

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BESİN HİJYENİ VE TEKNOLOJİSİ (VETERİNER)
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**YATAĞAN VE ÇEVRESİNDE ÜRETİLEN BALLARDA HALK
SAĞLIĞI AÇISINDAN RİSK OLUŞTURACAK BAZI AĞIR
METAL DÜZEYLERİNİN ICP-MS TEKNİĞİ İLE
BELİRLENMESİ**

NASUH MELTEM
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Sadık BÜYÜKYÖRÜK

AYDIN-2021

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmamın başından sonuna kadar her aşamasında bana destek olan, deneyimleriyle yol gösteren, tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sadık BÜYÜKYÖRÜK'e, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Filiz KÖK'e, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda görev yapan hocalarım Prof. Dr. Ergün Ömer GÖKSOY, Dr. Öğr. Üyesi Devrim BEYAZ, Arş. Gör. Dr. Pelin KOÇAK KIZANLIK ve Arş. Gör. Dr. Cemil ŞAHİNER'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisansa başlama kararında beni cesaretlendiren ve yol gösteren Vet. Hekim Yasemin YALÇIN'a, Yüksek Lisans eğitimi süresince desteklerini esirgemeyen Yatağan İlçe Tarım ve Orman Müdürü Vet. Hekim Ayşe Didem BİBER ve mesai arkadaşım Arıcılık Teknikeri Turgay MEŞEBAŞI'na, Muğla'nın çeşitli bölgelerinde bal numuneleri toplama aşamasında bana yardımcı olan Muğla Arı Yetiştiricileri Birliği (MAYBİR) çalışanlarına ve arıcılarımıza teşekkürü borç bilirim.

Hayatımın her anında maddi ve manevi olarak yanımda olan anne ve babama, her zaman ve her koşulda yanımda olan ve desteğini esirgemeyen biricik eşim Şevval MELTEM'e ve hayatımın anlamı canım oğlum Aziz Efe MELTEM'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Geçmişten Günümüze Arıcılık	3
2.1.1. Dünya’da Arıcılık	3
2.1.2. Türkiye’de Arıcılık	5
2.2. Balın Oluşumu.....	7
2.3. Balın Sınıflandırılması.....	7
2.3.1. Gruplarına Göre Ballar (Arıların Yararlandığı Kaynağa Göre).....	7
2.3.1.1. Çiçek Balı	7
2.3.1.2. Salgı Balı	8
2.3.1.3. Zehirli Bal (Deli Bal).....	8
2.3.2. Tiplerine Göre Ballar (Pazarlama Şekillerine Göre)	9
2.3.2.1. Petekli Ballar	9
2.3.2.2. Süzme Ballar	9
2.3.2.3. Pres Balı (Baskı Balı)	9
2.3.2.4. Filtre Edilmiş Bal.....	9
2.3.2.5. Fırıncılık Balı.....	9
2.4. Balın Bileşimi	10
2.4.1. Balın Kimyasal Özellikleri	13
2.4.1.1. Su İçeriği	13
2.4.1.2. Karbonhidrat İçeriği	13
2.4.1.3. Enzim İçeriği	14

2.4.1.4. Balın Asitliği.....	14
2.4.1.5. Protein İçeriği	15
2.4.2. Balın Fiziksel Özellikleri.....	15
2.4.2.1. Renk.....	15
2.4.2.2. Tat ve Aroma.....	16
2.4.2.3. Elektriksel İletkenlik.....	16
2.4.2.4. Viskozite.....	16
2.4.2.5. Kristalleşme (Granülasyon).....	17
2.4.2.6. Fermantasyon (Ekşime).....	17
2.5. Balda Kimyasal Kalite Kriterleri.....	18
2.5.1. Hidroksimetilfurfural (HMF) Miktarı	18
2.5.2. Diastaz Sayısı	19
2.5.3. pH Değeri ve Serbest Asitlik Değeri	20
2.5.4. İnvert Şekerler	21
2.5.5. Prolin Miktarı	21
2.5.6. Potasyum/Sodyum Oranı.....	21
2.5.7. Ticari Glikoz.....	21
2.6. Balın Halk Sağlığı Üzerine Etkisi	22
2.6.1. Antimikrobiyal Etki	22
2.6.2. Antioksidan Etki	22
2.6.3. Sindirim Sistemi Üzerine Etkisi	23
2.6.4. Kansere Üzerine Etkisi.....	24
2.7. Balda Kalıntı Problemleri.....	24
2.7.1. Antibiyotik.....	24
2.7.2. Naftalin	25
2.7.3. <i>Clostridium botulinum</i>	25
2.7.4. Ağır Metaller	26
2.7.4.1. Alüminyum (Al)	32
2.7.4.2. Demir (Fe)	34
2.7.4.3. Mangan (Mn).....	35
2.7.4.4. Kobalt (Co).....	36
2.7.4.5. Nikel (Ni).....	37
2.7.4.6. Çinko (Zn)	37
2.7.4.7. Kadmiyum (Cd).....	38

2.7.4.8. Krom (Cr)	39
2.7.4.9. Bakır (Cu)	40
2.7.4.10. Kurşun (Pb)	41
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	44
3.1. Materyal Toplanması ve Örneklerin Hazırlanması	44
3.1.1. Mikrodalga Yöntemi ile Örnek Çözünürleştirme	45
3.1.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	47
3.2. Yöntem	50
3.2.1. Örneklerin Çözünürleştirilmesi	50
3.2.2. ICP-MS Cihazının Kullanımı	51
4. BULGULAR	58
5. TARTIŞMA.....	62
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR.....	69
BİLİMSEL ETİK BEYANI	83
ÖZ GEÇMİŞ.....	84

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AB	: Avrupa Birliği
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Al(OH)₃	: Alüminyum Hidroksit
Al₂(SO₄)₃	: Alüminyum Sülfat
Al₂O₃	: Alüminyum Oksit
AlCl₃	: Alüminyum Klorür
AlH₃	: Alüminyum Hidrür
Ar	: Argon
As	: Arsenik
ATP	: Adenozin Trifosfat
Au	: Altın
B	: Bor
Ba	: Baryum
Be	: Berilyum
Bi	: Bizmut
Br	: Brom
°C	: Santigrat Derece
Ca	: Kalsiyum
CAC	: Kodeks Alimentaryus Komisyonu
Cd	: Kadmiyum
Ce	: Seryum
Cl	: Klor
cm³	: Santimetreküp
Co	: Kobalt
CO₂	: Karbondioksit
Cr	: Krom
Cs	: Sezyum
Cu	: Bakır
dk	: Dakika
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit

Dy	: Disprozyum
Er	: Erbiyum
Eu	: Evropiyum
FAO	: Gıda ve Tarım Örgütü
Fe	: Demir
Ga	: Galyum
Gd	: Gadolinyum
Ge	: Germanyum
GIS	: Gastrointestinal Sistem
g	: Gram
H₂O₂	: Hidrojen Peroksit
H₂SO₄	: Sülfürik Asit
HCO₃	: Bikarbonat
HDL	: Yüksek Yoğunluklu Lipoprotein
He	: Helyum
Hf	: Hafniyum
HF	: Hidroflorik Asit
Hg	: Cıva
HMF	: Hidroksimetil Furfural
HNO₃	: Nitrik Asit
Ho	: Holmiyum
I	: İyot
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
In	: İndiyum
Ir	: İridyum
K	: Kelvin
K	: Potasyum
kg	: Kilogram
km²	: Kilometrekare
L	: Litre
La	: Lantan

Li	: Lityum
Lu	: Lutesyum
M.Ö.	: Milattan Önce
m/Z_e	: Kütle/Yük
m³	: Metreküp
Mg	: Magnezyum
mg	: Miligram
min.	: Minimum
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
mS/ cm	: Mili Siemens/ Santimetre
N	: Azot
Na	: Sodyum
Nb	: Niobyum
Nd	: Neodimyum
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
O₂	: Oksijen molekülü
Os	: Osmiyum
P	: Fosfor
Pa.s	: Pascal-saniye
Pb	: Kurşun
Pd	: Paladyum
pH	: Hidroyen iyonu potansiyeli
ppb	: Milyarda bir kısım (µg/kg)
ppm	: Milyonda bir kısım (mg/kg)
Pr	: Praseodim
Pt	: Platin
PTFE	: Politetrafloroetilen (Teflon)
Rb	: Rubidyum
Re	: Renyum
Rh	: Rodyum

RNA	: Ribo Nükleik Asit
Ru	: Rutenyum
S	: Kükürt
Sb	: Antimon
Sc	: Skandiyum
Se	: Selenyum
Si	: Silikan
Sm	: Samaryum
Sn	: Kalay
sn	: Saniye
Sr	: Stronsiyum
T.S.	: Türk Standartları
Ta	: Tantal
Tb	: Terbiyum
Te	: Tellür
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
Th	: Toryum
Ti	: Titanyum
TKG	: Teknik Konsantrasyon Göstergesi
Tl	: Talyum
Tm	: Tulyum
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
U	: Uranyum
USDA	: Birleşik Devletler Tarım Bakanlığı
V	: Vanadyum
vb	: Ve Benzeri
W	: Tungsten
W	: Watt
WHO	: Dünya Sağlık �rg�t�
Y	: İtriyum
Yb	: İterbiyum
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum
�g	: Mikrogram

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Ağır metallerin doğaya yayılımları	26
Şekil 2.	İnsanın kurşun alım kaynakları	41
Şekil 3.	Kurşunun yetişkinler ve çocuklar üzerine etkileri	42
Şekil 4.	Muğla ili haritası	43
Şekil 5.	Mikrodalga fırın	45
Şekil 6.	ICP-MS şematik görünümü	46
Şekil 7.	ICP-MS sistem bileşenleri	48
Şekil 8.	Al için kalibrasyon grafiği	51
Şekil 9.	Fe için kalibrasyon grafiği	51
Şekil 10.	Mn için kalibrasyon grafiği.....	52
Şekil 11.	Co için kalibrasyon grafiği.....	52
Şekil 12.	Ni için kalibrasyon grafiği	53
Şekil 13.	Zn için kalibrasyon grafiği.....	53
Şekil 14.	Cd için kalibrasyon grafiği.....	54
Şekil 15.	Cr için kalibrasyon grafiği	54
Şekil 16.	Cu için kalibrasyon grafiği.....	55
Şekil 17.	Pb için kalibrasyon grafiği	55
Şekil 18.	Al ve Fe için internal standart eğrileri.....	58
Şekil 19.	Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Cr, Cu ve Pb için internal standart eğrileri	59

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Koloni sayısına göre ülkelerin sıralaması	4
Tablo 2. Türkiye’de bölgelere göre arıcılık verileri	5
Tablo 3. Türkiye’de yıllara göre bal ve balmumu üretimi	6
Tablo 4. Balın içeriğini oluşturan başlıca bileşenler, (%)	11
Tablo 5. Baldaki mineral madde içeriği	12
Tablo 6. Sıcaklık uygulamasının HMF miktarı üzerine etkisi, (mg/kg)	18
Tablo 7. Çeşitli sıcaklıklarda muhafazanın bal parametrelerine etkisi	19
Tablo 8. Temel endüstrilerden çevreye bırakılan ağır metaller	27
Tablo 9. Eser elementlerin canlılarda bulunuşuna göre sınıflandırılması	28
Tablo 10. WHO verilerine göre nektarlar ve meyve suları gibi gıdalarda bulunabilecek maksimum element düzeyleri	29
Tablo 11. Ağır metallerin insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri	30
Tablo 12. Çinko içeren bazı metalloenzimler ve fonksiyonları	37
Tablo 13. Örneklerin alındığı ilçeler	44
Tablo 14. Mikrodalga fırının çalışma adımları	49
Tablo 15. ICP-MS enstrümantal çalışma koşulları	50
Tablo 16. Çalışma yapılan ballardaki Al, Fe, Mn, Co, Ni düzeyleri (µg/kg)	56
Tablo 17. Çalışma yapılan ballardaki Zn, Cd, Cr, Cu, Pb düzeyleri (µg/kg)	57

ÖZET

YATAĞAN VE ÇEVRESİNDE ÜRETİLEN BALLARDA HALK SAĞLIĞI AÇISINDAN RİSK OLUŞTURACAK BAZI AĞIR METAL DÜZEYLERİNİN ICP-MS TEKNİĞİ İLE BELİRLENMESİ

MELTEM N. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Programı, Yüksek Lisans Tezi, Aydın 2021.

Amaç: Bu çalışma, Muğla'nın Yatağan ilçesinde bulunan termik santrale ve mermer ocaklarına yakın bölgelerden temin edilen ballarda, bazı ağır metallerin varlığını belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Gereç ve Yöntem: Toplanan ballarda alüminyum, demir, mangan, kobalt, nikel, çinko, kadmiyum, krom, bakır, kurşun miktarı yönünden ICP-MS ile belirlenmiştir. Sonuçların ilgili literatür verileriyle birlikte Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tolerans limitlerine göre değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: Analiz sonuçlarına göre incelenen bal örneklerinde ortalama değerler, alüminyum (Al) 27715,468 µg/kg; demir (Fe) 5923,415 µg/kg; mangan (Mn) 639,872 µg/kg; nikel (Ni) 301,964 µg/kg; çinko (Zn) 1094,215 µg/kg; krom (Cr) 47,165 µg/kg; bakır (Cu) 1317,268 µg/kg ve kurşun (Pb) 289,064 µg/kg olarak belirlenmiştir. Analiz edilen bu ballarda kobalt ve kadmiyum tespit edilmemiştir.

Sonuç: Bulgular genel olarak değerlendirildiğinde ağır metallerin yüksek değerde olmadığı, ancak bazı elementler bakımından sınır değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak kovanların endüstriyel bölgelere yakın olmasının bazı ağır metaller yönünden halk sağlığını olumsuz etkileyebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, bal, halk sağlığı, ICP-MS, kalite.

ABSTRACT

DETERMINATION OF SOME HEAVY METAL LEVELS CAUSING PUBLIC HEALTH RISKS IN HONEY PRODUCED IN YATAGAN PROVINCE BY ICP-MS TECHNIQUE

MELTEM N. Aydin Adnan Menderes University, Health Sciences Institute, Food Hygiene and Technology Program, Master Thesis, Aydin 2021.

Objective: This study was carried out to determine the presence of some heavy metals in honey obtained from regions close to the thermal power plant and marble quarries in Yatağan, the district of Muğla.

Material and Methods: The amount of aluminum, iron, manganese, cobalt, nickel, zinc, cadmium, chromium, copper and lead were defined by ICP-MS in the collected honeys. The results were evaluated according to the World Health Organization (WHO) tolerance limits together with the relevant literature data.

Results: The average value of the analyzed honey samples, aluminum (Al) 27715,468 µg/kg; iron (Fe) 5923,415 µg/kg; manganese (Mn) 639,872 µg/kg; nickel (Ni) 301.964 µg/kg; zinc (Zn) 1094,215 µg/kg; chromium (Cr) 47.165 µg/kg; copper (Cu) 1317,268 µg/kg and lead (Pb) 289,064 µg/kg was determined according to the analysis results. Cobalt and cadmium were not detected in these analyzed honeys.

Conclusion: When the findings were evaluated it was observed that heavy metal's amounts were not in high value, but they were at limit values in terms of some elements. Consequently, it was concluded that the beehives close to the industrial areas may adversely affect public health in terms of some heavy metals.

Keywords: Heavy metal, honey, ICP-MS, public health, quality.

1. GİRİŞ

Arıcılık; arı, bitkisel kaynaklar ve emeğin birleşimiyle balın, balmumunun, polenin, propolisin, arı sütünün, arı zehirinin üretilmesi ve ana arılar, oğul ve paket arıları gibi canlı materyallerin üretilmesi faaliyetleri olarak yapılmaktadır (Doğanay ve diğerleri, 2017).

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde (2012/58) bal; bitkilerin nektarları, bitkinin canlı bölümündeki salgıları veya bitkinin canlı kısımlarının üstünde yaşamını sürdüren bitki emici böceklerden salgılanan sıvının bal arılarınca alınarak arının kendine has maddeler ile birleştirip değişime uğrattığı, su oranını azalttığı ve peteklerde depo ederek olgunluğa ulaştırdığı doğal bir ürün olarak tanımlanmaktadır (Oruç ve diğerleri, 2017).

Bal, yüksek gıda değeri içeriği olması nedeniyle oldukça fazla tüketilen, lezzetli ve tatlı bir besindir. Temelinde, karbonhidratlar (yaklaşık %85-95 arası fruktoz ve glikoz) ve başka küçük maddeleri (protein, mineral, vitamin, lipit, organik asit, aminoasit) içeriğinde bulunduran bir karışımdan meydana gelmektedir. Bunun yanında, antiseptik, antioksidan, anti bakteriyel ve iyileştirici özelliğiyle de dünya çapında bir gıda olarak da tanınmaktadır (Aboud ve diğerleri, 2011).

Değişen dünyamızda insanların yaşam biçimlerinin fdiğerlerilılaşması ve endüstrinin artması ile birlikte doğadaki kirlilik oranı da yükselmektedir. Özellikle yerkürede doğal olarak bulunan ağır metallerin günümüzde çevredeki birikimleri artmakta ve insan vücudunu olumsuz yönde etkileyerek ciddi sağlık problemleri oluşturmaktadır. Alüminyum, demir, mangan, kobalt, nikel, çinko, kadmiyum, krom, bakır ve kurşun vb. ağır metaller çevreyi kirletici özelliği olan önemli elementlerdendir.

Doğal olarak çevrede bulunan ağır metaller, insanlar aracılığıyla da devamlı yayılım gösterip birikmeye başlarlar. Basit bileşenlerine dönüşemeyen bu ağır metaller, çevrede yıkımlanmaz ve kalıcıdır. Bu sebeple çevrede bulunurlar ve biyolojik döngülere dâhil olurlar (Ruschioni ve diğerleri, 2013). Endüstri faaliyetleri; çimento üretimleri, demir çelik sanayisinde, termik santrallerde, cam üretiminde, çöp ve atık çamur yakma tesislerinde, trafikteki araçlar da ağır metallerin doğaya yayılmasına sebep olmaktadır. Araçlarda kullanılan fosil yakıtlar, lastikler, fren balataları çevreye kurşun, vanadyum, kadmiyum ve diğer bazı ağır metallerin salınmasına sebep olurlar (DeJonghe ve Adams, 1986; Haktanır ve diğerleri, 1995; Akman ve diğerleri, 2000). Arılar bütün çiçek açan bitkilerden nektar ve polen topladıklarından dolayı, bitkilerde birikim sağlayan ağır metallerin; arının vücudunda,

topladığı balda ve bal ürünlerinin içerisinde toksik ağır metallerin yoğunluğunun çoğalmasına sebebiyet verirler. Atmosferdeki ağır metallerin arıların solunum yolu veya üzerindeki tüyler ile de vücutlarına almasıyla kovana ağır metal aktarımı gerçekleşebilmektedir (Ruschioni ve diğerleri, 2013).

İnsan vücuduna besinler ve hava yolu ile alınan ağır metaller canlı vücudunda, karaciğer, dalak, böbrek, kas, tırnak, saç gibi çeşitli dokulara geçerek burada birikmeye başlar. Bu birikimin neticesinde karsinogenik, mutajenik ve teratojenik etkiler görülmekte ve canlıda merkezi sinir sistemi, böbrek, kalp-damar rahatsızlıkları gibi birçok hastalıklara sebep olmaktadır (Ryan ve diğerleri, 2000; Yez ve diğerleri, 2002; Magkos ve diğerleri, 2006; Demirezen, 2007; Zandstra ve De Kryger, 2007).

