, V., Pugajeva, V., Pihlik, P., Keres, I., Williams, I., Viinalas, H., Mand, M., 2017. Are pesticide residues in honey related to oilseed rape treatments?. Chemosphere, 188:389-396

- Kujawski, M., Namiesnik, J., 2011. Levels of 13 multiclass pesticide residues in Polish honeys determined by LC-ESI-MS/MS. *Food Control*, 22:914-919
- Kujawski, M., Pinteaux, E., Namiesnik, J., 2012. Application of dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of selected organo chlorine pesticides in honey by gas chromatography-mass spectrometry. *Eur Food Res Technol*, 234:223-230
- Kumar, A., Gill, J., Bedi, J., Kumar, A., 2018. Pesticide residues in Indian raw honeys, an indicator of environmental pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:34005-34016
- Lopez, D., Ahumada, D., Diaz, A., Guerrero, J., 2014. Evaluation of pesticide residues in honey from different geographic regions of Colombia. *Food Control*, 37:33-40
- Malhat, F., Haggag, M., Loutfy, N., Osman, M., Ahmed, M., 2015. Residues of organochlorine and synthetic pyrethroid pesticides in honey, an indicator of ambient environment, a pilot study. *Chemosphere*, 120:457-461
- 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*, 57:696-708
- Mrzlikar, M., Heath, D., Heath, E., Markelj, J., Borovsak, A., Prosen, H., 2019. Investigation of neonicotinoid pesticides in Slovenian honey by LC/MS/MS. *LWT-Food Science and Technology*, 104:45-52
- Mukherjee, I., 2009. Determination of pesticide residues in honey samples. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 83:818-821
- Muli, E., Kilonzo, J., Dogley, N., Monthy, J., Kurgat, J., Irungu, J., Raina, S., 2018. Detection of pesticide residues in selected bee products from honeybees (*Apis mellifera* L.) colonies in a preliminary study from Seychelles archipelago. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 101:451-457

- Nadaf, H., Yadav, G., Kumari, B., 2015. Validation and monitoring of pesticide residues in honey using QuEChERS and gas chromatographic analysis. *Journal of Apicultural Research*, 54:260-266
- Naggar, Y., Codling, G., Giesy, J., 2017. Human dietary intake and hazard characterization for residues of neonicotinides and organophosphorus pesticides in Egyptian honey. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 99:1397-1408
- Oliviera, R., Queiroz, S., Luz, C., Prto, R., Rath, S., 2016. Bee pollen as a bioindicator of environmental pesticide contamination. *Chemosphere*, 163:525-534
- Orsa, D., Floriano, L., Riberio, L., Bandeira, N., Prestes, O., Zanella, R., 2016. Simultaneous determination of multiclass pesticides and antibiotics in honey samples based on ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Analytical Methods*, 9:1638-1653
- Panseri, S., Catalano, A., Giorgi, A., Arioli, F., Prcopio, A., Britti, D., Chiesa, L., 2014. Occurrence of pesticide residues in Italian honey from different areas in relation to its potential contamination sources. *Food Control*, 38:150-156
- Perez, M., Bolanos, P., Gonzalez, R., Vidal, J., Frenich, A., 2012. Comprehensive qualitative and quantitative determination of pesticides and veterinary drugs in honey using liquid chromatography-orbitrap high resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1248:130-138
- Pinho, G., Neves, A., Queiroz, M., Silverio, F., 2010. Optimization of the liquid-liquid extraction method and low temperature purification (LLE-LTP) for pesticide residue analysis in honey samples by gas chromatography. *Food Control*, 21:1307-1311
- Rafique, N., Nazir, S., Akram, S., Ahad, K., Gohar, A., Abbasi, S., Ahmed, A., Rafique, K., 2018. Screening of multiclass pesticide residues in honey by SPE-GC/MSD: a pilot study. *Environ Monit Assess*, 190:666