Türkiye’de, arı ve ürünleri üzerinde çok fazla araştırma bulunmamaktadır. Bu çalışmamızda, insanlar tarafından çok tüketilen ve birçok faydası olduğu bilinen ballarda alüminyum, demir, mangan, kobalt, nikel, çinko, kadmiyum, krom, bakır ve kurşun gibi ağır metallerin değerlerine bakılacak olup çıkan değerlerin sağlık açısından herhangi bir problem oluşturup oluşturmadığının değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Geçmişten Günümüze Arıcılık

Yakın bir tarihte Myanmar'ın Hukawng Vadisindeki bir madende arı fosilinin (*Melittosphexburmensis*) günümüzden yaklaşık 100 milyon yıl öncesine yani Kretase dönemine ait olduğu saptanmıştır. Bu dönem, hayvan ve bitki çeşitliliğinin meydana geldiği, et yiyen eşek arılarının polen yeme alışkanlığı edindiği döneme denk gelir. Muhtemeldir ki bu dönemde daha etkin duruma gelen çiçekli bitkilerin tozlaşması bal arıları tarafından gerçekleşmiş ve böylece günümüzden yaklaşık 100 milyon yıl önce bal üretimi başlamıştır. İnsanların, arı ve bal ile tanışmasının ne zaman başladığı tam olarak bilinmese de, Afrika kıtasında yaşayan ilk insanların, arıların ağaç kovuğu, kaya çatlağı gibi doğal yuvalarında depo ettikleri balı keşfederek yağmalamaları (Bal avcılığı) ile başladığı tahmin edilmektedir. Afrika dışındaki diğerlerili coğrafyalarda da bal avcılığı daha sonra sürdürülmüştür. 1975 yılından itibaren 18 ülkede (Güney Afrika Cumhuriyeti, Zimbabwe, İspanya, Cezayir, Fas, Hindistan vs.) 118 mağarada eski çağlara (M.Ö. 6000-15000) ait bal avcılığını gösteren mağara resimleri bulunmuştur. Antik Mısır, Mezopotamya, Hitit, Yunan ve Roma medeniyetleri arıcılık tarihinde çok önemli bir yere sahiptir. Bu kültür coğrafyalarında bal, dini ritüeller ve günlük tüketim açısından çok önemli yerde bulunmaktadır (Doğanay ve diğerleri, 2017).

2.1.1. Dünya’da Arıcılık

Arıcılık sektörü sağlıktan kozmetik endüstrisine, gıda endüstrisinden kimya endüstrisine kadar oldukça geniş alanlarda etkili olan bir sektördür. Arıcılık, ilk çağlardan 17. yüzyıla kadar Eski Dünya’da geleneksel olarak, günümüzde ise kutuplar hariç dünyanın hemen hemen her bölgesinde yapılmaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü’nün (FAO) 2013 yılı istatistiklerine göre bütün dünyada yaklaşık 81 milyon bal arısı kolonisi olduğu tespit edilmiştir. En çok koloni sayısı Asya kıtasında (%44,1) bulunmakta, daha sonra sırasıyla Avrupa (%20,8), Afrika (%13,6) ve Okyanusya (%0,9) kıtaları gelmektedir (Doğanay

ve diğerleri, 2017).

Tablo 1. Koloni sayısına göre ülkelerin sıralaması (Doğanay ve diğerleri, 2017)

Sıra	Ülke	Koloni Sayısı	Koloni payı (%)	Bal (Ton)	Bal üretim payı (%)	Kg/Koloni	Koloni/100 km ²
1	Hindistan	11 600 000	14,3	61 000	3,7	5,3	390,0
2	Çin	8 900 000	11,0	466 300	28,0	52,4	93,0
3	Türkiye	6 641 348	8,2	94 694	5,7	14,3	863,0
4	Etiyopya	5 250 000	6,5	45 000	2,7	8,6	525,0
5	Rusya Federasyonu	3 284 176	4,1	68 446	4,1	20,8	20,1
6	İran	3 200 000	4,0	44 000	2,6	13,8	209,0
7	Arjantin	2 970 000	3,7	80 000	4,8	27,0	108,6
8	Tanzanya	2 850 000	3,5	30 000	1,8	10,5	321,7
9	ABD	2 640 000	3,3	67 812	4,0	25,7	28,8
10	İspanya	2 430 000	3,0	30 613	1,8	12,6	487,0
11	Meksika	1 933 105	2,4	56 907	3,4	29,4	99,4
12	Güney Kore	1 800 000	2,2	25 000	1,5	13,9	1802,0
13	Kenya	1 800 000	2,2	12 000	0,7	6,7	31,6
14	Orta Afrika Cumhuriyeti	1 580 000	2,0	16 200	1,0	10,3	254,0
15	Polonya	1 500 000	1,9	15 498	0,9	10,3	481,0
DÜNYA		80 986 086	72,3	1 663 798	64,9	64,9	54,4

Çin, 8.850.000 koloni ve 446.089 ton bal ile dünyada en fazla bal üreten ülkedir. Koloni başına bal üretimi 50,40 kg ile dünya ortalamasının üstündedir. FAO mevcut bilgilerine göre arı koloni sayısı açısından Hindistan 11.500.000 koloni ile dünya sıralamasında birinci olmasına rağmen bal üretim bakımından altıncı sırada yer almaktadır. Bu kapsamda ele alındığı zaman Hindistan'da verimlilik konusunda ciddi bir problem yaşandığı görülmektedir (Ordu Ticaret Borsası, 2013).

2.1.2. Türkiye’de Arıcılık

TÜİK 2014 tarihi verilerine göre; Türkiye yaklaşık 7 milyon koloni varlığı ve 103 bin ton bal üretimi ile günümüzde çok önemli bir arıcılık ülkesi durumundadır. Koloni sayısı açısından dünyada üçüncü sırada, bal üretimi bakımından da ikinci sırada gelmektedir. Ülkemizde 60 bin profesyonel arıcı ana gelir kaynağı ya da yan gelir kaynağı olarak arıcılık yapmakta olup bir o kadar da hobi amaçlı arıcılık yapan aileler mevcuttur (Doğanay ve diğerleri, 2017).

Tablo 2. Türkiye’de bölgelere göre arıcılık verileri (Doğanay ve diğerleri, 2017)

Bölge	Arıcılık Yapan İşletme			Toplam	Bal Üretimi	Balmumu Üretimi
	Sayısı	Modern Kovan Sayısı	İlkel Kovan	Kovan		
Ege	11.094	1.503.657	6.689	1.510.346	24.928,755	994,264
Akdeniz	9.765	1.212.038	7.564	1.219.602	18.668,370	937,565
Doğu Karadeniz	10.939	968.792	7.687	976.479	19.794,284	349,612
Ortadoğu Anadolu	29.065	647.473	59.173	706.646	8.424,534	386,848
Güneydoğu Anadolu	3.449	454.042	69.495	523.537	6.136,686	225,848
Batı Karadeniz	11.555	409.179	9.024	418.203	4.103,018	218,483
Kuzeydoğu Anadolu	5.906	389.192	1.546	390.738	4.372,218	198,616
Batı Marmara	5.284	346.522	15.974	362.496	5.768,262	160,311
Orta Anadolu	8.211	346.786	4.771	351.557	4.850,328	259,637
Doğu Marmara	4.989	324.529	5.618	330.147	2.789,821	161,481
Batı Anadolu	3.148	198.348	5.066	203.414	1.927,014	97,861
İstanbul	1.304	66.973	835	67.808	722,260	33,633
Toplam	104 709			7 060 973		

Ülkemizin yüzölçümü, iklim, bitki örtüsü, topografik yapısı ve çok eski tarihlere dayanan arıcılık geleneği dikkate alındığında arıcılığımızın şu anki durumundan daha iyi olması gerektiği bir gerçektir. Ülkemizdeki arı varlığı ile bal üretimi arasında bir dengesizlik vardır. Bunda bakım ve besleme noksanlığı, ihtiyaçtan az ana arı üretimini, teknik bilgi yetersizliği, kışlatmadaki (arıların kışı geçirmesi için yapılan uygulamalar) hatalar, hastalık ve zararlılarının bilinmemesi ve zamanında tespit edilip tedavinin yapılamaması gibi hususların büyük payı vardır (Sıralı, 2002).

Tablo 3. Türkiye’de yıllara göre bal ve balmumu üretimi (TÜİK, 2020)

Yıl	Köy Sayısı	İşletme Sayısı	Yeni Kovan Sayısı	Eski Kovan Sayısı	Bal (ton)	Balmumu (ton)
2009	21.469	-	5.210.481	128.743	82.003	4.385
2010	20.845	-	5.465.669	137.000	81.115	4.148
2011	21.131	-	5.862.312	149.020	94.245	4.235
2012	21.307	-	6.191.232	156.777	89.162	4.222
2013	-	79.934	6.458.083	183.265	94.694	4.241
2014	-	81.108	6.888.907	193.825	103.525	4.053
2015	-	83.475	7.525.652	222.635	108.128	4.756
2016	-	84.047	7.679.482	220.882	105.727	4.440
2017	-	83.210	7.796.666	194.406	114.471	4.488
2018	-	81.830	7.904.502	203.922	107.920	3.987
2019	-	80.675	7.929.368	198.992	109.330	3.971

2.2. Balın Oluşumu

İşçi arılar binlerce çiçekten topladıkları nektarı bal kesesinde depolar, sonra salgı ve tükürük bezlerinde üretilen sıvıyla bal keselerindeki nektarı midesinde karıştırarak enzimlerle birleştirir. Arı, kovana ulaştığında bal kesesindeki nektarı kovandaki bir veya birden fazla arıya paylaştırır. Nektarı paylaşan arılar kovan içinde bir veya birden fazla kez daha arıdan arıya aktardıktan sonra nektar petek gözlerine bırakılır. Nektarın aktarıldığı her arının eklenen salgılarıyla nektarın bala dönüşme hızı artar. Balın su oranı düşürülmeden petek gözleri sırlanmaz. Petekdeki balların su düzeyleri %20'nin altına düşürüldükten sonra petek gözlerinde sırlama yapılır. Yarı olgunlaşmış ballar kovandaki petek gözlerine taşınıp havayla temasları sağlanarak su oranları düşürülür. Nektar akımının olduğu zamanlarda çok sayıda koloni ve kolonilerin de güçlü olması hem nektarın kovana taşınmasını hem de taşınan nektarın hızlı bir şekilde olgunlaştırılmasıyla bala dönüşmesini sağlar (Oruç ve diğerleri, 2017).

2.3. Balın Sınıflandırılması

T.S. 3036 Bal Standardı'na göre bal; arının faydalandığı kaynaklar gereğince 'gruplara', pazarlanma biçimine ya da elde edilme biçimi gereğince 'tiplere' ayrılmıştır (Oruç ve diğerleri, 2017).

2.3.1. Gruplarına Göre Ballar (Arıların Yararlandığı Kaynağa Göre)

2.3.1.1. Çiçek Balı

Bitkilerin nektarlarından elde edilen ballardır. Bal arısı bitkinin çiçekli kısımlarından aldığı nektar ya da bal özü olarak adlandırılan tatlı suların vücudundaki salgı bezlerinden salgılanan maddelerle birleştirerek zenginleştirip petek gözlerinde olgunluğa erişmesi sağlandıktan sonra çiçek balı oluşur. Çiçek balının ismi arıların nektarı topladıkları çiçeklerin ismiyle anılır ve balda o çiçekli bitkinin tat ve aroması hissedilir (narenciye, kekik, ıhlamur, püren, pamuk, yonca, okaliptüs balı vb.) (Kıvanç ve diğerleri, 2010).

2.3.1.2. Salgı Balı

Çam balı salgı balının en yaygın örneğidir. Çam balı için bal arısının yararlandığı besin kaynağı, bazı çam türlerinin özsuğu ile beslenen bir böceğın (*Marchalina hellenica*) salgısıdır (Çınar ve Ekşi, 2012).

Çam balı üretimde ülkemiz dünyada birinci olup ve ihracat açısından seçkin bir yere sahiptir (Şahinler ve diğerleri, 2004).

2.3.1.3. Zehirli Bal (Deli Bal)

İçeriğinde fazla miktarlarda grayanotoksin bulunan zehirli ballar, *Sapindaceae* ailesi ve *Ericaceae* ailesinin *Rhododendron ponticum* ve *Rhododendron luteum* türünün nektarlarını bal arılarınca toplanıp su oranının düşürölmesi ve olgunlaşmasının neticesinde oluşan doğal besindir. İnsanlar tarafından ‘acı’ ya da ‘tutar’ bal şeklinde de isimlendirilen deli bal, belirli oranın üstünde tüketildiğinde toksik belirtiler ortaya çıkar (Çeter ve Güney, 2011).

Balı tüketen kişilerde, deride ve gözlerde kızarıklık, ağız ve burunda kaşınma, cilt ve boğazda yanma hissi, baş ağrısı, baş dönmesi, nöbet şeklinde ateşlenme, görme problemleri, bitkinlik, karında kramplar, mide bulantısı, kusma, idrar ve gaita kaçıırma, bilinç kaybı ya da hayal görme ve koma şekillenebilir (İnal ve diğerleri, 2013).

Ülkemizde deniz seviyesinden 3200 metre yüksekliğe kadar yayılım gösteren orman güllerinin *Rhododendron ponticum*, *Rhododendron luteum*, *Rhododendron ungeronii*, *Rhododendron sminovii* ve *Rhododendron caucasicum* olmak üzere 5 türü ve bunlara bağılı 12 taksonu bilinmektedir. Halk arasında ‘komar’ veya ‘ağı’ olarak da adlandırılan orman güllerinin Batı Karadeniz’e kadar sahil ormanları veya ormanlar arasındaki açıklıklarda geniş bir yayılımı mevcuttur (Çeter ve Güney, 2011).

2.3.2. Tiplerine Göre Ballar (Pazarlama Şekillerine Göre)

2.3.2.1. Petekli Ballar

Petekler şeklinde tüketiciye sunulan ballara adı verilir (Peteklerin arılarca üretimine ‘tabii petek balları’, insanlar tarafından yapılabana ‘suni petek balları’ adı verilir) (Oruç ve diğerleri, 2017).

2.3.2.2. Süzme Ballar

Peteklerdeki balların 24°C’de santrifüje edilmesi ile ya da herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın kendi kendine petekten ayrılmış haldeki ballara adı verilir (Oruç ve diğerleri, 2017).

2.3.2.3. Pres Balı (Baskı balı)

Ballı petekler 45°C sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla ya da hiç ısı işlemi görmeden mekanik yollarla oluşturulan ballara adı verilir (Oruç ve diğerleri, 2017).

2.3.2.4. Filtre Edilmiş Bal

Baldaki yabancı organik ve/veya inorganik maddelerinin filtre edilip uzaklaştırılmasıyla polen içeriğinin ciddi oranda azaltılmış ballara adı verilir (Oruç ve diğerleri, 2017).

2.3.2.5. Fırıncılık Balı

Endüstriyel amaçlı kullanıma uygun, kendi doğal tat ve kokusu olmayan ya da

mayalanma başlamış, fermente olmuş ya da yüksek sıcaklıklarda işleme tabi tutulmuş ballara adı verilir (Oruç ve diğerleri, 2017).

2.4. Balın Bileşimi

Genel olarak balın %80'i değişik şekerlerden, %17'si sudan oluşmaktadır. Kalan %3'lük kısmında ise başta enzimler olmak üzere, mineraller, çeşitli vitaminler, aminoasitler, glukonik asit, fenol bileşikleri ve lakton bulunmaktadır. Ayrıca bal demir, bakır, sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, mangan, klor, kükürt, silikan ve fosfor gibi değerli mineraller de içermektedir (Karadal ve diğerleri, 2012). Önemli birçok besin maddesine sahip olan balın enerji değeri oldukça yüksek olup 100 gramı ortalama 325 kalori içermektedir (Khan ve diğerleri. 2007).

Balın bileşimi üzerinde etkili olan çok fazla değişken mevcuttur. Balın bileşimi üzerinde nektar yapısı, iklim koşulları ile tarafsız ve doğru olarak gerçekleştirilen analiz yöntemleri etkili olmaktadır (Oruç ve diğerleri, 2017).

Tablo 4. Balın içeriğini oluşturan başlıca bileşenler, (%) (Mutlu ve diğerleri, 2017)

	Çiçek Balı		Salgı balı	
	Ortalama	En Küçük-En Büyük	Ortalama	En Küçük-En Büyük
<u>Su</u>	17,2	15-20	16,3	15-20
<u>Monosakkaritler</u>				
Fruktoz	38,2	30-45	31,8	28-40
Glikoz	31,3	24-40	26,1	19-32
<u>Disakkaritler</u>				
Sakkaroz	0,7	0,1-4,8	0,5	0,1-4,7
Diğerleri	5,0	2-8	4,0	1-6
<u>Trisakkaritler</u>				
Melezitoz	<0,1	-	4,0	0,3-22
Erloz	0,8	0,5-6	1,0	0,1-6
Diğerleri	0,5	0,5-1	3,0	0,1-6
<u>Oligosakkaritler</u>	3,1	-	10,1	-
<u>Mineraller</u>	0,2	0,1-0,5	0,9	0,6-2
<u>Aminoasitler</u>	0,3	0,2-0,4	0,6	0,4-0,7
<u>Asitler</u>	0,5	0,2-0,8	1,1	0,8-1,5
<u>pH değeri</u>	3,9	3,5-4,5	5,2	4,5-6,5

Balın mineral madde içeriği düşük olup (mellate ballarında %1 ve çiçek ballarında %0,1-0,2'den fazla), değişik türdeki ballarda mineral içerikleri diğerleri yüksek oranlarda ekstraksiyon tekniğine, pedoklimatik şartlarıyla botanik orijinin özelliğine bağlılık göstermektedir (Hernandez ve diğerleri, 2005). Tablo 5'te genel olarak baldaki mineral madde içerikleri sunulmuştur (Gül, 2008).

Tablo 5. Baldaki mineral madde içeriği (Gül, 2008)

Bileşikler	Açık Renkli Ballar (ppm)			Koyu Renkli Ballar (ppm)		
	Ortalama	En Az	En çok	Ortalama	En az	En çok
Potasyum (K)	205	100	588	1676	115	4750
Sodyum (Na)	18	6	35	76	9	406
Kalsiyum (Ca)	49	23	68	51	5	265
Magnezyum (Mg)	19	11	56	35	7	120
Demir (Fe)	2,4	1,2	4,8	9,4	0,7	33
Bakır (Cu)	0,29	0,14	0,7	0,5	0,3	1
Mangan (Mn)	0,3	0,17	0,44	4,1	0,5	9
Klor (Cl)	52	23	75	113	48	205
Fosfor (P)	35	23	50	47	27	59
Kükürt (S)	58	36	108	100	56	120
Silikan (Si)	9	7	12	14	5,4	24

Tablo 5'te belirtilen elementlerle birlikte balda, az miktarda Au (altın), Ag (gümüş), Ba (baryum), Be (berilyum), Bi (bizmut), Cr (krom), Ga (galyum), Ge (germanyum), Li (lityum), Ni (nikel), Os (osmiyum), Pb (kurşun), Sn (kalay), Sr (stronsiyum), V (vanadyum), Zn (çinko), Zr (zirkonyum) vb. elementlerin de varlığı söz konusudur (Tolon, 1999).

2.4.1. Balın Kimyasal Özellikleri

2.4.1.1. Su İçeriği

Balın nem içeriği, balın olgunlaşmasından sonra kalan kısmıdır. Balın nem içeriği üzerinde önemli etkenlerden biri, elde edildiği bal merasının iklim koşullarıdır. Karasal iklimlerin görüldüğü yerlerden alınan ballarda su oranı %16-18 ya da daha düşük olmaktadır. Nemin fazla olduğu bölgelerden elde edilen ballarda nem oranı ise %17-20 aralığında saptanmaktadır. Havadaki nem dengesiyle baldaki higroskopik özellik arasında doğru orantı mevcuttur. Balda nemin yüksek olması, havadaki nemin fazla olmasından ve balın havadaki nemi çekmesinden kaynaklanmaktadır. Ballardaki nemin fazla olması, balların depolanmasında fermantasyonun başlamasına ve neticesinde balda ekşime gerçekleşmesine neden olmaktadır. Olgunluğa erişmiş bir balın nem içeriğinin %20 oranında olması istenmektedir. Bununla birlikte yukarıda belirtilen yüksek nemden kaynaklı olumsuzluklara sebebiyet vermemek adına depolama süresince balların nem oranlarının %17-18 olmaları gerekmektedir (Oruç ve diğerleri, 2017).

2.4.1.2. Karbonhidrat İçeriği

Balın kuru maddesi %95-99'u şekerden meydana gelmektedir. Monosakkaritler, baldaki bilinen adıyla glikoz ve fruktoz baldaki toplam şekerin %95'ini oluşturmaktadır. Geriye kalan %5'i de sakkarozdan oluşmaktadır. Balların tamamına yakınında glikoz, fruktoza göre daha düşük miktarda bulunmaktadır. Bala tatlılık veren, enerji veren ve balın fiziksel özelliklerinin sorumlu olan baldaki monosakkaritlerdir. Çiçek balları ise çam ballarına nazaran daha fazla oranda glikoz ve fruktoz içerir. Balın depolanması esnasında karşılaşılan kristalizasyonun (şekerlenme) nedenleri arasında, balın glikoz içeriğinin yüksek olması gelmektedir. Monosakkaritlerden, fruktozun ve glikozun haricinde ballarda muhakkak riboz ve 2-deoksiriboz bulunmaktadır. Disakkaritlerden, sakkarozun haricinde ballarda maltoz, laktoz ile izomaltoz bulunmaktadır. Bunların dışında balda, yüksek şekerlerden dekstrin de bulunmaktadır. Balların kökenini ve kalitesinin belirlemede, balın şeker içeriğinin tespiti önemli bir yere sahiptir (Oruç ve diğerleri, 2017).