- Ramos, M., Valcarcel, A., Tade, J., Alba, A., Hernando, M., 2016. Screening of environmental contaminants in honey beewax comb using gas chromatography-high-resolution time of flight mass spectrometry. *Environ Sci Pollut Res*, 23:4609-4620
- Rial-otero, R., Gaspara, I., Capeloa, L., 2007. Gas chromatography mass spectrometry determination of acaricides from honey after a new fast ultrasonic based solid phase microextraction sample treatment. *Talanta*, 71:1906-19174
- Shendy, A., Ghobashy, M., Mhammed, M., Alla, S., Ltfy, H., 2016. Simultaneous determination of 200 pesticide residues in honey using gas chromatography-tandem mass spectrometry in conjunction withstreamlined quantification approach. *Journal of Chromatography A*, 1427:143-160
- Surma, M., Wiczowski, W., Cieslik, E., Zielinski, H., 2015. Method development for the determination of PFOA and PFOS in honey based on the dispersive solid phase extraction with micro-UHPLC-MS/MS system. *Microchemical Journal*, 121:150-156
- Tananaki, C., Thrasyvoulou, A., Karzafiris, E., 2006, Contamination of honey by chemicals applied to protect honeybee combs from wax-moth (*Galleria mellonella* L.). *Food Additives and Contaminants*, 23:159-163
- Tananaki, C., Zotou, A., Thrasyvoulou, A., 2005. Determination of 1,2-dibromoethane, 1,4-dichlorobenzene and naphthalene residues in honey by gas chromatography-mass spectrometry using purge and trap thermal desorption extraction. *Journal of Chromatography A*, 1083:146-152
- Tsimeli, K., Triantis, T., dimotikali, D., 2008. Development of a rapid and sensitive method for the simultaneous determination of 1,2-dibromoethane, 1,4-dichlorobenzene and naphthalene residues i honey using HS-Spme coupled with GC-MS. *Analytica Chimica Acta*, 617:64-71

- Wang, J., Kliks, M., Jun, S., Li, Q., 2010. Residues of organochlorine pesticides in honeys from different geographic regions. *Food Research International*, 43:2329-2334.
- Wiest, L., Bulete, A., Giroud, B., Fratta, C., Amic, S., Lambert, O., Puliquen, H., Arnaudguilhem, C., 2011. Multi-residue analysis of 80 environmental contaminants in honeys, honeybees and pollens by one extraction procedure followed by liquid and gas chromatography coupled with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1218:5743-5756
- Wilczynska, A., Przybylowski, P., 2007, Residues of organo chlorine pesticides in Polish honeys. *Apiacta*, 42:16-24
- Zacharis, C., Rotsias, I., Zachariadis, P., Zotos, A., 2012. Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organochlorine pesticides residues in honey by gas chromatography-electron capture and ion trap mass spectrometric detection. *Food Chemistry*, 134:1665-1672
- Zhang, J., Gao, H., Peng, B., Li, S., Zhou, Z., 2011. Comparison of the performance of conventional, temperature-controlled, and ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography in analyzing pyrethroid pesticides in honey samples. *Journal of Chromatography A*, 1218:6621-6629.

ÖZGEÇMİŞ

01/01/1980 yılında Mersin’de doğdu. 2003 yılında Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2005 yılından beridir Mersin Gıda Kontrol Laboratuvarı’nda çalışıyor. 2014 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimime başladı ve 2019 yılında mezun oldu.





EKLER



EK-1: Analizi yapılan pestisit etken maddeleri ve iyon parametreleri

Sıra No	Pestisit Adı	Q1(Da)	Q3(Da)
1	2,4 D	218,965	161
		218,965	125,1
2	Acetamiprid	223,17	126
		223,17	99,1
3	Acibenzolar	210,9	136,1
		210,9	140
4	Alachlor	270,246	238,2
		270,246	162,2
5	Amitraz	294,309	163,2
		294,309	122
6	Atrazine	216,127	174,1
		216,127	103,9
7	Azimsulfuron	425,143	182,2
		425,143	156,1
8	Azoxystrobine	404,228	372,2
		404,228	344,1
9	Benalaxyl	326,208	148,2
		326,208	208,2
10	Benfurocarb	411,308	190,1
		411,308	195
11	Benomyl	192,237	160,2
		192,237	105
12	Bifenazate	301,226	198,1
		301,226	170
13	Buprimate	317,254	166,1
		317,254	108
14	Buprofezin	306,335	201
		306,335	56,9
15	Carbaryl	202,106	145,2
		202,106	127,2
16	Carbendazim	192,221	160,1
		192,221	104,9

17	Carbofuran	222,191	165,2
		222,191	123
18	Carbosulfan	381,354	118,1
		381,354	160,2
19	Carfentrazone ethyl	412	140,91
		412	177
20	Chlofentezine	303,265	137,9
		303,265	102,2
21	Chlorfluazuron	540,05	158,2
		540,05	141,1
22	Chlorpyrifos etil	350,014	198
		350,014	97,2
23	Clothianidin	250,019	169
		250,019	132,1
24	Cycloate	250,019	169
		250,019	132,1
25	Cyhalofop buthyl	375,212	256,2
		375,212	120
26	Cymoxanil	199,168	128
		199,168	111
27	Cyproconazole	292,216	70,1
		292,216	125
28	Cyprodinil	226,224	93,1
		226,224	77,1
29	Dichlofluanide	350,149	224
		350,149	123
30	Dichlorvos	220,945	109
		220,945	108
31	Difeconazole	406,181	251
		406,181	75
32	Dimethenamid	276,118	244,2
		276,118	168,2
33	Dimethoate	230,107	199
		230,107	124,9
34	Dimethomorph	388,21	301,1