2.4.1.3. Enzim İçeriği

Ballar, birçok enzim yönünden zengin besin maddeleri olup bileşimlerinde başlıca diastaz, invertaz ve β -glikozidaz gibi enzimleri barındırmaktadır. Balın tazeliğinin değerlendirilmesinde, arılardan salgılanan diastaz enzimi ile nektar, depolanmasında ve sıcaklık uygulamalarında inaktive olduğu için bir ölçüt olarak bakılmaktadır (Sak-Bosnar ve Sakac, 2012).

Sıcaklık uygulamaları sonucu inaktive olan diastaz enziminin inaktivasyon takibi, diastaz sayısı analizi ile yapılmakta olup diastaz sayısı; 100 g baldaki amilaz enzimlerinin 38-40°C’de 1 saatte parçalamış olduğu nişasta miktarıyla ifade edilmektedir. Baldaki diastaz içeriğinin, 90-100°C arasındaki sıcaklıklarda geri dönüşümsüz olarak inaktive olduğu belirlenmiştir. Balların 540 gün 20°C sıcaklıktaki muhafazasında diastaz oranında önemli bir azalma gerçekleşmediği, 200 gün 30°C’deki muhafaza edilen ballar ile 70°C’de 5,3 saatlik sıcaklık uygulaması yapılmış ballarda diastaz kaybının aynı kaldığı bildirilmiştir (Karadal ve Yıldırım, 2012).

2.4.1.4. Balın Asitliği

Yapısında bulundurduğu organik asitler ile asidik tuzlar sebebiyle ballar asidik özellik göstermektedir. Balların asidik lezzetini şeker içeriği baskılamaktadır. Balların pH değerleri 3,5-5,5 arasında değerşmektedir. Salgı balının pH değeri, iek balından daha yüksek olup salgı balının mineral madde içeriğinin fazla olması sebebiyle pH değeri 5,5 düzeyinde ve iek balı asidik karakterde olduğundan pH değerleri 3,3-4,6 aralığında gelmektedir. Glkozoksidad enziminin aktivitesi sonucu açığa çıkan glukonik asit balda en fazla bulunan asittir. Balda bulunan diğer asitler; asetik asit, formik asit, propiyonik asit, maleik asit, malik asit, laktik asit, prvik asit, oksalik asit, sitrik asit, benzoik asit, tartarik asit ve süksinik asittir (Oruç ve diğerleri, 2017).

İçerdiği asit karakterdeki maddelerden dolayı balın tatlılığı daha az hissedilmektedir. Balın asitliğini en başta glukonik asit ve çeşitli organik asitler ile fosfat ve klorid gibi inorganik iyonlar oluşturmaktadır. Baldaki fermentasyonun göstergesi olarak serbest asitlerin artışına bakılmaktadır. Zira baldaki şeker ve alkol, mayalar tarafından asitlere dönüştürülmektedir (Karadal ve Yıldırım, 2012).

2.4.1.5. Protein İçeriği

Protein miktarı oldukça düşük olan balın protein değeri arıların aldığı nektarın kaynağına bağlı olarak değişmektedir. Balda bulunan proteinler konusunda yapılan çalışmalarda, balda albumin ve globulinin var olduğu belirlenmiştir. Protein miktarı düşük olan balın, 11 ila 21 fdiğerlerilı aminoasidi bileşiminde bulundurması ile aminoasitler açısından zengin bir gıda olduğu bildirilmiştir. Baldaki aminoasitlerin %80-90 kadarının, nektardaki prolinde ve arıların nektar üzerine salgıladıkları sıvılarda bulunduğu ifade edilmektedir. Bu sebeple balların kalitesinin belirlenmesinde ve balda sahteciliğin tespitinde ana unsur olarak kullanılan prolin içeriği için Bal Tebliği'nde balların prolin aminoasid içeriğinin en az 300 mg/kg olması belirtilmektedir (Islam ve diğerleri, 2012).

2.4.2. Balın Fiziksel Özellikleri

2.4.2.1. Renk

Bal Tebliği'nde (2012/58), Pfund adı verilen milimetrik bir renk skalasına göre değerlendirilen balın rengi, su beyazı ile koyu amber renk arasında değişiklik göstermektedir (Belay ve diğerleri, 2015).

USDA'ya (United States Department of Agriculture) göre balların rengi Pfund değeri 8 mm'den düşükse 'su beyazı', 9-17 mm ise 'ekstra beyaz', 18-34 mm ise beyaz, 35-50 mm ise 'ekstra açık amber', 51-85 mm ise 'açık amber', 86-114 mm ise 'amber' ve 114 mm'den büyükse 'koyu amber' renk olarak sınıflandırılmaktadır (Islam ve diğerleri, 2012).

Balların total kül (mineral) içerikleri ile balların rengi ilişkilidir ve kül oranı düşükse açık renkte, yüksekse koyu renkte olacağı bildirilmektedir (Gomes ve diğerleri, 2010; Juan-Borras ve diğerleri, 2014). İlaveten bal renginin, nektarlardaki renk değişimi, polenin rengi, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları ve bal çerçevelerinin kullanılma zamanına bağlı olarak da değiştiği bildirilmektedir (Nombre ve diğerleri, 2010).

2.4.2.2. Tat ve Aroma

Toplanan nektarın kaynağı, iklim koşulları, süzülen bala sonradan sıcaklık uygulaması ve depolanma şartlarına göre balların lezzetinde değişkenlikler görülmektedir. Balların lezzet fdiğerlerililikları, kullanılan kaynakların monofloral ya da polifloral olmasıyla da değişmektedir. Ihlamur, kekik, akasya, kestane balı gibi monofloral balların da kendine özgü tat ve aroması vardır. Polifloral ballar yani birçok çiçeğin nektarından oluşmuş balların tadı ve aromasında fdiğerlerililiklar olabilmektedir. Böyle ballar yörenin adıyla tanımlanmaktadır (Erzincan Balı, Anzer Balı, Kars Balı) (Oruç ve diğeri, 2017).

2.4.2.3. Elektriksel İletkenlik

Balların elektriksel iletkenlikleri, baldaki mineral değerine bağı olarak değişmekle birlikte, salgı balını çiçek balından ayırmada yardımcı bir özelliktedir. Çiçekle, salgı balları karıştırılmış haldeyken karışımı belirlemede kullanılmaktadır. Salgı balında, 0,8 mS/cm ve üstündeki; çiçek balında, 0,8 mS/cm ve altındaki değerlerde olmaktadır (Oruç ve diğeri, 2017).

2.4.2.4. Viskozite

Sıvı halde bulunun moleküller sürtünme kuvvetiyle akışkanlığa karşı göstermiş oldukları dirence viskozite denilmektedir. İçeriğinde bulunan şekerden dolayı balda vizkozite yüksektir. Balda kuru madde yoğunluğunun artmasıyla viskozitenin arttığı, sıcaklık artışıyla da viskozitenin azaldığı bildirilmektedir (Oroian, 2013).

Ayçiçeği, kekik, çam, pamuk, portakal ile köknar ballarındaki çalışmalarda viskozitenin 2,54-23,4 Pa.s aralığında değişkenlik gösterdiği belirtilmektedir (Yanniotis ve diğeri, 2006). Diğeri bir çalışmada ise yonca balında en düşük, sedir balında en yüksek vizkozite değerleri ölçülmüş olup alınan bal örneklerinde 1,77-11,38 Pa.s arasında değerler olduğu açıklanmaktadır (Özcan ve Ölmez, 2014).

2.4.2.5. Kristalleşme (Granülasyon)

Baldaki glikoz, tanecik haline gelerek balların akıcılığı değişik oranlarda kaybolması neticesinde balda kristalizasyon diğer bir adıyla şekerlenme meydana gelmektedir. Balda kristalleşme balın şekil değiştirmesidir, bozulma olarak görülmemelidir. Baldaki bu görüntü tüketicilerin çoğu için hileli şüphesi uyandırması, insanların bal hakkında yeterli bilgiye sahip olunmadığından kaynaklanmaktadır. Kaliteli ve saf balların çoğunda üretim aşamasından tüketim aşamasına kadar rastlanabilen kristalizasyon olayı insan tüketimde olumsuzluk teşkil etmemektedir (Oruç ve diğerleri, 2017).

Baldaki fruktoz/glikoz ve glikoz/su oranına bağlı olarak kristalizasyonun başlama süresinde değişiklikler görülmektedir. Baldaki fruktozun glikozdan fazla olduğu (1,33'ten yüksek) değerlerde kristalleşme geç olurken, 1,11'in altındaki değerlerde balda kristalleşme hızlı olmaktadır. Baldaki glikozun suya oranı 1,7'nin altında olması kristalleşmeyi geciktirirken, bu değer 2'den fazla olursa kristalleşme hızlanmakta ve balın tamamen kristalize olmasına sebep olmaktadır (Escuredo, 2014).

2.4.2.6. Fermantasyon (Ekşime)

Balların mayalanma ya da bozulması olarak tanımlanmaktadır. Balın su oranının fazla olması baldaki şekere dirençli mayaların, şekeri parçalamasıyla alkol ve karbondioksit oluşturmaya ve neticesinde balın köpürmesine sebep olmaktadır. Balın olgunlaştıktan sonra hasat edilmesi fermantasyonu önlemenin en önemli yoludur. Zira olgunlaşmış (sırlanmış) balın şeker konsantrasyonu fazla, su miktarı az olmaktadır. Genel olarak kristallenmiş, havanın nemini çekerek sulanmaya başlamış ballarda fermantasyon olayı gerçekleşir. Kristalize bal bozulmuş bal demek değildir, fermantasyon balın açıkta kalması ve nem çekerek sulanmasıyla başlar (Korkmaz, 2006).

Baldaki su oranı, balın depolanma şartları ve yeteri kadar dinlendirilmemesi gibi sebepler balda fermantasyona yol açmaktadır. Balların, bir sene zarfında fermente olmaması ve balda mayaların ürememesi için baldaki su oranının %17'den az olması gerektiği belirtilmektedir (Kıvanç ve diğerleri, 2010).

2.5. Balda Kimyasal Kalite Kriterleri

Balda kimyasal kalite kriteri olarak hidroksimetilfurfural (HMF) düzeyi ve diastaz sayısı yaklaşık 75 yıldır bal kalitesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu kriterler taze ballar ile ısıtılmış veya uzun süre depo edilmiş balların ayrılmasında sıklıkla kullanılmaktadır (Karadal ve Yıldırım, 2012).

2.5.1. Hidroksimetilfurfural (HMF) Miktarı

Çeşitli asitlerin etkisiyle baldaki fruktoz parçalanarak hidroksimetilfurfural oluşmaktadır. Balda fazla miktardaki fruktoz ile bazı asitlerin çok olmasından dolayı bal, hidroksimetilfurfural oluşumunda cazip bir gıda maddesi olmaktadır. Hidroksimetilfurfural oluşmasını hızlandıran; balın metal kaplarda depolanması, ışığa maruz kalması ve bala uygulanan sıcaklığın derecesi, süresi gibi nedenler sayılmaktadır. Depo aşamasında ballarda, pH'nın asit olması ile sıcaklık etkisiyle birlikte değişik miktarlarda HMF oluşmaktadır. HMF'nin, depolamada ve kavandırmadan önceki maruz kaldığı sıcaklıktan dolayı arttığı görülmektedir. Balda HMF miktarı 40 mg/kg' dan fazla olmamalıdır (Oruç ve diğerleri, 2017).

HMF miktarı, 15-20°C arasındaki sıcaklıklardaki balların muhafazasında 6 ayda 1.10 arttığı, diğerleri 1 yılda 2 katına çıktığı yapılan bir çalışmada görülmektedir (Nombre ve diğerleri, 2010). Bununla birlikte 27°C'de 350 günde, 50°C'de 9 günde ve 60°C'de 72 saatte oluşan HMF miktarının aynı olduğu bildirilmiştir (Karadal ve Yıldırım, 2012). Başlangıçta diastaz sayısı, katalaz, prolin ve protein miktarları balda fazlaysa sıcaklık uygulaması ile muhafazasında daha az HMF oluşurken, başlangıçta serbest asitler ile lakton miktarları yüksek ise sıcaklık uygulaması ile muhafazasında daha fazla HMF olduğu açıklanmaktadır (Bath ve Singh, 1999). Salgı ballarıyla çiçek ballarının, kestane ballarıyla portakal ballarının eşit sıcaklık uygulamasında HMF oranlarında farklılıklar olduğu yapılan araştırmalarda bildirilmiştir. Fazla sıcaklık uygulamasının tespit edilmesinde HMF ölçütü olarak kabul görülmektedir. Fakat baldaki kimyasal özelliklere de bakılarak değerlendirme yapılması gerektiği ifade edilmektedir (Fallico ve diğerleri, 2004; Turhan ve diğerleri, 2008).

Tablo 6. Sıcaklık uygulamasının HMF miktarı üzerine etkisi, (mg/kg) (Güney, 2010)

Sıcaklık	Bal Çeşidi				
	Çam	Narenciye	Ayçiçeği	Pamuk	Kekik
Isıtılmamış	1,20	2,25	26,80	9,70	8,78
35	1,95	3,45	29,20	9,90	10,78
45	2,25	3,75	32,60	11,40	13,17
55	4,80	4,35	39,00	16,50	23,95
65	12,40	19,00	87,60	52,70	48,20
75	43,40	63,30	226,35	173,40	191,35

2.5.2. Diastaz Sayısı

Diastaz sayısı, 100 g balın içeriğindeki amilaz enzimlerinin, 38-40°C'de, 1 saatte parçaladıkları nişastanın miktarı olarak tanımlanmaktadır. Sıcaklık uygulamasının etkisiyle diastaz aktivitesi inaktif olduğu bildirilmektedir (Nombre ve diğerleri, 2010).

Balın diastazı, 90 ile 100°C arasındaki sıcaklıklarda geri dönüşümsüz olarak inaktif olduğu açıklanmıştır (Tosi ve diğerleri, 2008). Balın diastaz miktarında, -20°C sıcaklıkta 540 günlük muhafaza edildiğinde düşme olmadığını, 30°C sıcaklıkta 200 günlük muhafazası ile 70°C sıcaklıkta 5,3 saatlik sıcaklık uygulaması sonucunda diastazın eşit oranda düştüğü bildirilmektedir. Tosi ve diğerleri (2004) 15 saniyede 140°C'ye getirilen, 30 saniye boyunca 140°C'de bekletilen ballarda diastaz sayılarının uluslararası sınırların altında seyrettiği belirlenmiş ve buradaki sıcaklık-zaman uygulamaları limit değerler olarak tanımlamışlardır. Bal numunelerinde sıcaklık 60 saniyede 80°C'ye getirilerek 30 saniye boyunca 80°C'de bekletildiği zaman tüm mikroorganizmalar etkisiz hale geldiği ancak balların kalitesinin değişmediği belirtilmiştir (Tosi ve diğerleri, 2004).

Ballardaki en düşük diastaz sayısı, TKG (Türk Gıda Kodeksi), CAC (Codex Alimentarius Commission) ve AB'ye göre en az 8 ancak turuncgiller balları vb. ballarda enzim içerikleri az çıkan balların en az 3 olması gerektiği belirtilmektedir. Böyle balların hidroksimetilfurfural (HMF) değerlerinin en fazla 15 mg/kg olması belirtilmektedir (Karadal ve Yıldırım, 2012).

Tablo 7. Çeşitli sıcaklıklarda muhafazanın bal parametrelerine etkisi (Bogdanov, 2008)

Muhafaza Sıcaklığı °C	40 mg/kg HMF oluşması için geçen süre	Diastaz aktivitesinin yarılanma ömrü	İnvertaz aktivitesinin yarılanma ömrü
10	10-20 yıl	35 yıl	26 yıl
20	2-4 yıl	4 yıl	2 yıl
30	0,5-1 yıl	200 gün	83 gün
40	1-2 ay	31 gün	9,6 gün
50	5-10 gün	5,4 gün	1,3 gün
60	1-2 gün	1 gün	4,7 saat
70	6-20 saat	5,3 saat	47 dakika

2.5.3. pH Değeri ve Serbest Asitlik Değeri

Gerçek balların asit yapıda olduğu, pH'ı 3,4-6,1 arasındaki değerlerde değiştiği ve ortalama pH 3,9 olduğu açıklanmaktadır. Malik asit oranı ile balın asitliği ölçülmektedir. Balın malik asit oranı %0,1-0,4 arasındaki değerlerde değişkenlik göstermektedir. Malik asit oranı %0,4'ün üzerinde olan ballar sakıncalı ballar sınıfına sokulmaktadır. Ballardaki vitamin içeriklerinin uzun süre bozulmamasının sebebi pH'ının düşük olmasından dolayı olmaktadır (Kıvanç ve diğerleri, 2010). Baldaki enzimler zaman içerisinde asit oluşturma sebebiyle, fazla miktarda enzim içeriği olan ballarda daha fazla asit oluşmasına sebep olduğu açıklanmaktadır (Doğan, 2013).

pH değeri düşük olan balın asidik yapıda olmasından dolayı çeşitli bakterilerin, özellikle hayvansal kökenli patojen bakteri türlerinin gelişmesini inhibe etmektedir. Balın pH değerinin genel olarak 7.2 ile 7.4 arasında olması, bu tür bakterilerde optimum gelişim sağlamaktadır. pH değeri, balın içerisindeki çeşitli asitlerin miktarları ile balın mineral madde içeriği ile ilişkili olup mineral tuzlarıyla zengin balların pH değeri yüksek olduğu açıklanmaktadır (Doğan, 2013).

2.5.4. İvert Şekerler

İvert şekerler, çoğunluğu fruktoz olmak üzere, fruktoz ve glikozdan oluşan, herhangi bir hidroliz değişimine tabi tutulmadan ölçülebilen monosakkaritlerdir. Kusursuz ballarda fruktoz %27,25-44,26 ve glikoz %22,03-40,75 arasındaki değerlerde olması gerektiği belirtilmektedir. Baldaki sakkaroz oranının yükselmesi ballarda hilenin olduğunu işaret etmektedir (Kıvanç ve diğerleri, 2010).

2.5.5. Prolin Miktarı

Nektarda ve bilhassa polende bulunan prolin, balda en çok bulunan serbest aminoasittir. Prolin içeriği özellikle diğer kriterlerle birlikte doğal bal ve şurup ballarının birbirinden ayrılmasında, balın tipinin ve olgunluğunun belirlenmesinde yararlı olacağı ifade edilmektedir. Sahte balların saf ballardan daha düşük düzeyde prolin içerdiği belirlenmiştir (Başoğlu ve diğerleri, 1996). TKG'ya göre ballarda prolin miktarı en az 300 mg/kg; kanola, ıhlamur, narenciye, lavanta ve okaliptüs ballarında en az 180 mg/kg; biberiye ve akasya ballarında ise 120 mg/kg olması gerektiği açıklanmaktadır (Oruç ve diğerleri, 2017).

2.5.6. Potasyum/Sodyum Oranı

Saf ballarda potasyumun yüksek, sodyumun ise düşük olduğu bildirilmektedir. Önemli ölçüde nektar ve polen kaynaklı olmayışı sebebiyle sahte ballarda potasyum düzeyi düşük olmakta; şeker şurubu arılara kolaylıkla yedirilebilmesi için ortama katılan bir miktar tuz sebebiyle de sodyum içeriği yüksek çıkmaktadır (Başoğlu ve diğerleri, 1996).

2.5.7. Ticari Glikoz

Bal üreticileri kovanlardan daha çok bal elde edebilmek için kovanlara çoğunlukla sakkaroz veya glikoz şurubu koymaktadırlar. Bu sakkaroz veya glikoz şurubunu arılar emip, sindirim sisteminden geçirerek petek gözlerine aktarırlar. Teknik olarak arı ürünü olarak kabul edilir ancak gerçek bal değildir. Baldaki şurubun belirlenmesi için pratik olarak bala iyot

  zeltisi verildiği zaman balda kırmızıdan mora kadar renk değişimi izlenmektedir (Kıvanç ve diğerleri, 2010).

2.6. Balın Halk Sağlığı  zerine Etkisi

2.6.1. Antimikrobiyal Etki

Baldaki su aktivitesinin düşük olması, asit değerinin yüksek olmasıyla beraber yapısındaki fenolik asit, flavonoid, hidrojen peroksit vb. bileşiklerin bulunması sebebiyle antimikrobiyal etkisi olduğu açıklanmaktadır. Bal, antimikrobiyal özelliği sayesinde canlılarda hastalığa sebep olan patojenik bakterileri inhibe edici ortam sağlamaktadır (Mutlu ve diğerleri, 2017).

Yapılan çalışmalarda balların sadece bakteriler üzerine etkisinin olmadığı ayrıyeten parazitler, virüsler ve mantarlara karşı da inhibe edici özellikleri literatürde bildirilmektedir. Balın antiparaziter etkisini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada hidatik kiste (ekinokokkoz) neden olan *Echinococcus granulosus* parazetine uygulanan %10'luk bal konsantrasyonun üçüncü dakikadan itibaren öldürücü etki gösterdiği saptanmıştır (Karadal ve Yıldıırım, 2012).

Balın antimikrobiyal etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada Bingöl bölgesinden toplanan bal örneklerinde ise 0,1 ml bal örneğinin *E. Coli*, *Stap. Aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus brevis*, *Pseudomonas aeruginosa* gibi bakteri türleri ile *Candida albicans* ve *Rhodotorula rubra* gibi mantar türlerinin gelişimini inhibe ettiği açıklanmaktadır (Aksoy ve Dığrak, 2006).

2.6.2. Antioksidan Etki

Havadaki oksijen ile gıda bileşenlerinin etkileşimi sonucu oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir ve gıdalarda çoğunlukla renk, tat ve koku değişimiyle birlikte besin değerinin azalması gibi istenmeyen sorunlara da yol açmış olur. Oksidasyon reaksiyonlarını engelleyen, gıdalarda doğal olarak bulunan ya da dışarıdan takviye edilen bu maddeler genel olarak antioksidan maddeler olarak adlandırılmaktadır (Köksel, 2007).

Bal, tabii yapısında antioksidan özellikleri olan bir gıdadır. Üretilen nektarın bitki kaynağına, mevsime ve çevrenin etkisine göre ballardaki antioksidan madde içeriği değişiklik göstermektedir (Spilioti ve diğerleri, 2014). Balların antioksidan özellikleri, içeriğindeki glikoz oksidaz, katalaz, peroksidaz gibi enzimlerle birlikte flavonoidler, fenolik asitler (benzoik, ferulik, kumarik ve kafeik asit) (Isidorov ve diğerleri, 2015), karotenoidler, tokoferoller ve tiamin, riboflavin ve askorbik asit gibi vitaminlerden kaynaklanmaktadır (Khalil ve diğerleri, 2012). Baldaki toplam fenolik madde miktarıyla balın antioksidan özelliğinin birbiriyle bağlantılı olmakla birlikte toplam fenolik madde miktarının artışı ile balın antioksidan özelliğinin de arttığı belirtilmektedir (Alzahrani ve diğerleri, 2012). Bununla birlikte çeşitli çalışmalarda koyu renkli balların açık renkli ballara kıyasla fenolik madde içeriklerinin genellikle fazla olduğu ve buna bağlı olarak da koyu renkli balların antioksidan özelliklerinin daha yüksek olduğu bildirilmektedir (Mutlu ve diğerleri, 2017).

Sebze ve meyvelerde gerçekleşmekte olan enzimatik esmerleşme reaksiyonlarını ve lipitlerde meydana gelen ve acılaşmaya sebep olan oksidasyon reaksiyonlarını engelleyen, balların antioksidan özelliği ve polifenoloksidaz enzim aktivitesinin sonucu olduğu açıklanmaktadır (Karadal ve Yıldırım, 2012). Ayrıca ballar, oksidasyon reaksiyonlarının neticesinde meydana gelen serbest radikal oluşumunu hızlandıran metal iyonlarını tutarak sağlığı destekleyici etkisi de bilinmektedir (Manyi-Loh ve diğerleri, 2011).

2.6.3. Sindirim Sistemi Üzerine Etkisi

Yapılan çalışmalarda balların, antimikrobiyal ve antioksidan etkisinden ayrı, bileşimindeki metabolitlerin sindirim sistemine olumlu etkilerde bulunduğu bildirilmektedir. Bal, *Helicobacter pylori* bakterisinin gelişimini inhibe ederek mide ülseri hastalığının etkisini azalttığı belirtilmektedir (Ajibola ve diğerleri, 2012). Günlük diyetle bal ile beslenen canlıların mide lezyonlarının ise azaldığı fareler üzerinde yapılan bir başka çalışmada ortaya çıkmaktadır (Zanini ve diğerleri, 2014).

2.6.4. Kansere Üzerine Etkisi

Yapılan çalışmalarda çeşitli yörelerden alınan nektar ve arı salgılarının doğal metabolitlerini içermesi sebebiyle, balın kanser hücreleri ve tümörlerin gelişimini inhibe edici etkisinin olduğu bildirilmektedir (Erejuwa ve diğerleri, 2014). Yapısında bulundurduğu fenolik asit ve flavonoidler gibi biyoaktif bileşenler sayesinde balın, kanser hücrelerini inhibe edici etkisinin olduğu ve bu bileşenlerin kansere sebep olan serbest radikal oluşumunu ve oksidatif stresi engellediği açıklanmaktadır (Mutlu ve diğerleri, 2017). Bu özelliklere bağlı olarak da bal tüketiminin mide, kolon ve karaciğer kanserinin tedavisinde olumlu etkilerinin olduğu birçok çalışmada bildirilmektedir (Abdel-Latif, 2015).

2.7. Balda Kalıntı Problemleri

2.7.1. Antibiyotik

Geniş çapta kullanım alanı olan antibiyotiklerin, bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde ve gıda değeri olan çiftlik hayvanlarında büyüme ile verimliliği arttırıcı etki olarak kullanılmaktadır (Yıbar ve Soyutemiz, 2013).

Sulfadimidin, tetrasiklin ve streptomisin gibi bazı antibiyotiklerin ülkemiz arıcılığında kullanımına yasal olarak izin verilmediği halde yürütülen bir araştırmada üretilen balların bir kısmında bu ilaçların kalıntılarına rastlanılmıştır. Ancak balların %75'inde sulfadimidin, tetrasiklin ya da streptomisin grubu antibiyotiklerin kalıntılarını içermemektedir. Ballarda çoğunlukla sulfadimidin ve tetrasiklin grubu antibiyotikler rastlanılmış olup çeşitli bal numunelerinde her iki antibiyotiğin kalıntısı birlikte tespit edilmiş ve streptomisin grubu antibiyotiklere balların %90'ında rastlanmamıştır. Sonuç olarak, arıcılar tarafından kullanılan çeşitli ilaçların, hem sulfadimidin hem de tetrasiklin olmak üzere, iki etken maddesi olabileceğini öngörülmektedir. 2006-2011 yılları arasında yapılan bir çalışmada, 16 şüpheli zehirlenme olgusu sonucunda arı ölümlerinde yapılan incelemelerde; 15 insektisit (6 karbamat grubu, 5 organik fosforlu, 2 organik klorlu ve 2 piretroit), 6 naftalen, 3 herbisit, 1 fungusit, 1 antiseptik/dezenfektan ve 1 adet büyüme hormonuna rastlanılmıştır (Ünal ve diğerleri, 2010).

2.7.2. Naftalin

Petek ve kovanların korunması, arı hastalıklarını önlenmesi için değişik antibiyotik ilaçlar ve naftalin, arıcılar tarafından çok tercih edilmekte ve balda kalıntıya yol açmaktadır. Avrupa Birliği düzenlemesine göre naftalinin limit değeri, 10 µg/kg olarak açıklanmaktadır. Beyaz, toz ve kristalize bir madde ve hoş kokulu bir hidrokarbon olan naftalin, her sıcaklıkta ve ortamda kolaylıkla süblimleşebilmektedir. Naftalinin yapısı bal mumuna benzer bir kimyasal özelliğe sahip olduğu için mumda çok iyi görünür ve bu sebeple mumdan uzaklaştırılması imkansızdır. Naftalinin arıcılar tarafından kullanım sebebi; boş petekler ve kovanları bir sonraki yıla güve, böcek ve küflerden korumak istemelerindendir. Arıcıların kullandığı naftalin peteğe ve bala nüfuz ederek kalıntıya sebep olur. Naftalinin mumlardan ısıtmak, süzmek ve dinlendirmek gibi yollarla uzaklaştırılamadığı için bal mumlarının her sene dönüşümlü olarak kullanılmasıyla bal mumundaki naftalin yoğunluğu giderek yükselmektedir (Kolaylı, 2012).

Naftalinin sakıncaları:

- Balmumu naftalini bünyesinde tutarak bala aktarır,
- Kokusu bala geçer,
- Balda kalıntı oluşturabilir,
- Balın ticari değerini düşürür,
- Arı ve insan sağlığını olumsuz yönde etkiler,
- Naftalin kokusu arıların çalışma isteğini olumsuz etkiler,
- Arılarda toksik olabilir ve koloni sönebilir (Akpınar, 2011).

2.7.3. *Clostridium botulinum*

Balın, botulizm ve alerjik reaksiyonları sebebiyle pediatrik popülasyonda kullanım kısıtlamaları vardır. Bal tüketimi 12 aylıktan küçük bebeklerde botulizm gibi tehlikeli yan etkileri mevcuttur. Ender rastlanan hastalıklardan olan botulizm, *Clostridium botulinum* sporlarının sindirilmesiyle mide-bağırsak sisteminde toksin üretmesi neticesinde ortaya çıkan enfeksiyon ve zehirlenme birlikteliği olan bir hastalıktır (Paul ve diğerleri, 2007).

Balın antibakteriyel özelliği sayesinde toprak ve bitkiden ballara geçmiş olan birçok mikroorganizmanın zararlı etkisini önlenmektedir. Bakteri sporları balın içerisindeyken toksin

oluşturamazlar ancak canlılığını devam ettirirler. Bebeklerde hem *Clostridium botulinum* sporlarını baskılayan safra asit seviyelerinin düşük olması hem de sindirim sisteminde koruyucu bakteriyel örtünün bulunmamasına bağlı olarak bakteri sporu bağırsakta toksin oluşturabilmektedir. Balda *Clostridium botulinum* sporlarının bulunma ihtimali sebebiyle bir yaşına kadar olan bebeklerde bal tüketimi tehlike arz etmektedir (Pifko ve diğerleri, 2014).

Araştırmaların sonucunda botulizm tanısı koyulan bebeklerde kabızlık giderici olarak uzun süre bal tüketimi anamnezi mevcuttur (Schwartz ve diğerleri, 2012). Bal tüketimi *Clostridium botulinum* sporları için bilindik bir yol olduğundan, bebek botulizmi için engellenebilir tek risk etkenidir. Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezinin (Centers for Disease Control and Prevention) yaptığı araştırmaya göre 1976-2006 yılları arasında Amerika dışında tüm dünyada 524 botulizm vakası saptanmış ve bu vakaların 63'ünün doğrudan bal kaynaklı botulizm olduğu bildirilirken, 418'inin ise sebebi açıklanmamıştır. Aynı yıllar arasında Amerika'da toplam 30 yılda 2419 botulizm vakası bildirilmektedir (Koepke ve diğerleri, 2008).

Türkiye'de Sağlık Bakanlığı, bir yaşından küçük bebeklerde bal tüketimini onaylamamaktadır (Köksal ve Özel, 2008). Fakat bebeklerde bal kullanımının potansiyel tehlikeleri konusunda insanlarda farkındalık tam olarak oluşmamıştır. Anne-babalara balın, bir yaşından küçük bebeklerde botulizme sebep olma olasılığıyla tüketilmemesi gerektiği çünkü bir yaşından sonra mide asit seviyesinin ve barsaklardaki koruyucu bakterilerinde gelişmesi sebebiyle tüketilebileceği tavsiye edilmektedir (Schwartz ve diğerleri, 2012).

Clostridium botulinum sporları aynı zamanda balın vücutta bölgesel tedavide kullanılması durumunda da yara botulizmine sebep olabilmektedir. Fakat sterilize ve standartlaşmış ballar tıbbi malzeme olarak sınıflandırılabilir ve tedavi amacıyla kullanımı sağlanabilmektedir. Balın mikroorganizmalardan arındırılması ile çocuklarda terapötik amaçlı olarak kullanılabileceği belirtilmektedir (Kumar ve diğerleri, 2011).

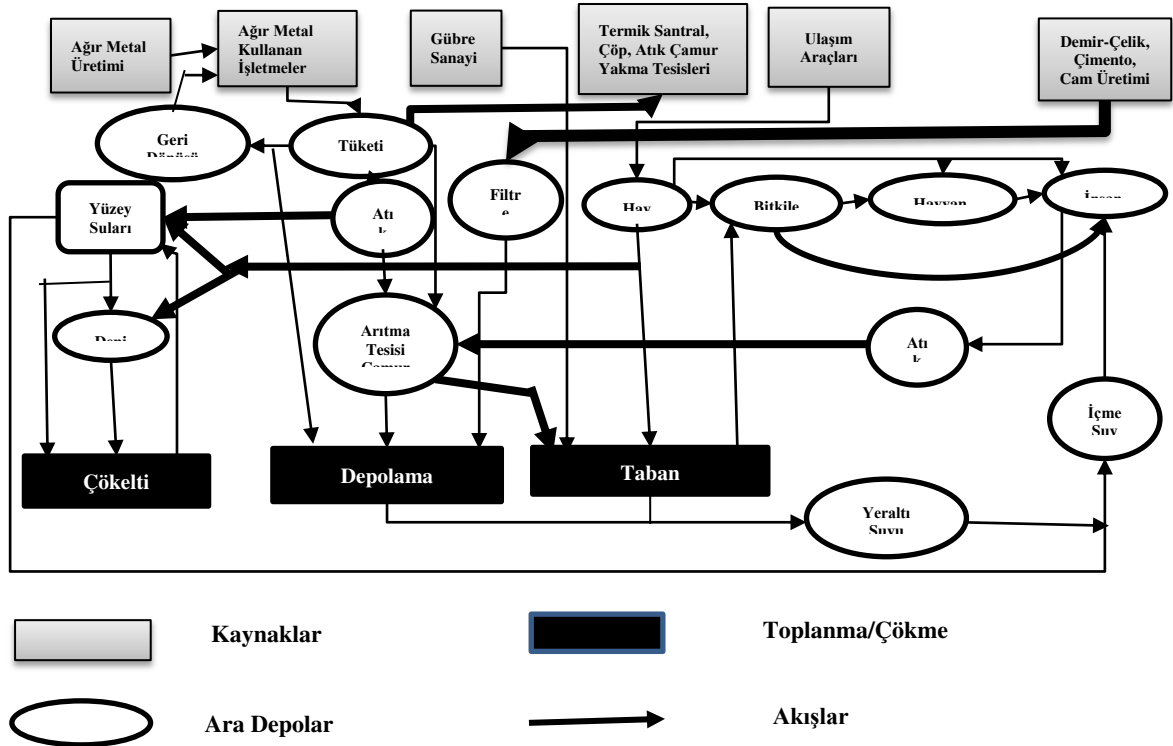
2.7.4. Ağır Metaller

Düşük miktarlarda dahi toksik olan metallere ağır metaller denilmektedir. Aslında fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller ağır metal olarak belirtilmektedir. Periyodik cetvelin en geniş grubu olan ağır metaller, geçiş elementleri grubunda yer almaktadırlar (Yücel, 2010). Ağır metal grubu olarak kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), cıva (Hg) ve çinko (Zn) başta

olmak üzere 60'tan fazla elementi kapsamaktadır. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, silikat ve sülfür halinde stabil bileşikler olarak veya silikatlar içinde bağlı olarak yer almaktadır (Kahvecioğlu ve diğerleri, 2009).

Çevre problemlerinden biri olan ağır metal kirliliği dünya genelinde önem arz etmektedir. Ağır metal kirliliği sanayileşmenin yaygınlaşmasıyla doğru orantılı olarak her geçen gün artmakla birlikte doğal biyolojik döngülerin dengesi de bu durumdan olumsuz etkilenmektedir. Ağır metaller organik maddeler gibi doğada yıkıma uğramazlar ve bu sebeple doğada birikmeye başlayarak çevre kirliliğine yol açarlar. Toprak ve suda ağır metal birikimi çevrenin ve canlının sağlığı bakımından tehlike teşkil etmektedir. Canlı organizma dokularının ağır metal yoğunluğunun artmasıyla, canlıda birçok sağlık sorunları ortaya çıkarmaktadır. Topraktaki ağır metaller, mikroorganizmalara çeşitli zararlar vererek, sayılarını ve biyolojik aktivitelerini zamanla düşürmektedir (Khan ve diğerleri, 2010).

Ağır metallerin çevreye salınımları, doğal ve insan kaynaklı (antropojenik) olmak üzere iki çeşit yolla gerçekleşmektedir. Doğal kaynaklı salınımlar; minerallerin hava ve rüzgâr ile aşınması sonucu, ayrıca erozyon ve volkanik patlamalarla olmaktadır. İnsan kaynaklı salınımlar ise; madencilik, termik santraller, evsel ısınma sistemleri, motorlu taşıtlar, gübreler, pestisitler, demir-çelik, şeker, çimento, petrokimya ve metal endüstrileri ile gerçekleşmektedir (Chehregani ve Malayeri, 2007; Sabiha-Javied ve diğerleri, 2009).



Şekil 1. Ağır metallerin doğaya yayılımları (Rether, 2002)

Tablo 8. Temel endüstrilerden çevreye bırakılan ağır metaller (Rether, 2002)

Endüstri Tipi	Co	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Sn	Zn	Fe	As	Al	Mn	Mo	V
Kağıt	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Petrokimya	-	+	+	-	+	-	+	+	-	-	-	-	+	+
Klor-alkali	-	+	+	-	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-
Gübre San.	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+
Demir-çelik	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Enerji Üretimi	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+

Ağır metal imalatı yapan işletmelerin, atık sularındaki ağır metallerin büyük bir oranı arıtma çamurlarında yer almaktadır. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak, bu yerlerde birikmeye başlamaktadır. Biriken bu metaller çözünerek mineral yataklarından geçen yer altı sularıyla içme sularına aktarılmaktadır (Denizli, 2008). Bu şekilde ağır metaller, tekrar mobilize olarak besin zincirine geçebilmektedir. Besin zinciri ile canlılara geçen ağır metal, biyolojik ve kimyasal olarak vücutta birikmeye başlayarak vücuttan atılamaz hale gelmektedirler (Kahvecioğlu ve diğerleri, 2009).

Bal arıları, nektar ve salgı toplamaları aşamasında çok geniş yüzeylerde temasta bulunurlar. Ağır metallerle kirlenmiş yüzeylerle temasa giren arıları, bu kirliliği kovanlara ve arı ürünlerine aktarımını sağlar. Arıların kılları üzerinde taşınabilen ağır metaller ayrıca; salgı, nektar, polen veya su ile de kovana getirilebilmektedir. Bilhassa karayolları ve endüstriyel alanlara yakın bölgelerden toplanan ballarda Al (Alüminyum), Ba (Baryum), Ca (Kalsiyum), Cd (Kadmiyum), Cu (Bakır), Fe (Demir), Mn (Mangan), Mg (Magnezyum), Ni (Nikel) ve S (Kükürt) başta olmak üzere pek çok elementler tespit edilmektedir (Güney, 2011).

Vücut ağırlığımızın %99'u oksijen, karbon, hidrojen, azot, kalsiyum ve fosfordan oluşmakta olup bu elementlerin dışında vücudumuz fizyolojik faaliyetlerini düzgün devam ettirebilmesi için birçok elemente daha ihtiyaç duymaktadır. Vücudumuzda çok az miktarda bulunan bu elementler, eser elementler olarak isimlendirilmiş olup vücut fonksiyonlarımızın yerine getirilmesi açısından oldukça önemli yer tutmaktadır. Bu elementler vücut sıvıları ve dokularda yoğunluk bakımından çok düşük miktarlarda bulunur. Canlıların vücutlarında yaş dokularda 1 µg/g'dan daha az yoğunlukta bulunmakta ve kuru vücut ağırlığının %0,01'inden daha az miktarını oluşturmaktadırlar. Canlılar için metabolik fonksiyonlarda görev alan bu temel eser elementlerin, fizyolojik olarak eksikliğinde sağlık şikâyetleri ve fonksiyon

eksiklikleri izlenmektedir (Salwen, 2007).