		388,21	165,2
35	Dinocap	295,095	134
		295,095	209,2
36	Epoxiconazole	330,153	121
		330,153	75
37	Ethiofencarb	226,188	107
		226,188	77
38	Ethofumesate	304,336	121
		304,336	161,2
39	Etoxazole	360,201	141
		360,201	113,2
40	Famoxadone	392,369	331,2
		392,369	238,2
41	Fenamidone	312,122	236
		312,122	263,9
42	Fenamiphos sulfone	336,168	266
		336,168	188
43	Fenamiphos sulfoxide	320,188	108,1
		320,188	233
44	Fenarimol	331,136	81,1
		331,136	139
45	Fenazaquin	307,282	57,1
		307,282	161,3
46	Fenoxycarb	302,29	88
		302,29	116,2
47	Fenpropathrin	350,289	125
		350,289	97,1
48	Fluodioxynil	246,968	126,1
		246,968	180,1
49	Fosthiazet	284,105	228,1
		284,105	104
50	Furathiocarb	383,356	195,2
		383,356	167,1
51	Hexythiazox	353,271	228,1
		353,271	168,1

52	Ioxynil	369,82	126,9
		369,82	214,9
53	Iprodione	328,029	124
		328,029	138,9
54	İmidachloprid	256,227	175
		256,227	209,2
55	Kresoxim methyl	314,241	116,1
		314,241	131
56	Lufenuron	510,7	141,1
		510,7	158
57	Malathion	331,111	99,1
		331,111	127,2
58	Metalaxyl	280,215	220,2
		280,215	160,2
59	Metconazole	320,218	125,1
		320,218	177,1
60	Methiocarb	243,232	169
		243,232	121
61	Methomyl	163,166	88
		163,166	105,9
62	Methoxyfenozide	369,263	149,1
		369,263	313,1
63	Metolachlor	284,266	252,1
		284,266	176,3
64	Metribuzin	215,153	187,1
		215,153	74
65	Monolinuron	215,11	126,1
		215,11	99
66	Oxadixyl	279,204	219,1
		279,204	132
67	Oxamyl	237,221	72
		237,221	90
68	Penconazole	284,191	159
		284,191	70,1
69	Pendimethanil	282,239	212,1

		282,239	194,1
70	Phentoate	321,145	79,1
		321,145	135,1
71	Phosalone	368,174	182
		368,174	111,2
72	Phosmet	318,118	160,1
		318,118	133,2
73	Primicarb	239,248	72
		239,248	182,1
74	Primiphos metil	306,274	108
		306,274	164,2
75	Profenofos	373,101	302,8
		373,101	128,1
76	Promecarb	208,214	109,2
		208,214	151
77	Propargite	368,32	231,2
		368,32	175,1
78	Propiconazole	342,139	159,1
		342,139	122,9
79	Propoxur	210,176	111
		210,176	168
80	Propyzamide	256,205	190,1
		256,205	172,9
81	Prothiophos	345,094	241
		345,094	132,9
82	Pyraclostrobin	388,14	194,2
		388,14	163,2
83	Pyraflufen ethyl	413,053	339
		413,053	289,1
84	Pyridaben	365,244	147,2
		365,244	309,1
85	Pyridafenthion	341,156	189
		341,156	92
86	Pyriproxyfen	322,24	96,2
		322,24	78,1

87	Pyrizaphos	374,229	222,2
		374,229	194,2
88	Simazine	202,098	132
		202,098	103,9
89	Sulfosulfuron	471,074	211,1
		471,074	261
90	Tebuconazole	308,27	70,1
		308,27	125
91	Terbutryn	242,237	186,1
		242,237	68,1
92	Thiabendazole	202,1	175,1
		202,1	131,2
93	Thiamethoxam	292	211
		292	181
94	Thiophonate methyl	343,163	151
		343,163	92,9
95	Tolyfluanid	364,215	136,9
		364,215	238,1
96	Triadimefon	294,183	197,2
		294,183	69,1
97	Triadimenol	296,265	227,2
		296,265	70,1
98	Triallate	304,232	142,9
		304,232	86
99	Trichlorfon	257,077	108,9
		257,077	109
100	Trifloxystrobin	409,237	186,1
		409,237	145,2
101	Triflumizole	346,177	278,2
		346,177	73
102	Zoxamide	338,052	188,9
		338,052	186,9