Tablo 9. Eser elementlerin canlılarda bulunuşuna göre sınıflandırılması (Salwen, 2007)

İnsanlarda ve hayvanlarda esansiyel olan elementler	Bazı hayvanlarda esansiyel olanlar ve insanlarda bulunan elementler	Sadece bazı hayvanlarda bulunan elementler	Esansiyel olmayanlar
Krom	Arsenik	Brom	Alüminyum
Kobalt	Bor	Kadmiyum	Antimon
Bakır	Lityum	Kurşun	Bizmut
Flor	Nikel	Stronsiyum	Germanyum
İyot	Silisyum	Kalay	Titanyum
Demir	Vanadyum		Talyum
Mangan			Gümüş
Molibden			
Selenyum			
Çinko			

Ağır metaller; çevreye yayılımları neticesinde, ortamdaki yoğunluklarına bağlı olarak bitkilerde, hayvanlarda ve insanlarda çeşitli rahatsızlıklara sebebiyet vermektedir (Kara, 2005; Arora ve diğerleri, 2008). Bütün ağır metaller ve metal içeren bileşikler (metaloid) belirli bir miktardan fazla tüketildiklerinde genel olarak toksik etki oluşturmaktadır (Denizli, 2008).

Genel olarak ağır metaller organik bileşiklerle karmaşık bir yapı oluşturarak toksik etki oluşturmaktadır. Her metalin özelliğine göre değişik toksik etkiler görülmektedir. Biyolojik moleküllerin metallerle birleşmesi sonucu çeşitli özelliklerinin kaybolmasıyla normal fonksiyonlarını da yapamaz hale gelmektedir. Azot, kükürt ile oksijen gruplarının metallerin organik bileşiklerle bağ oluşmasını sağlamaktadırlar. Bu grup elementlerle bağ yapan metaller, önemli enzim sistemlerinin aktivitesini bozabilmekte ya da protein yapısını etkileyebilmektedir. Etkilenen hücrelerde ise ölüm meydana gelmektedir (Denizli, 2008).

Tablo 10. WHO verilerine göre nektarlar ve meyve suları gibi gıdalarda bulunabilecek maksimum element düzeyleri (Leblebici, 2006)

Element	Maksimum Düzey (µg/kg)
Cd	30
Pb	300
Fe	15000
Cu	5000
Zn	5000

Ağır metallerin havaya karışması ile karaya ve buradan da bitkiler ve besin zinciri yoluyla hayvan ve insanlara kadar ulaşmasıyla neticelenir. Diğer taraftan bazı ağır metaller, havada aerosol ya da toz şeklinde bulunmakta ve solunum yolu ile insan ve hayvanlara geçmektedir. Endüstriyel atık sularındaki ağır metallerin yer altı ve yer üstü sularına karışmasıyla ya da ağır metalleri içeren katı parçacıklarının tozlaşması ile insan ve hayvanlar üzerinde etkiye yol açarlar (Rether, 2002).

Serbest radikal formdaki ağır metaller oksidatif strese neden olurlar (Mudipalli, 2008). Ağır metallerin serbest radikal formdakileri (reaktif oksijen türleri) hücrelere saldırarak kararsız yapıdan kararlı hale geçerler (Krystofova ve diğerleri, 2009). Sonraki safhalarda, pigmentler ile enzimlerdeki temel elementlerinin yerine geçerek bu maddelerin biyolojik görevlerini yerine getirmelerine mani olurlar. Ağır metallerin insan sağlığı üzerine olan etkileri Tablo 11’de sunulmaktadır (Ali ve diğerleri, 2013).

Çeşitli ağır metaller, gıda yoluyla yüksek miktarda alındığında iskelet, sinir ve dolaşım sisteminin bozulmasına, duyma zorluğuna, hipertansiyona, zeka kaybına, böbrek hastalıklarına, anemiye, zehirlenmelere ve daha ilerisi ölüme sebebiyet vermektedir (Güney, 2011).

Tablo 11. Ağır metallerin insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri (Ali ve diğerleri, 2013)

Ağır Metaller	Zararlı Etkileri	Kaynak
Cd	Kanserojen, mutajenik ve teratojenik etki göstermektedir. Hormonal denge bozmaktadır. Biyolojik sistemlerde kalsiyum dengesine müdahale ederek, böbrek yetmezliğine ve kronik anemiye neden olmaktadır.	Awofolu, 2005
As	Genellikle arsenat formunda, oksidatif fosforilasyon ve ATP sentezi gibi hücrenin yaşamsal süreçlerini olumsuz etkilenmektedir.	Tripathi ve diğerleri, 2007
Cu	Belirli seviyelerin üzerinde, karaciğerde tahribat yapmaktadır. Ayrıca; beyin ve böbrek hasarına, mide ve bağırsak ağrısına, böbrek rahatsızlıklarına ve anemiye neden olabilmektedir.	Cay ve diğerleri, 2004
Cr	Burun kanaması ve yaraları, akciğer hasarı ve kanser dışındaki akciğer hastalıklarında artışa neden olabilmektedir. Sindirim yoluyla yüksek düzeylerde alınırsa mide şikayetlerine ve ülser, böbrek ve karaciğer hastalıklarına, hatta ölüme neden olabilmektedir. Saç dökülmesine neden olmaktadır.	Kalve ve diğerleri, 2011
Hg	Denge problemi, depresyon, kaygı, yorgunluk, saç dökülmesi, uykusuzluk, sinirlilik, hafıza kaybı, görme bozuklukları, ülser, beyin hasarları, böbrek ve akciğer rahatsızlıklarına neden olmaktadır.	Ainza ve diğerleri, 2010
Ni	Nikel kaşıntısı olarak bilinen alerjik rahatsızlığa, burun, sinüslerde, boğaz ve midede kansere, saç dökülmesine neden olabilmektedir. Hematotoksik, immunotoksik, nörotoksik, genotoksik, nefrotoksik ve hepatotoksik özelliktedir.	Duda-Chodak ve Baszczyk, 2008
Pb	Özellikle çocuklarda gelişim bozukluklarına, zeka geriliğine, kısa dönem hafıza kaybına, koordinasyon problemlerine neden olmaktadır. Böbrek yetmezliği, kardiyovasküler hastalıklar için risk oluşturmaktadır.	Iqbal, 2012
Zn	Yüksek dozlarda baş dönmesi ve yorgunluğa neden olabilmektedir.	Hess ve Schmid, 2002

2.7.4.1. Alüminyum (Al)

Birçok alanda kullanılan alüminyuma; metal, kimya ve gıda endüstrisinde, sağlam sarf aletlerinde, çok yönlü ev ve mutfak mefruşatlarında, dekorasyon ürünleri, mobilya, takım ve el teçhizatlarında, plaka yapımında, elektrik-elektronik, ulaştırma, inşaat, makine ve donanım bölümlerinde ihtiyaç duyulmaktadır (Alan, 2008)

Şimdilerde alüminyum tuzlarından da Alüminyum sülfat $[Al_2(SO_4)_3]$, Alüminyum klorür $[AlCl_3]$, Alüminyum oksit $[Al_2O_3]$, Alüminyum hidrür (AlH_3) ve Alüminyum hidroksit $[Al(OH)_3]$ olarak gayet fazla yerlerde faydalanılmaktadır (MEGEP, 2008). Alüminyum tuzları içeriğinden $[Al_2(SO_4)_3]$ ile $[AlCl_3]$ sığ sulardaki tabii organik elementlerin sarfiyatı işleminde bulunurlar (Alkan ve diğerleri, 2006). Petrol sanayisinde ve doğal reaksiyonlarda katalizör olarak susuz alüminyum klorür yararlanılmaktadır. Alüminyum oksitle arındırma şekliyle; doğu amatist, yeşil zümrüt (amarald), gök yakut (safir) ve kırmızı yakut (rubin) benzeri değerli taşlar meydana gelir (MEGEP, 2008).

Yukarıda sayılan alüminyum tuzları sağlık alanında hastalıkların sağaltımı olarak istifade edilmektedir (Tayfur ve diğerleri, 2002). İlaçların etkisini arttırmada alüminyum fosfat ve alüminyum hidroksit gibi alüminyum tuzları zayıftır, vücut sıvısında bağışıklık yanıtını uyarak antijene verilen antikor cevabını yükseltmektedirler (Yurdakök ve İnce, 2008; Clapp ve diğerleri, 2012). Geçici dönemli kandaki çok fazla fosfatın (hiperfosfatemi) sağaltımında alüminyum hidroksit, alüminyum karbonat içerikli fosfor bağlayıcı ilaçlar sıklıkla tercih edilmektedir. Peptik ülser rahatsızlığı olan kişilerin hastalık sağaltımında alüminyum hidroksit içerikli antiasit ilaçlardan yararlanılmaktadır (Onur, 1997).

Alüminyum ağız ve diğer (deri, damar, solunum vb.) yollarla vücuda girer. Buna göre alüminyum; mutfak kaplarından, içme suyundan, deodorantlardan, gıda katkı maddelerinden, aşı adjuvanlarından; oral antiasitler, bazı analjezikler, antidiyareikler, hemoroid preparatları ve bazı antiülser ilaçlar, efervesan tabletler gibi ilaçlardan; parenteral ve diyaliz solüsyonlarını hazırlanması için kullanılan su, hammadde ve ambalaj materyallerinden; alüminyum işleyen tesislerden alüminyum tozu solunarak vücuda geçişi sağlanır (Onur, 1997; Yokel ve diğerleri, 2008). Gıda maddesinin pH değeriyle de değişkenlik göstermekle birlikte genel olarak alüminyum temas ettiği gıda maddelerine de geçebilir. Çayda, peynirde, tahıl ve ürünlerinde ve soya içeren bebek mamalarında yüksek miktarda alüminyum vardır (Tayfur, 2002). En çok alüminyum aktarma kapasitesini taşıyan ise sudur (Bakar ve Baba, 2009).

İnsan vücudunda toplam ortalama 30-40 mg alüminyum bulunmakla beraber yerleşim yerlerinde yaşayan insanlarda günlük yiyecek ve içeceklerden aldığı alüminyum 70 kg canlı

ağırlık için 0.01 ile 1.4 mg aralığında olduğu bilinmektedir. Mide-bağırsak sisteminden emilip kana geçen alüminyum %1'den az (1-2 µg/L) olmakla birlikte yiyecek-içeceklerden alınan alüminyum mide mukozasından ve ince bağırsağın proksimal kısımlarından emilimi sağlanır ve bu emilim oranını sitrat, paratiroid hormonu, D vitamini ve üremi arttırmaktadır (Bakar ve Baba, 2009; Tayfur ve diğerleri, 2002).

Vücuttan böbrek ve safra yoluyla atılımı sağlanan alüminyumun normal bireylerde günlük ortalama 10-40 mikrogram ve vücuda alınan miktarının fazla olmasıyla 200-500 mikrograma kadarı böbrek yoluyla atılmaktadır. Vücuttaki toplam alüminyum dengelenmekte olup geri kalan alüminyumun çoğunluğu akciğer ve kemikler olmak üzere değişik dokularda depo edilmektedir (Bakar ve Baba, 2009; Pastacı ve diğerleri, 2010).

Çağımızda alüminyumun insan sağlığında kullanımı artış göstermiş olup insanlar için çok zararlı element değildir. Ancak yüksek miktar ve uzun süreli vücuda alındığı zaman iskelet ve sinir sistemi, hematolojik ve gastrointestinal sistem üzerinde olumsuz sonuçlara yol açtığı görülmüştür (Onur, 1997; Yurdakök ve İnce, 2008).

Alzheimer hastası olan kişilerin beyin otopsisinde alüminyumun beyin hücrelerindeki reaktif molekülleri hareketsizleştiren önemli bir cross-linking ajan olduğu ve nöronlardaki serbest radikal patolojisini etkileyip nörofibril düğümlere sebep olduğu araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır (MEGEP, 2008).

Dopamin ve kolin, sinir impuls transmisyonunda, kaslara ve değişik salgı bezlerine sinir impuls iletiminde önemli aracı maddelerdir. Alüminyum sinir sistemi üzerinde, dopamin ve kolinin kimyasal reaksiyonlarını azaltan bir etkinliği bulunmakta olup neticesinde beyindeki alüminyum iyonları kısa süreli hafızaya ve düşünmeye yol açmaktadır (MEGEP, 2008).

Hematolojik sistem üzerinde alüminyumun etkisi; civcivlerin karaciğer ve bağırsaklarında demir depolarının azaldığı, dokularda demir miktarının azalmaya ve neticesinde anemiye sebebiyet verdiği anlaşılmıştır. Başka bir araştırmada döllenen Ross cinsi besi tavuklarına kuluçka döneminde verilen alüminyum sülfatın civcivlerin karaciğerinde yoğun oksidatif hasara ve yangılara sebep olduğu açıklanmıştır (Oğuz ve diğerleri, 2008).

2.7.4.2. Demir (Fe)

Canlılarda hayati yere sahip olan demir, canlı organizmadaki işlevleri sebebiyle önemli bir metal olup organizmalardaki hemoglobinin işlevsel bir parçası olarak alyuvarların yapısında, katalaz, sitokrom, peroksidaz sistemlerinde ve kasların myoglobininde, ferritin ve transferin gibi demir-protein bileşiklerinde, bazı oksidasyon ve redüksiyon tepkimelerinde, büyük moleküllerin sentezlenmelerinde işlev yapmaktadır. Vücut dokularında oksijen aktarımı işlevinde bulunan demir, bunu myoglobin ve hemoglobin içindeki demir atomları oksijen ile gevşek şekilde bağlanmasıyla yapmaktadır (Çakır, 2009).

Dokulardaki oksidasyon reaksiyonlarının sürdürülmesi ve dokulara oksijen aktarımında lazım olan demir bileşenleri, sindirim sisteminden az miktarda vücuda alınmaktadır. Canlılarda anemi durumlarında kan üretimine yardımcı olan demir, canlı organizmasında demir metabolizması sabit ve vücutta depo edilen demir ihtiyaç halinde sürekli olarak kullanılmaktadır. Dolaşım sistemine geçen demirin fazlası dalak, karaciğer ve kemik iliğinde birikir ve atılımı ter, idrar ve dışkı ile sağlanır. Aşırı miktarda alınan demir, vücutta emilimi fizyolojik olarak kontrol eden mekanizmanın zarar görmesine sebep olur (Demirezen, 2007).

Yetişkin bireylerde vücuda günlük alınması gereken demir miktarı 10 mg olarak belirtilmiş ve ortalama canlı ağılığında (70 kg) olanların vücutlarında yaklaşık 3-5 g bulunan demirin toplamının %70'i dolaşım sisteminde yer almaktadır. Bağışıklık sistemini doğrudan etkileyen demirin canlı vücudunda fazla veya az olması türlü sağlık sorunlarına sebep olmaktadır. Eksikliğinde ilk olarak anemiye sebep olmakta ve dolaşım sisteminde bulunan lökositlerin bakterisit özelliği baskılanarak vücudun hastalıklara açık hale gelmesine yol açar, fazlalığında ise yukarıda belirttiğimiz gibi sindirim sistemindeki emilim mekanizmasına zarar vererek vücuda fizyolojik kontrolün dışında demirin emilimi olur ve doğrudan karaciğer enzimlerini etkileyerek metabolik asidoza ve kılcal damar geçirgenliğini artırır. Canlı vücudunda aşırı demir birikmesi hemokromatosis ve hemosiderosise ve bu sebeple siroz hastalığına ve pankreatik diyabete neden olmakta, kanser ve kalp hastalığı riskini artırmaktadır (Laçın, 2005; Kurnaz, 2008).

2.7.4.3. Mangan (Mn)

Fiziksel yapı olarak demire benzeyen mangan, %0,1 oranında yer kabuğunda yer alır, çok fazla sayıda mineral maddelerle (silikatlar, karbonatlar, oksitler, sülfürler vb.) bileşik oluşturur ve tabiatta oksit halinde bulunurlar. Toprak, su ve kayalıklarda doğal olarak bulunan mangan, yangınlar, okyanus olayları, depremler, volkanik olaylar ve bitki örtüsü de atmosferdeki manganın doğal kaynağıdır (WHO, 2004).

Hayatın devamlılığı için şart olan bu element taşkınlıkta kararsız olarak bulunmakta, ortam pH'ına ve çözünmüş oksijen oranına bağlı olarak değişkenlik göstermekle birlikte tabii sulara çözünmüş, koloidal ve katı bileşikler halinde bulunup tabiattaki manganın çoğu tortul ve metamorfik kayalarda az bir kısmı da volkanik kayalarda bulunmaktadır. İnsanlar tarafından; sağlıkta ilaç olarak, kimya endüstrisinde oksidasyon reaksiyonlarında, cam, seramik boya ve pigmentlerin renklendirilmesinde, toprak ve gıda takviyesi olarak yoğun olarak kullanılmaktadır (Avşarlar ve diğerleri, 2007).

Karbonhidrat, protein, yağ metabolizması, fizyolojik sinir ve bağışıklık sistemi, kan şekeri düzenlenmesi gibi nice enzim faaliyetlerini üstlenen mangan elementidir (Michalke ve Schramel, 2004; Dugo ve diğerleri, 2005; Catak ve diğerleri, 2010; Ruzik, 2012). Hücre koruyucu görevini serbest radikalleri azaltarak antioksidan etki gösteren süperoksit dismutaz yapısında yer alarak yapmaktadır (Pearson ve Greenway, 2005).

Çinko (Zn), bakır (Cu) ve demir (Fe) elementlerine göre canlı vücudundaki mangan oranı düşüktür (yaklaşık %0,00005). Vücuttaki manganın yaklaşık %50'si kemiklerde bulunmakla birlikte salgı bezleri, pankreas, böbrek ve karaciğerde de mangan içeriği fazladır. Fazlası karaciğerden atılmakta ve karaciğer aracılığıyla özellikle beyin olmak üzere diğer organlara aktarılmaktadır (Pearson ve Greenway, 2005).

Canlı vücuduna günlük alınması gereken mangan, 2-9 mg ve içme sularından 100 µg/L' dan az olmalıdır. Yüksek dozlarda alımı direk sinir sistemine etki ettiği için ciddi sağlık problemlerine sebebiyet verir (Michalke ve Fernsebner, 2014). Manganizm olarak adlandırılan ve Parkinson hastalığına benzeyen sinirsel bir sağlık problemi ortaya çıkar ve titreme, hareket bozuklukları, kas sertliği görülmeye başlar yüksek dozlara uzun süreli maruz kalındığında algı eksikliği, halüsinasyon, depresyon ve uyku haline sebep olur (Pearson ve Greenway, 2005). Eksikliğinde ise yine sinir sistemini etkileyerek epilepsi gibi sağlık sorunlarına yol açar (Dugo ve diğerleri, 2005). Dünya Sağlık Örgütü (WHO), mangan maruziyetlerinin en temel kaynağının bitkisel kaynaklı (pirinç, buğday ve çay) olduğunu raporlamıştır (Michalke ve Fernsebner, 2014).

2.7.4.4. Kobalt (Co)

Demir, nikel, çinko, bakır, arsenik, gümüş, mangan gibi elementlerin yan ürünü olarak bulunan kobalt, taşkürede yaklaşık %0,001 oranında bulunmaktadır. Dünyada tehlikeli atık sularında, havada, yüzey sularında, yer altı sularında, katı ve tortul kalıntılar gibi birçok alanda yer almaktadır. Kobalt oksitleri ve organik bileşikleri; boya endüstrisinde pigment olarak yer almakta olup kobalt ve bileşikleri, yeniden şarj edilebilir pillerin üretiminde, tıpta kalça ve dirsek implantlarının üretiminde ihtiyaç duyulmaktadır. Petrol ve kimya endüstrisinde reaksiyon hızlandırıcı olarak, yüksek ısıda basınca tabi olan jet uçak parçalarının imalatında, oksitlenmeye karşı galvanik kaplamacılıkta, yüksek hızlı tekerleklerde kullanılmaktadır (Suh ve diğerleri, 2016). Ayrıca pil elektrotlarında kayıt cihazlarında kullanılmaktadır (Kartal ve diğerleri, 2004).

Canlı vücudu için alınması gereken kobalt 5-40 µg/gün'dür. Alyuvarların olgunlaşmasında gerekli olan B12 vitaminin temel bileşimi olan kobalt, hayat için gerekli temel elementlerden biridir. Sigara içen kişiler yaklaşık 0,5 µg/g kobalta maruz kalırlar (Özcan, 2002). İnsanlar kobalta en çok solunum yoluyla maruz kalmakla birlikte sindirim ve deri yoluyla da kobalt vücuda alınır (Behl ve diğerleri, 2015). Kobalt canlılarda; alveol, bronş tümörleri, akut inflamasyon, alveol epitel hiperplazisi, bronşiyal nekroz ve akciğer kanseri gibi hastalıklara sebebiyet vermektedir (Suh ve diğerleri, 2016).

2.7.4.5. Nikel (Ni)

Doğada normal bulunan nikel, insanların aktivitesinde yaygın olarak kullanılmasından dolayı çevrede yayılım göstermiş bir elementtir. Sigaralarda 0-0.51 µg/sigara oranında bulunur. En fazla endüstri alanında kullanılan nikel, yakıtların yanması, madencilik, rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların külleştirilmesi neticesinde havaya yayılım göstermektedir. Sertlik ve dayanıklılık bakımından nitelikli olması, sıcaklık ve bozulma direncinin yüksek olması sebebiyle alaşım imalatında tercih edilmekte olup paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ile diğer korozyona dayanıklı alaşım imalatlarında kullanılmaktadır. Nikel-kromlu çeliklerde oksitlenme olmadığından, sanayide birçok yerde tercih edilmektedir (Grace ve Lee, 1990).

Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı (IARC) nikel ve bileşenlerinin insanlarda kansere sebep olduğunu belirlemiş ve kansere yol açabilenler sınıfına yerleştirmiştir. Canlılar böbrek rahatsızlıkları, kardiyovasküler rahatsızlıklar ve akciğer fibrozislerine sebep olan nikel su içerikli yiyeceklerden vücuda alınıp zaman içerisinde bağırsak, akciğer ve deri gibi dokularda kalıcı rahatsızlıklara yol açar (Akgöl ve diğerleri, 2006). TKG (Teknik Konsantrasyon Göstergesi) nikel tozlarının solunabilir ölçüdeki değerini 0,5 mg/m³ olarak bildirmiştir. Madencilik ve ergitme endüstrisinde mesleki olarak maruz kalma görülmüştür. İnsanlar nikel içerikli takılar kullanması neticesinde deri yoluyla nikkelle temasa geçmiş olur (Kartal ve diğerleri, 2004).

2.7.4.6. Çinko (Zn)

İki yüzden fazla enzimin yapısına katılarak enzim aktivasyonunu sağlayan çinko, hücre büyümesi ve bölünmesi, DNA ve protein sentezi benzeri hücresel olaylarda bulunmaktadır (Prasad, 2008). Biyolojik membranların ve iyon kanallarının stabilitesini ve bütünlüğünü sağlamaktadır. Enzimlerin katalitik yerlerinde, steroid hormonların reseptörlerinin fonksiyon ve yapısında kilit rol üstlenir. Ayrıca intraselüler bir düzenleyici olan çinko, serbest radikallerle savaşmakta ve bağışıklık sisteminde önemli roller almaktadır (Stefanidou ve diğerleri, 2006). Çinko vücutta en çok karaciğer, pankreas, testis, sperm, kemik ve tüylerde olmakla birlikte tüm vücut doku ve sıvılarında bulunur ve yetişkin bireylerde günde 15 mg çinko alınması önerilmektedir (Çakır, 2009).

Gübre ve hayvan yemlerinde, bazı yağlama maddelerinin üretiminde, galvaniz endüstrisinde, pirinç borularda, elektrik devresi anahtarlarında, boyalarda, lastik, tekstil sanayi, kuru pillerde, deniz ve petrol boru hattı hizmetlerinde çoğunlukla çinkodan yararlanılmaktadır (Bakırcı, 2018).

Doğaya yayılımı, kurşun (Pb) ile kadmiyum (Cd) elementlerinin çıkarılmasında, metallerin geri dönüşüm işleminde bertaraf edilmesi ve kömür yakılması benzeri şeylerde gerçekleşir ve çinko göller, nehirler ve yer altı sularıyla birlikte içme sularına karışarak suların asiditesini yükseltir (Hayne ve diğerleri, 2005; Daylan ve diğerleri, 2013).

Çinko canlı vücuduna 400 mg'dan fazla alındığında bakır (Cu) eksikliği, iyi kolesterolün düşmesi ve yaygın olmamakla birlikte zehirlenme durumları görülmektedir (Özturan, 2010). Çinko biyolojik aktivitenin devamlılığını sağlayan bir metal olup eksikliğinde olduğu gibi fazlalığında da ciddi sağlık problemlerine yol açar. Fazla dozlarda

maruz kalan kişilerde, karında kramplar, mide bulantıları ve kusma gibi akut ve prostat kanseri, kanda HDL değerinin yükselmesi, anemi, pankreas ve karaciğer tahribatı gibi kronik problemler ortaya çıkar. Sayılanlara ek olarak kanser ve doğum anomalileri hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Plum ve diğerleri, 2010).

Tablo 12. Çinko içeren bazı metalloenzimler ve fonksiyonları (Karadağ, 2006)

Metalloenzim adı	Fonksiyonu
Karbonik Anhidraz	CO ₂ ve HCO ₃ (bikarbonat) metabolizması
Timidin Kinaz	Nükleik asit ve protein sentezi
DNA Polimeraz	Nükleik asit ve protein sentezi
RNA Polimeraz	Nükleik asit ve protein sentezi
Delta Amino Levunilikasit Dehidrataz	Porfirin sentezi
Glutamat Dehidrogenaz	Amino asit deaminasyonu ve üre siklusu
Ornitin Transkarbomilaz	Amino asit deaminasyonu ve üre siklusu
Gliseraldehit-3-fosfat Dehidrogenaz	Glikoz ve glukoneogenez
Laktat Dehidrogenaz	Glikoliz
Alkol ve Retinol Dehidrogenaz	Alkol-retinaldehit dönüşümü
Karboksiptidaz	Protein sindirim, folat absorpsiyonu
Aminoptidaz	Protein sindirim, folat absorpsiyonu
Superoksit Dismutaz	Superoksitlerin O ₂ ve H ₂ O ₂ 'ye dönüşümü
Alkalen Fosfataz	İntestinal faktör

2.7.4.7. Kadmiyum (Cd)

Kaplama endüstrisinde sıkça kullanılan kadmiyumun bozulma direnci yüksektir. Kadmiyum, boya ve mürekkeplerde pigment elementi olarak, akümülatör, pil üretiminde, bakırın mukavemetini arttırmada ve plastik maddelerin stabilize edilmesinde, erime noktasının düşük olmasından dolayı lehim yapımında kullanılmaktadır (Kahvecioğlu ve diğerleri, 2009; Canal, 2015).

Fosforlu gübre endüstrisi, arıtma çamurları, enerji santralleri, metalürji sanayi ve trafik benzeri sebeplerle toprağa karışarak kirlilik oluşturmakta ve bitki gelişimini olumsuz etkilemekte olan kadmiyum, suda çözünme özelliği bakımından diğer elementlere göre daha yüksek olup çevreye yayılım hızı yüksek ve Cd^{2+} şeklinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere geçmektedir (Garrido ve diğerleri, 1998).

Canlı vücudunda yaşla doğru orantılı olarak birikimi artmakta ve 50'li yaşlarda en yüksek değere ulaşmakta ve daha sonra vücutta azalmaya başlamakta olan kadmiyum, ergin bireylerin vücudunda ortalama 40 mg bulunmaktadır. Birçok metale göre vücutta emilimi yüksek olan (%20 oranında emilim) kadmiyum, kurşun (Pb) ve cıva (Hg) elementlerinin tersine kan veya plasenta aracılığıyla gebelikte yavruya geçmez, yeni doğan bebeklerin vücudunda kadmiyum yoktur. Vücuda besinlerle (tahıl, hububat, yapraklı sebzeler vb.), sigara dumanıyla, plastik ve nikel-kadmiyum içerikli pillerin yakılmasıyla alınırlar. Böbrek ve karaciğerde birikim sağlayan kadmiyum, yüksek tansiyona yol açmaktadır. Yüksek dozlarda maruz kalındığında, böbrek ve akciğerleri tahribata uğratarak prostat kanseri ile testiküler dejenerasyona sebep olur. Sigara paketinde 2-4 µg oranında bulunan kadmiyum hem içenlerde hem de dumanına maruz kalanlarda önemli toksik sonuçlar oluşturur. Toksik özelliği fazla olan kadmiyumun; anemi, hipertansiyon, akciğer, meme, pankreas, endometriyum ve mesane kanseri ile kardiyak yetmezlik, serebrovasküler enfeksiyonlar, anfiyem, proteinüri, renal disfonksiyon ve osteoporoz gibi ciddi sağlık problemlerinin ortaya çıkmasına sebep olur (Ashraf, 2012).

2.7.4.8. Krom (Cr)

Dünyada yaygın olarak kullanılan krom çevre kirliliğinde önemli yeri vardır. Endüstride yoğun kullanılan krom, lağım ve atık sularında, katı atıklarda yoğun olarak bulunur ve döngüsel süreçte kayalar ve topraklardan suya oradan atmosfere ve oradan da yine toprağa karışır (Kacar ve İnal, 2008; Kahvecioğlu ve diğerleri, 2009).

Canlı vücuduna günlük ortalama giren krom miktarı 30-200 µg'dır. Bu miktar canlı vücudu için toksik yapmaz ve fazlası idrar yoluyla atılır. Krom canlı organizmada insülin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkilemekte ve organizmadaki davranışı oksidasyon kademesine ve bu kademedeki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına göre değişiklik gösterir. Alınan Cr^{3+} 'ün yaklaşık %0,5-3'ü vücut tarafından absorbe olurken; Cr^{6+} 'ın sindirim sistemindeki absorpsiyonu

ortalama %3-6'dır (Bakırcı, 2018).

Canlı vücudunda alerji oluşturan kromat, solunum yoluyla vücuda alınmasıyla astım olan kişilerde astım krizi, burunda kanama ve akıntı, kaşınma reaksiyonları, üst solunum yolunda delinmeler, deride alerjiler gibi sağlık sorunları olduğu görülmüştür. Ancak cilt kanseri görülmemiştir (Akyüz, 1997).

2.7.4.9. Bakır (Cu)

Boyanın ham maddesi olarak seramik alanında oldukça çok kullanılan bakır, bileşik halinde altın alaşımlarında, elektrik, makine ve otomotiv sanayinde ve çeşitli alaşımlarda, dekoratif kaplama ve çeşitli süs eşyalarında tercih edilen elementtir (Davis, 2001; Johanson, 2007). Beşeri ve hayvanlar için üretilen ilaçlarda, zirai ilaçlarda, maden alaşımlarının üretiminde, pestisitlerde ve inşaat alanlarında bakır tuzları sıklıkla kullanılmaktadır (Bingöl, 2007).

Canlı organizmada çinkodan sonra enzim yapısına katılan ikinci element bakırdır. Üreme, kemik gelişimi, büyüme, bağ dokunun gelişimi, spesifik enzim bağlantıları, tirozinaz ile pigmentasyona, lizil oksidaz ile bağ doku gelişimi gibi fonksiyonlarda bulunmaktadır. Enzim yapısına katılmasının dışında bağışıklık sistemine de etki ederek, kemik gücü, demir transportu, kolesterol ve glikoz metabolizması, miyokart kasılabilirliği gibi fonksiyonlar için gerekli olan bir elementtir. Ayrıca merkezi sinir sisteminin düzenli çalışmasına ve myelin tabakası oluşmasında katkı sağlar (Lopez ve Olivares, 2011).

Çoğunluğu karaciğerde bulunmakla birlikte dalak, kalp, böbrek, kas, kemik ve kılta depo edilen bakır, vücutta mide ve bağırsaklardan %12-60 oranında emilerek dolaşım sistemindeki proteinlerle taşınmakta ve fazlası idrar, dışkı ve ter yoluyla atılımı sağlanmaktadır. Hemoglobin yapısına katılması ve hemoglobin taşınması işlemine de katılan bakır hemoglobin sentezi için gerekli bir elementtir. Metalloenzimlerden, seruloplazmin, sitokrom C oksidaz süper oksit dismutaz, dopamin-B-hidroksilaz, askorbat oksidaz, lizil oksidaz ve tirozinaz gibi çeşitli enzim yapısında bulunmaktadır (Lopez ve Olivares, 2011; Yaramış, 2007).

Organizmaların temel yapı bileşenleriyken mikroorganizmalar için zehir özelliği gösteren bakır ve bileşenleri; böcek zehiri, fungusit, biyosit ve antibakteriyel maddeler olarak kullanım alanı bulmaktadır. Kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre bakır, bitki ve canlılar üzerinde değişik etkilerde bulunabilir. Yüksek dozlarda bakıra maruz kalındığında wilson hastalığı gibi değişik toksik etkiler meydana gelir (Janet ve diğerleri, 2005).

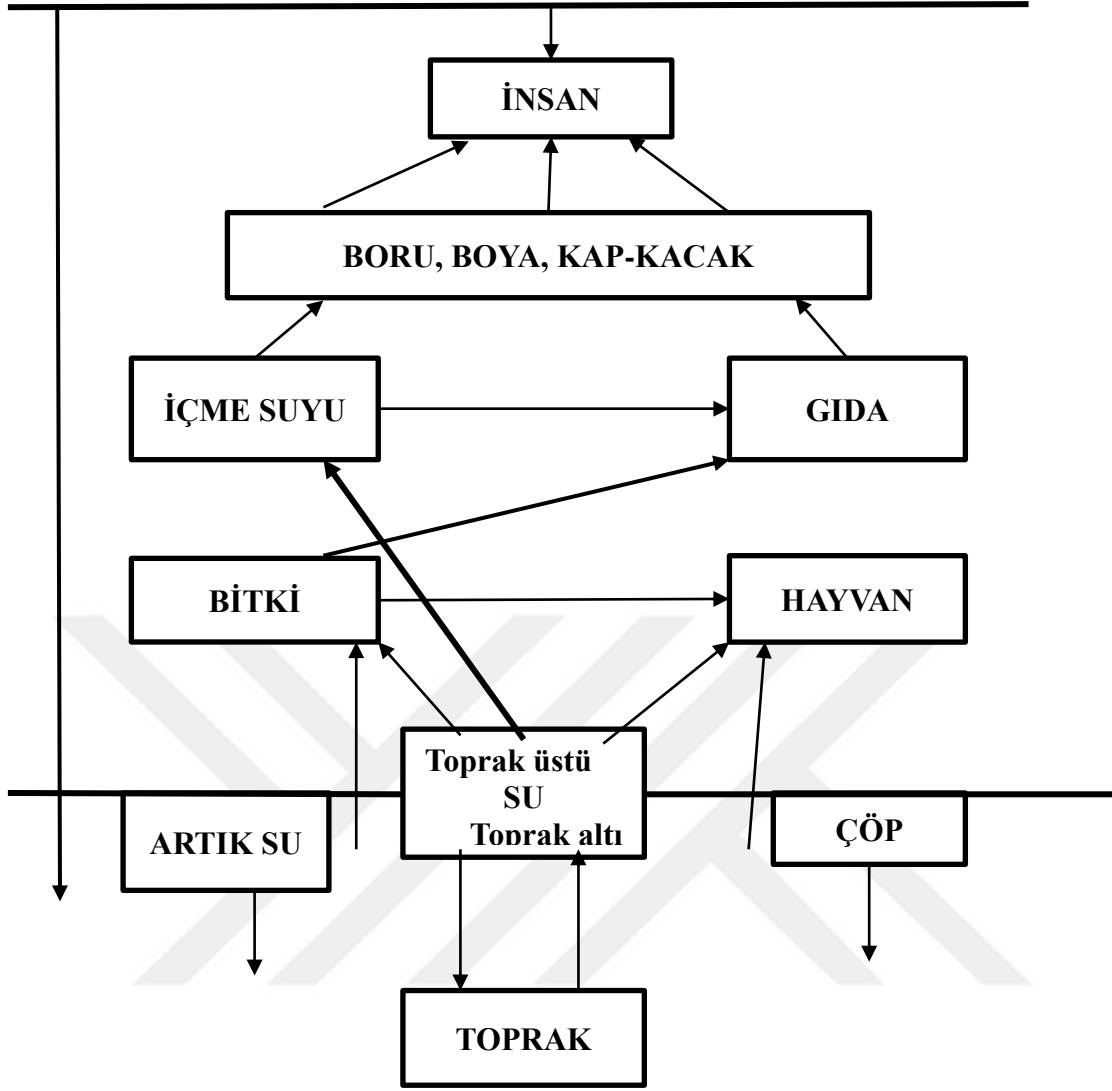
FAO/WHO bir bireyin günde alabileceği bakır miktarını 3 ppm, TKG'da içecek maddelerinde en fazla bakırın 2 ppm olması gerektiğini açıklamışlardır. Yetişkin bireyler için günlük gıdalarla 10 ppm'den fazla alınan bakırın kronik toksisiteye sebep olacağı bildirilmiştir. Genellikle 6-20 yaşlarda görülen rahatsızlığın insanlarda sinir sistemi bozuklukları, karaciğerde siroz, gözlerde renk halkası oluşumu gibi hastalıklara sebep olur. İnsanlar çevreden genellikle besinler ve bakırdan yapılmış su borularından su tüketmesi gibi sebeplerle bakıra maruz kalırlar (Lopez ve Olivares, 2011).

2.7.4.10. Kurşun (Pb)

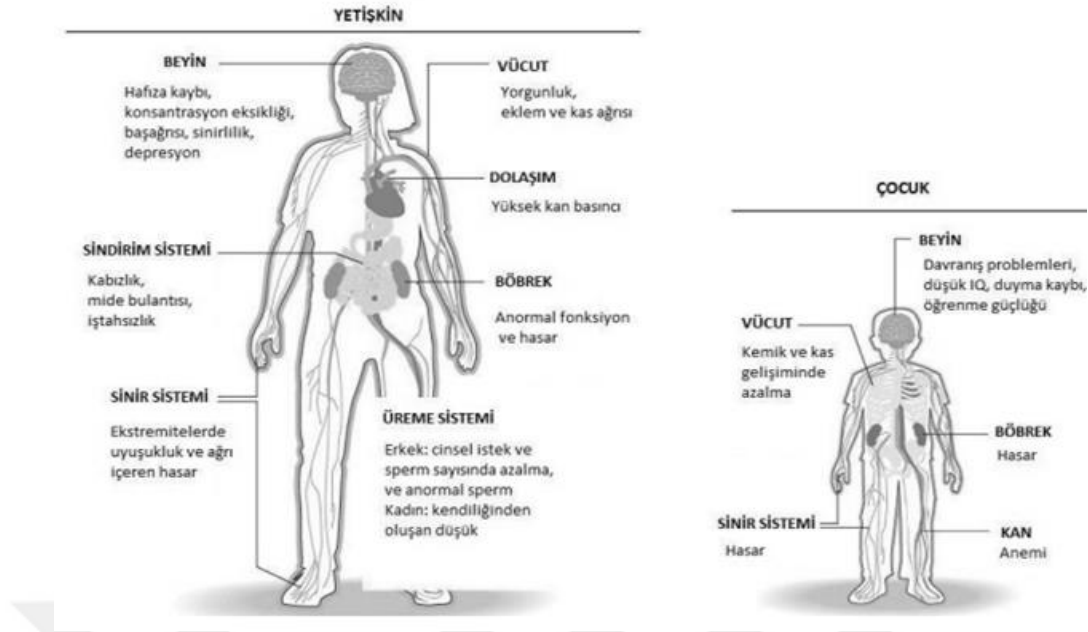
Erime noktası düşük ve dayanıklılığından dolayı endüstri alanında çok kullanılan kurşun, metal alaşımlarına (bronz, lehim, matbaa dizgisi vb.), porselen, seramik, akümülatör, boya, boru imalatı gibi birçok alanda tercih edilmektedir. Yiyeceklerin muhafazasında, böcek ilaçlarının imalatında, pil ve mermilerin çekirdeklerinde de kurşun kullanılır (Dündar ve Aslan, 2005; Laçın, 2005; Zandstra ve De Kryger, 2007).

Kurşun düzeyi çevre kirliliğinde en önemli göstergelerden biridir (Kurtde ve diğerleri, 2009). Benzinde katkı maddesi ve motor yağlarında çok kullanılan organik kurşun bileşenlerinden tetrametil ve tetraetil motorlu taşıtların sık kullanıldığı bölgelerde bitki türlerinde kurşun kirliliğine sebebiyet verir (Laçın, 2005).

Oyun çağındaki çocuklarda, sokak ve evdeki tozlarla daha fazla temas etmesi, elleriyle ağızına çok dokunması bu metalin gastrointestinal sistemden (GIS) emilimine ve atılımının az olmasıyla birlikte çocuklarda kurşunun etkisi daha sık rastlanmasına ve buna bir de demir eksikliği anemisi eklenirse kurşunun vücuttan emilimi daha çok olacak ve etki daha da artacaktır. Ayrıca hamile annenin aldığı kurşun, bebekte sinir sistemi bozukluklarına ve gelişme geriliklerine sebep olmaktadır (Gürer ve Ercal, 2000).



Şekil 2. İnsanın kurşun alım kaynakları (Bakırcı, 2018)



Şekil 3. Kurşunun yetişkinler ve çocuklar üzerine etkileri (Bakırcı, 2018)

Yeryüzünde doğal olarak bulunan kurşun, canlı vücudunda hiçbir görevi olmamakla birlikte organizma için toksik etkiye sahiptir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından ikinci sınıf kanser içeren metal olarak yer almaktadır. Haftada tolere edilebilir kurşunun FAO/WHO uzman ekipler tarafından belirlenen miktarın 3 mg olarak açıklanmış olup canlı vücudunda yaklaşık 125-200 mg olduğu düşünülmektedir. Günde 1-2 mg kurşun vücut tarafından hiç emilmeden atılımı gerçekleşmektedir. Belirtilen bu rakamların üzerinde emiliminde ise karaciğer, bağırsak ve böbreklerde sağlık problemleri çıkmaya başlamaktadır (Çakır, 2009). Canlı vücudundan emilen kurşun dolaşım yoluyla karaciğer, dalak, böbrek, kas, kemik iliği ve sinir sistemi gibi çeşitli doku ve organlara geçerek birikmeye başlar ve kurşun fosfat halinde büyük bir kısmı kemiklerde birikerek geri dönüşü olmayan kemik rahatsızlıklarına sebep olur (Kahvecioğlu ve diğerleri, 2009).

Kurşun sinir sisteminde; periferik nöropati, ensefalopati, nörovegetatif sisteme, böbrek ve karaciğer ile bağışıklık, endokrin, kardiovasküler, reproduktif ve gastrointestinal sistemlerin üzerinde toksik etki oluşturmaktadır (Harcz ve diğerleri, 2007; Ünsal ve Tözün, 2007; Zandstra ve De Kryger, 2007; Kurnaz, 2008).

Kurşunun karsinogenik ve mutajenik etkisi de bulunmaktadır. Karsinogenik etki genellikle böbreklerde, solunum ve sindirim sisteminde ortaya çıkmaktadır (Jrup, 2003; Pagn-Rodrguez ve diğerleri, 2007; Kahvecioğlu ve diğerleri, 2009).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Materyal Toplanması ve Örneklerin Hazırlanması

Çalışmamızda; gereç olarak termik santral ve çok sayıda mermer ocaklarının bulunduğu Muğla ilinin başta Yatağan olmak üzere Milas, Kavaklıdere ve Menteşe ilçelerinde bulunan kovanlardan elde edilen ballar kullanıldı. Örneklerin alındığı ilçeler ve mahalleleri Tablo 13'te belirtilmiştir. Seçilen ilçelerden toplam 30 arıcının kovanlarından Eylül-Ekim 2020 tarihinde hasat ettikleri çam balından 200-250 g arasında olacak şekilde 30 adet bal örneği alındı. Her bir arıcıdan alınan bal örnekleri direkt olarak başka bir kap ile temas etmemiş olması açısından steril cam numune kaplarına aktararak örneklerdeki ağır metal birikimleri incelenmek üzere laboratuvara getirildi ve analiz edilinceye kadar +4°C sıcaklıkta buzdolabında muhafaza edildi.



Şekil 4. Muğla ili haritası

Tablo 13. Örneklerin alındığı ilçeler

ÖRNEKLERİN ALINDIĞI İLÇELER		NUMUNE ADEDİ
YATAĞAN	ÇAMLICA MAHALLESİ	3
YATAĞAN	BENCİK MAHALLESİ	1
YATAĞAN	KOZAĞAÇ MAHALLESİ	1
YATAĞAN	KÖKLÜK MAHALLESİ	1
YATAĞAN	ESKİHİSAR MAHALLESİ	1
YATAĞAN	CAZKIRLAR MAHALLESİ	1
YATAĞAN	YAYLAKÖY MAHALLESİ	1
YATAĞAN	TURGUTLAR MAHALLESİ	2
YATAĞAN	ZEYTİNKÖY MAHALLESİ	2
YATAĞAN	ŞEREF MAHALLESİ	1
YATAĞAN	KATRANCI MAHALLESİ	1
YATAĞAN	BAĞYAKA MAHALLESİ	2
YATAĞAN	DOĞANKÖY MAHALLESİ	1
YATAĞAN	ÇAKIRLAR MAHALLESİ	1
YATAĞAN	ÇUKURÖZ MAHALLESİ	2
YATAĞAN	ALAŞAR MAHALLESİ	2
MİLAS	KORUCUK MAHALLESİ	2
KAVAKLIDERE	SALKIM MAHALLESİ	3
MENTEŞE	KIRAN MAHALLESİ	1
MENTEŞE	ÇIRPI MAHALLESİ	1

3.1.1. Mikrodalga Yöntemi ile Örnek Çözünürleştirme

Mikrodalga yöntemiyle numunelerin önce elementel olarak çözündürme işlemi sağlandıktan sonra analitik olarak analizi gerçekleştirildi. Alev veya ısıtıcı tabla kullanılarak yapılan çözündürme işlemine göre mikrodalga yöntemi daha çabuk olması nedeniyle daha üstün sayılmaktadır. Genel olarak, çözündürülmesi güç olan örneklerin mikrodalga ile 5-15 dakika süresinde çözündürülebilmektedir. Mikrodalga yöntemi (Anastas ve Kirchhoff, 2002);

- Çabuk tepkime özelliği
- Steril tepkime özelliği (daha az safsızlık)
- Daha düşük çözücü sarfıyatı (0,5-5 ml)
- Daha düşük enerji sarfıyatı (maksimum 300 W) gibi özellikleri ile de uygun bir işlem olarak bilinmektedir.



Şekil 5. Mikrodalga fırın (İnci, 2015)

Mikrodalga enerjisinden, asitlerin hızlı bir şekilde ısıtılması ile biyolojik maddeleri parçalayabilmesinde faydalanılmaktadır. Çözündürme işlemi yapılan örneklerin çoğunda mikrodalga numune hazırlama tekniği kullanılmaktadır. Kaya, taş ve tortu gibi jeolojik örnekler, besin, kan, bitki ve hayvan dokuları gibi biyolojik materyaller, çevresel atıklar ve hatta metalik materyaller mikrodalga numune hazırlama tekniğiyle yapılmaktadır. Yüksek basınçta kullanılan parçalama bombası PTFE gibi kimyasal reaksiyona girmeyen maddelerden yapılmakta ve mikrodalga enerjisi ile içine konulan numunenin çok çabuk parçalanmasına sebep olmaktadır. Böylelikle hidroflorik asit (HF) gibi korozif asit buharlarının etkisi hafifletilmektedir. Alet mikrodalga enerjisini, kabı neredeyse hiç ısıtmadan doğrudan çözelti moleküllerine aktarmaktadır. Bu sebeple çözeltinin her yerinde çok hızlı bir şekilde kaynama oluşmaktadır (Kuşlu ve Çavuş, 2008).

Kapalı kap kullanımı ise artan basınç sonucunda mikrodalga çözündürmesinde daha yüksek sıcaklıkların oluşmasına etki etmektedir. Bu sebeple buharlaşma kayıpları önlenemediğinden reaktif tüketimi ve buna bağlı olarak reaktiften gelen kirlenmelerin bozucu etkileri de yüksek oranda hafiflemektedir (Skoog ve diğerleri, 1992).

Mikrodalga çözündürme kapları, mikrodalgalar için geçirgen malzemelerden yapılmakta ve bu malzemeler ısıya karşı ve çözündürmede kullanılan çeşitli asitlerin kimyasal etkilerine karşı sağlam olmaktadır. Çözündürmede yaygın olarak kullanılan birçok asit için, genellikle 300°C'lik erime noktasına sahip olan teflondan yararlanılmaktadır. Lakin; kaynama noktaları teflonun erime noktasının üstünde olan sülfürik asit (H₂SO₄) ve fosforik asit için

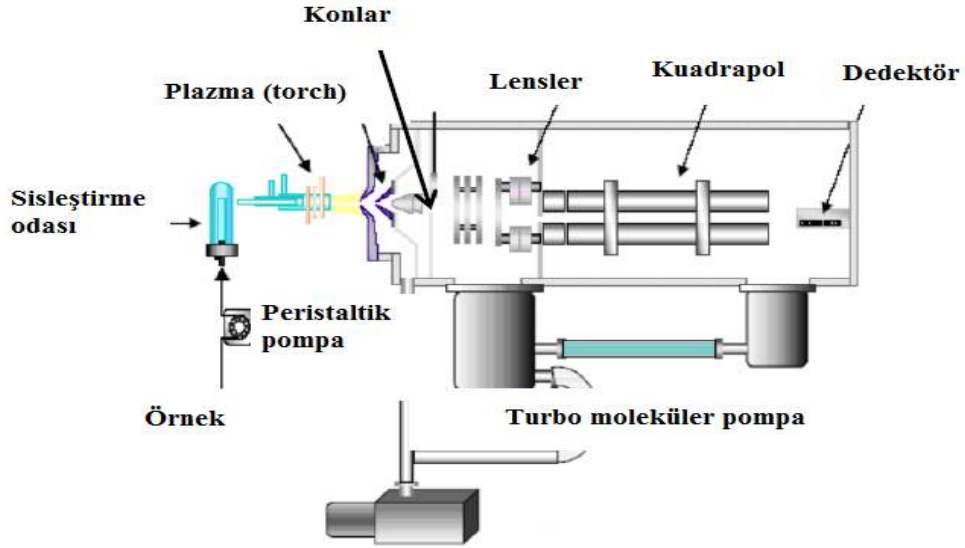
kimi zaman teflon yerine kuartz veya borosilikat cam kaplar tercih edilmektedir (Skoog ve diğeri, 1992).

3.1.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS tekniğı; bir veya birden fazla elementin kantitatif, yarı kantitatif veya kalitatif tayinlerinde kullanılmakta olup 1960'lı yıllarda geliştirilmiş ve günümüzde birçok element için doğruluğı, kesinliğı ve yüksek duyarlılığı sebebiyle kullanılan önemli tekniklerden biri haline gelmiştir (Bakırcı, 2018).

ICP-MS, atomik emisyon tekniğine dayanan plazma kaynaklı elementel analiz yapan bir teknik olarak tanımlanmaktadır. ICP-MS yöntemiyle diğeri izotoplara ait bir elementin izotop bileşimleri belirlenebilmektedir (Coplen ve diğeri, 2002; Bohlke ve diğeri, 2005). Düşük tespit limitleri ve dakikalar içinde gerçek multi-element tayini yapabilme kapasitesine sahip en güçlü analitik tekniklerden biri olarak ICP-MS tekniğı kabul görmektedir. ICP-MS tekniğı; örnek verimliliğinin fazla olması ve spektral gürültünün az olması gibi avantajlara da sahip olması sebebiyle seçilmektedir (Mokgalaka ve Gardea-Torresday, 2010).

ICP-MS analizi genel olarak içme suyu ve atık su analizleri ile gıda, jeolojik, jeokimya, petrokimya, hidrojeoloji alanlarında kullanılmaktadır. Analitik bir cihaz olarak ICP-MS; indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS) olmak üzere iki üniteden meydana gelmektedir. Numunedeki elementler ICP'de iyonlaştırıldıktan sonra MS'e gönderilmekte ve kütle/yük (m/Z_e) oranlarına göre ayrılıp ölçümü yapılmaktadır. Şekil 6'da indüktif eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi kombinasyonu tasarımı çizim olarak sunulmuştur (Bakırcı, 2018).



Şekil 6. ICP-MS şematik görünümü (Bakırcı, 2018)

Bir ICP-MS’de esas olarak şu bölümler bulunmaktadır (Bakırcı, 2018):

- Örnek gönderici sistem
- ICP
- Aktarıcı koniler (interface cones)
- İyon lens sistemi
- Kütle seçici (mass filter)
- Dedektör (electron multiplier tube)
- Vakum sistemidir.

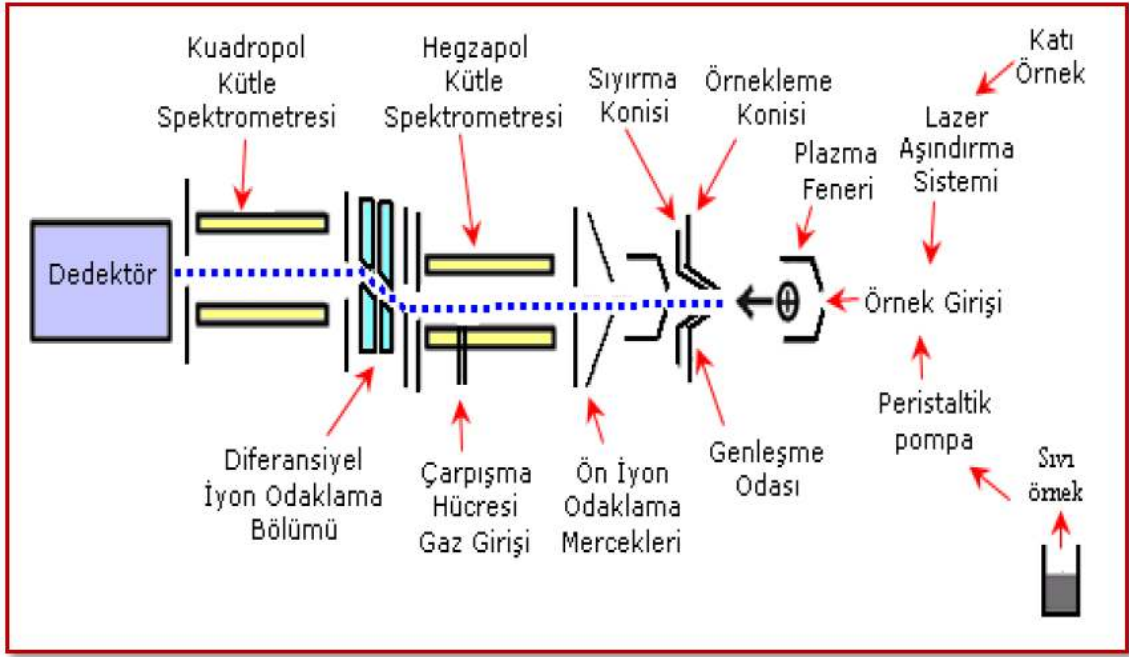
Cihazdaki ICP bölümde, kuvarstan yapılmış standart bir hamlaç bulunmaktadır. İndükleme işlemi, hamlacın içinden geçen, yüksek saflıktaki argon gazı, hamlacı çevreleyen dört sarımlık bakır bir bobin tarafından üretilen radyo frekansı ile elektromanyetik olarak sağlanmaktadır. Bu indüklemeye argon gazı plazması elde edilmektedir. Ölçümü yapılacak örnek, sıvıya ya da katı aerosol biçimindeki hamlaç içine püskürtülmektedir. Plazma, önemli ölçüde katyon ve elektron içeren, elektriksel iletkenliği olan bir gaz karışımı olarak adlandırılmaktadır. Plazmanın net yükü, yüklü tanecikler birbirini dengelediğinden dolayı sıfır çıkmaktadır. Atomik emisyon spektroskopisinde kullanılan plazma kaynakları (Bakırcı, 2018):

1. İndüktif Eşli Plazma
2. Mikrodalga Uyarımlı Plazma
3. Doğru Akımlı Plazma'dır.

En fazla kullanılan plazmalar, indüktif eşli ve doğru akımlı plazmalardır (Dean, 2005). İndüktif eşleşmiş plazma; toplam olarak dakikada 11-17 L'lik argon akışı sağlayan, eş merkezli üç kuvars borudan meydana gelmektedir. Bu borulardan Argonun iyonlaşması bir Tesla bobini ile başlatılmaktadır. Oluşan iyonlar ve serbest kalan elektronlar değişken olarak uygulanan indüksiyon sarmalının ürettiği manyetik alan ile etkileşimi sağlanmaktadır. Plazma, oluşan Ar^+ iyonları elektriksel alanda dairesel hareket yaptıklarından topladığı enerji ile hızlanıp sıcaklığı yükseltirken aynı zamanda diğer Ar atomlarına çarpıp onları da iyonlaştırarak oluşturlar. Çok sayıda elementin mikro ve nano düzeylerinin analizine olanak sağlaması için plazma sıcaklığının 10000 K (Kelvin)'e kadar ulaşabilmesi gerekmektedir (Bakırcı, 2018).

Yüksek sıcaklıkta bulunan örneğin, içeriğinde varsa önce sıvı bileşen buharlaşmakta, katı parçacıklar eritilerek örnek elementler bileşenlerine ayrılarak atomize yapılmaktadır. Atomize işleminden sonra elementler atomların dış yörüngelerinden bir ya da iki elektron kaybederek iyonize olmaktadır. Hamlaçtan sonraki bölüm, örnekleyici ve sıyırıcı koni bileşenlerinden oluşmaktadır. Diğer kalan bölümlerin merkezinden örnek geçişini sağlayan 1 mm çaplı bir delik mevcuttur. Sıyırıcı; ölçüm sırasında, gerekli miktarda örneği ölçüm odasına alan, kalan bölümü vakumla ortamdan uzaklaştırır. Ölçüm odasında iyon mercekle ve dedektör mevcuttur. Bu iki bölüm arasında ise, dört kutuplu (kuadropol) kütle saptırıcı yer almaktadır. Ölçüm odasına giren örnekler vakum altında dedektöre doğru çekilmektedir. İyon mercekle, üretilen iyonize elementleri kütle saptırıcısı merkezine yönlendirme görevini üstlenmektedir. Yatay konumlu dört adet çubuktan oluşan kütle saptırıcısı, birbirine paralel olarak yerleştirilmiştir. Merkez hattı boyunca dedektöre yönelmesini sağlamayan, çubuklara uygulanan gerilim iyonize elementin kütle ayırıcısıdır (Anbar, 2006).

Miktar tayini analizi, iyon sayımının bir iç standart için iyon sayımına oranı ile derişim yoğunluk arasında çizilen bir kalibrasyon eğrisi aracılığıyla yapılmaktadır. Kuadropol kütle spektrometresinden alınan spektrumlar nitel ve nicel analizlerinde yararlanılmaktadır. Şekil 7'de ICP-MS sistem bileşenleri gösterilmiştir (Bakkal, 2014).



Şekil 7. ICP-MS sistem bileşenleri (Bakkal, 2014)

ICP-MS ile analizi yapılabilen elementler; Al, Au, Ag, As, B, Be, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Cu, Cr, Co, Cs, Ce, Dy, Eu, Er, Fe, Ga, Ge, Gd, Hg, Hf, Ho, Ir, I, In, K, La, Li, Lu, Mn, Mo, Mg, Ni, Na, Nb, Nd, Os, Pd, Pt, Pr, P, Pb, Rb, Ru, Rh, Re, Se, Sb, Sn, Sc, Sr, Sm, Ta, Ti, Tl, Te, Tb, Tm, Th, U, V, Y, Yb, Zn, Zr, W olarak sıralanabilmektedir (Bakkal, 2014).

3.2. Yöntem

3.2.1. Örneklerin Çözünürleştirilmesi

Bal örneklerinin çözünürleştirme işlemleri Berghof MSW-4 mdiğerleria mikrodalga fırın ile yapılmıştır. Her bir bal örneğinden yaklaşık 400 mg analizi yapılmak için alınmıştır. Üzerine 5 ml %65'lik HNO_3 (nitrik asit) eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dakika bekletildikten sonra dap'lar çalkalanmış ve kapatılmıştır.

Sırasıyla aşağıdaki yakma prosedürü uygulanmıştır (Anastas ve Kirchhoff, 2002):

1. 90°C 'ye 4 dakikada çıkartıldı.
2. 90°C 'de 2 dakika bekletildi.
3. 180°C 'ye 6 dakikada çıkartıldı.

4. 180°C’de 10 dakika bekletildi.
5. 50°C’ye soğutmaya alındı.

Tablo 14. Mikrodalga fırının çalışma adımları

Adım	1	2	3
T (°C)(sıcaklık)	90°C	180°C	50°C
P (bar)(basınç)	50	50	0
Power (%)(güç)	50	50	0
Ta (min.)*	4	6	0
Time (min.)(zaman)	2	10	0

*: her 1 dakikadaki sıcaklık artışı

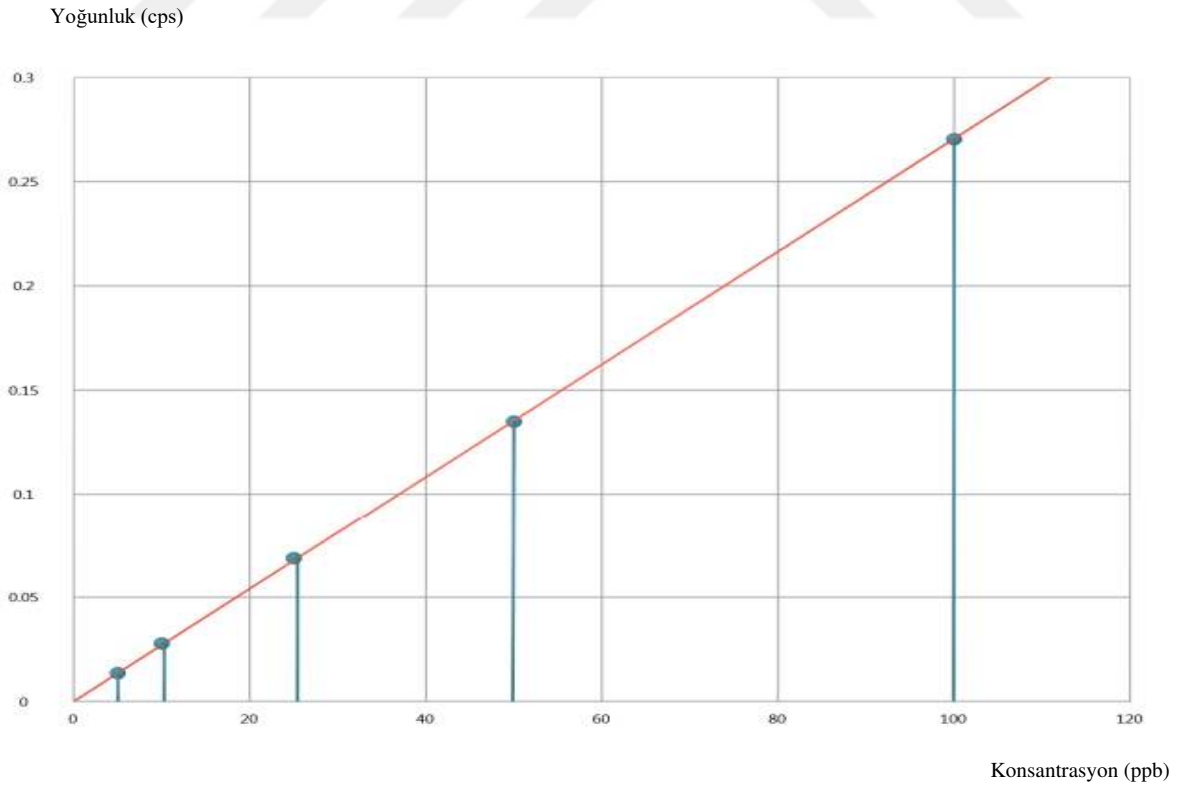
3.2.2. ICP-MS Cihazının Kullanımı

ICP-MS için çalışma koşulları tablo 15’de belirtilmiştir. Numunelerin her birinden yaklaşık 400 mg alınıp üzerine gerekli olan asitler ilave edilerek yakıldıktan sonra son hacimleri 10 ml olacak şekilde ultra saf su ile tamamlanmıştır.

Son hacimleri 10 ml olan numunelerden 0,5 ml alınarak tekrardan ultra saf su ile son hacimleri 10 ml olacak şekilde tamamlanmıştır. Çözeltiler hazırlandıktan sonra, çözündürülmüş bal numunelerinin ağır metal içeriklerini okumadan önce cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. Elementler için çizilen kalibrasyon grafikleri, hazırlanmış olan standartların doğruluğunun göstergesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen bal numunelerinin ağır metal içerikleri, Perkin Elmer mdğerleria NexION 350X model indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile saptanıp okuma işlemi yapılmıştır (Bengü ve Kutlu, 2020).

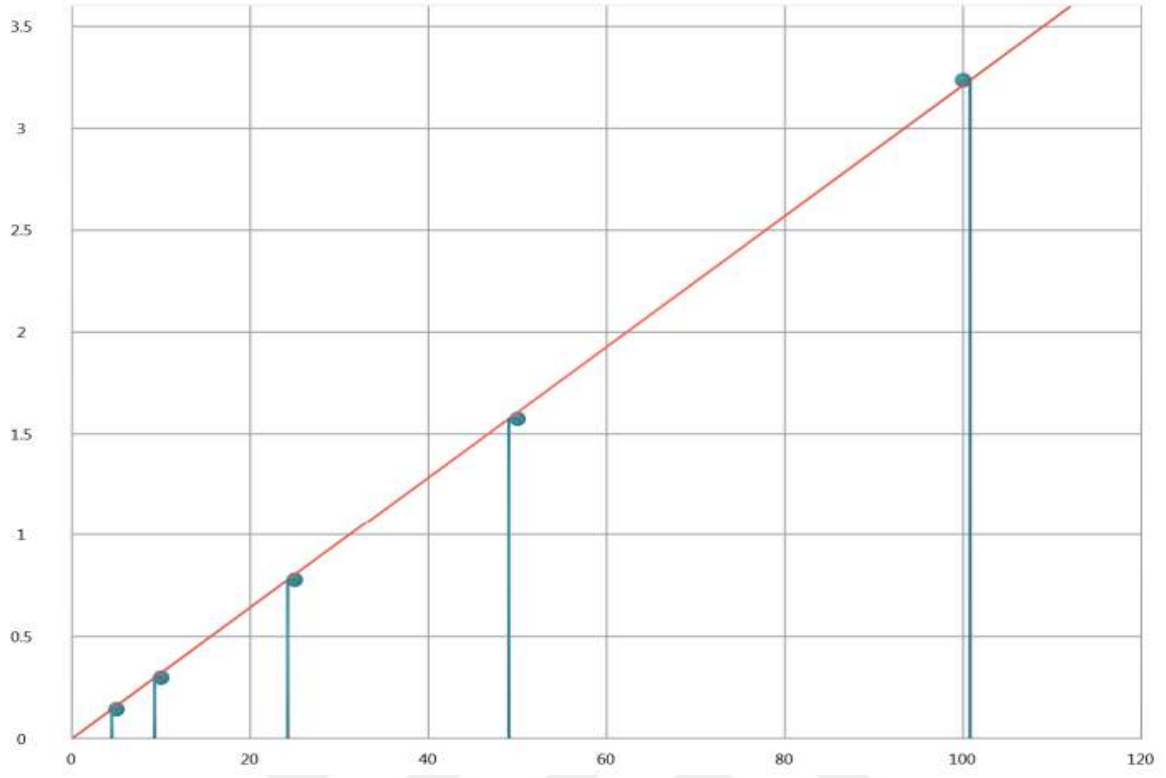
Tablo 15. ICP-MS enstrümantal çalışma koşulları

Bileşen/Parametre	Tip/Değer/Mod
Nebulizatör	Mainhard (Eş merkezli)
Püskürtme Odası	Cam Siklonik
Üçlü Koni Arayüz Materyali	Nikel
Plazma Gaz Akışı	18.0 L/dk
Yardımcı Gaz Akışı	1.2 L/dk
Nebulizatör Gaz Akışı	0.74 L/dk
Örnek Alım Oranı	1 mL/dk
RF Gücü	1500 W
Örnek Başına Tekrarlar	3
Kullanma usulü/Çalışma Şekli	STD/KED Mod Çarpışma (He gazı kullanarak)



Şekil 8. Al için kalibrasyon grafiği

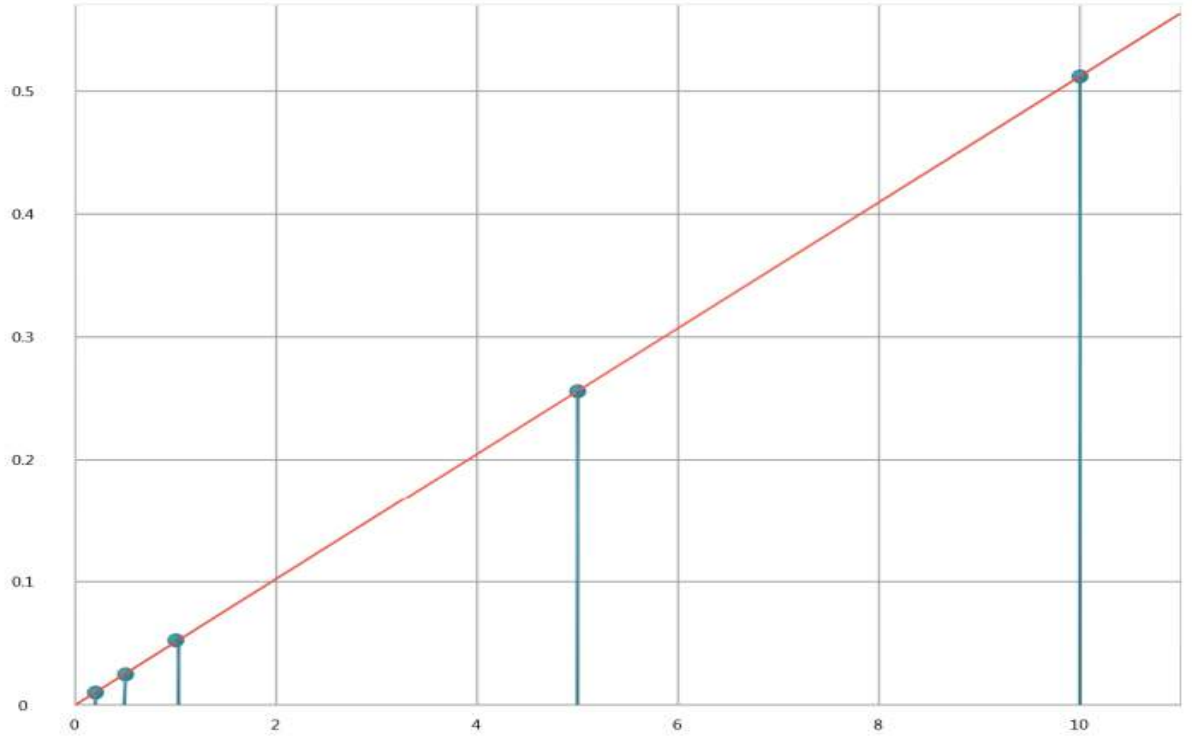
Yoğunluk (cps)



Şekil 9. Fe için kalibrasyon grafiği

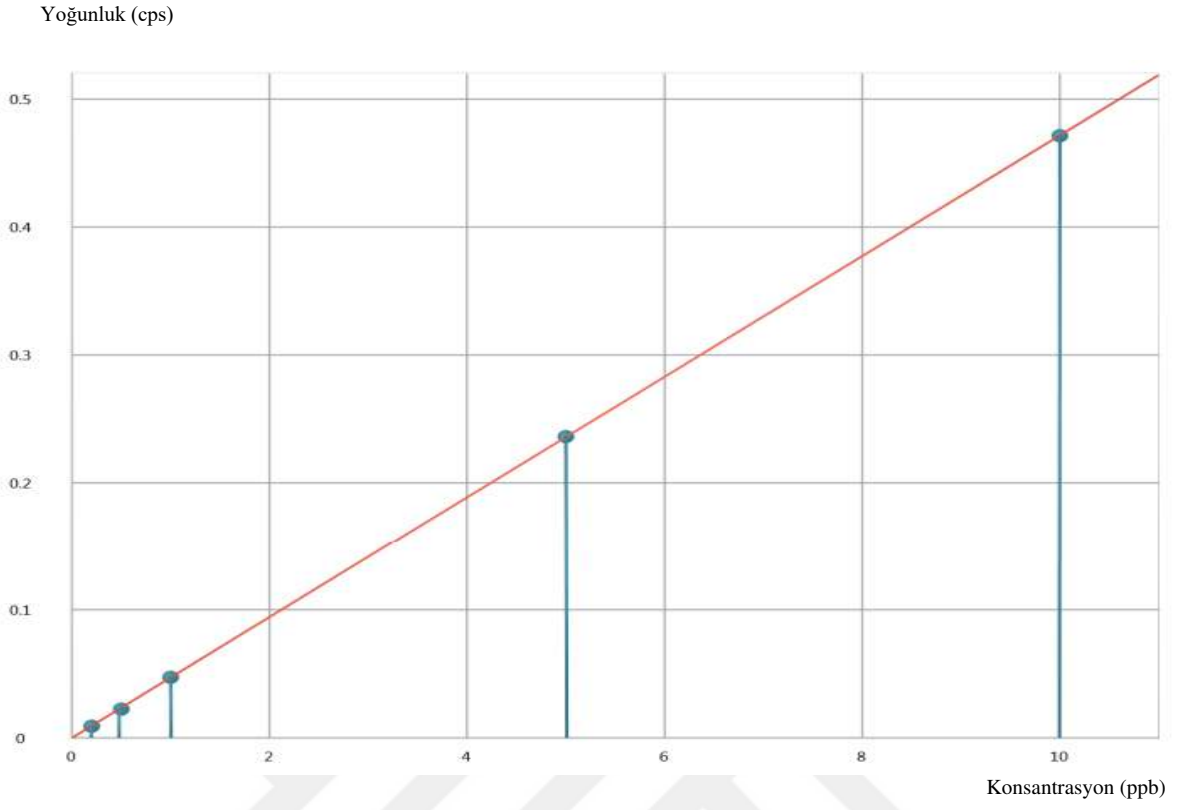
Konsantrasyon (ppb)

Yoğunluk (cps)

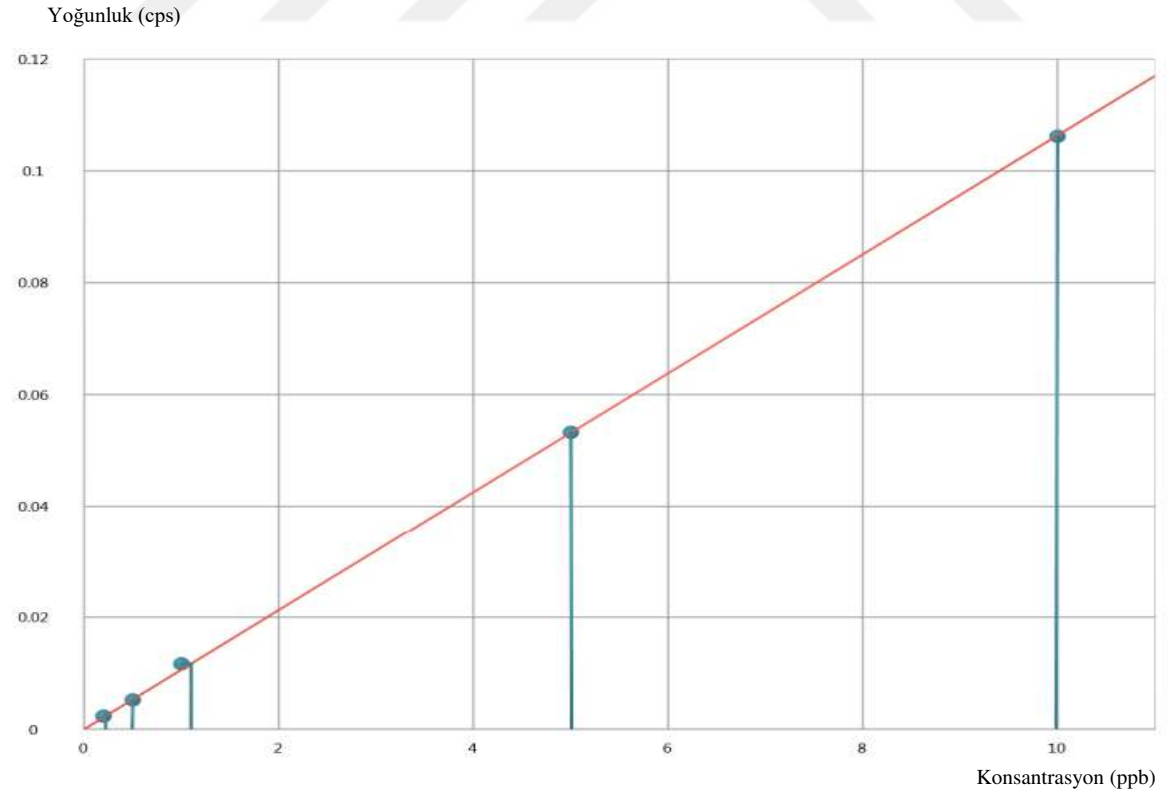


Konsantrasyon (ppb)

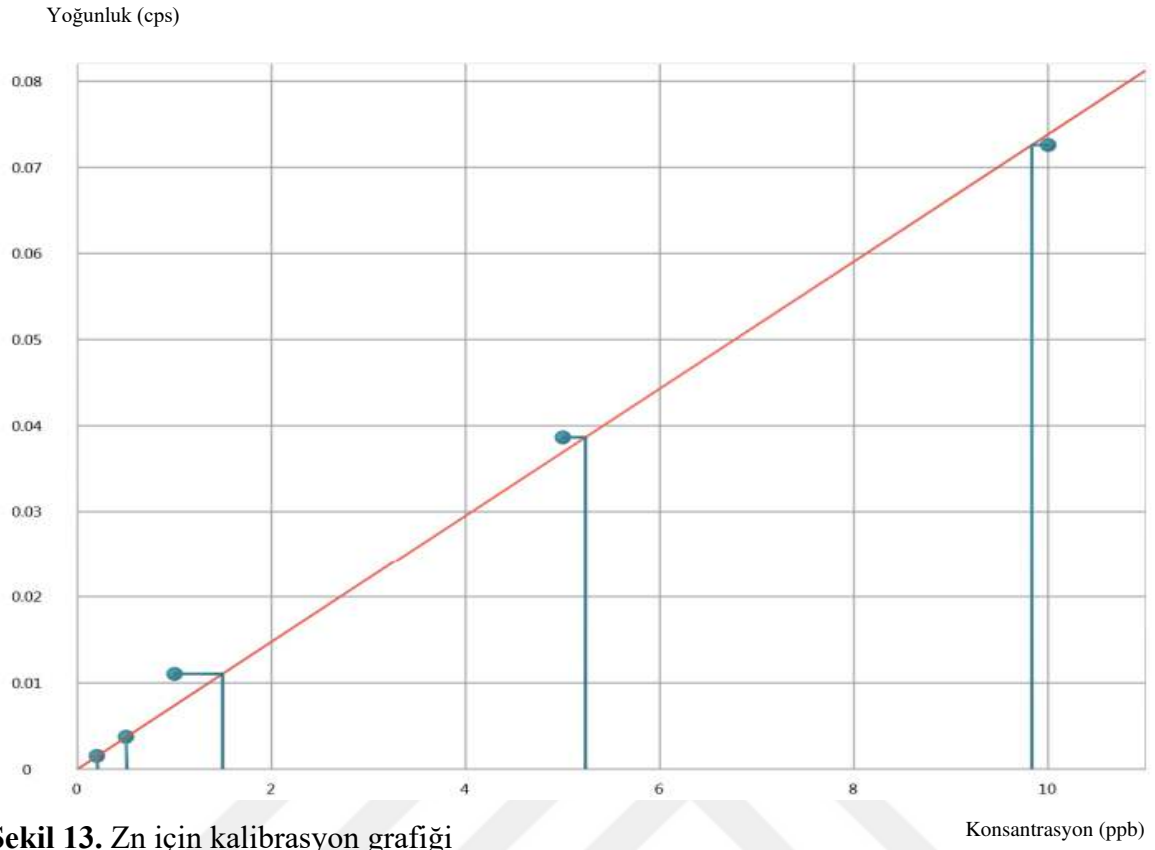
Şekil 10. Mn için kalibrasyon grafiği



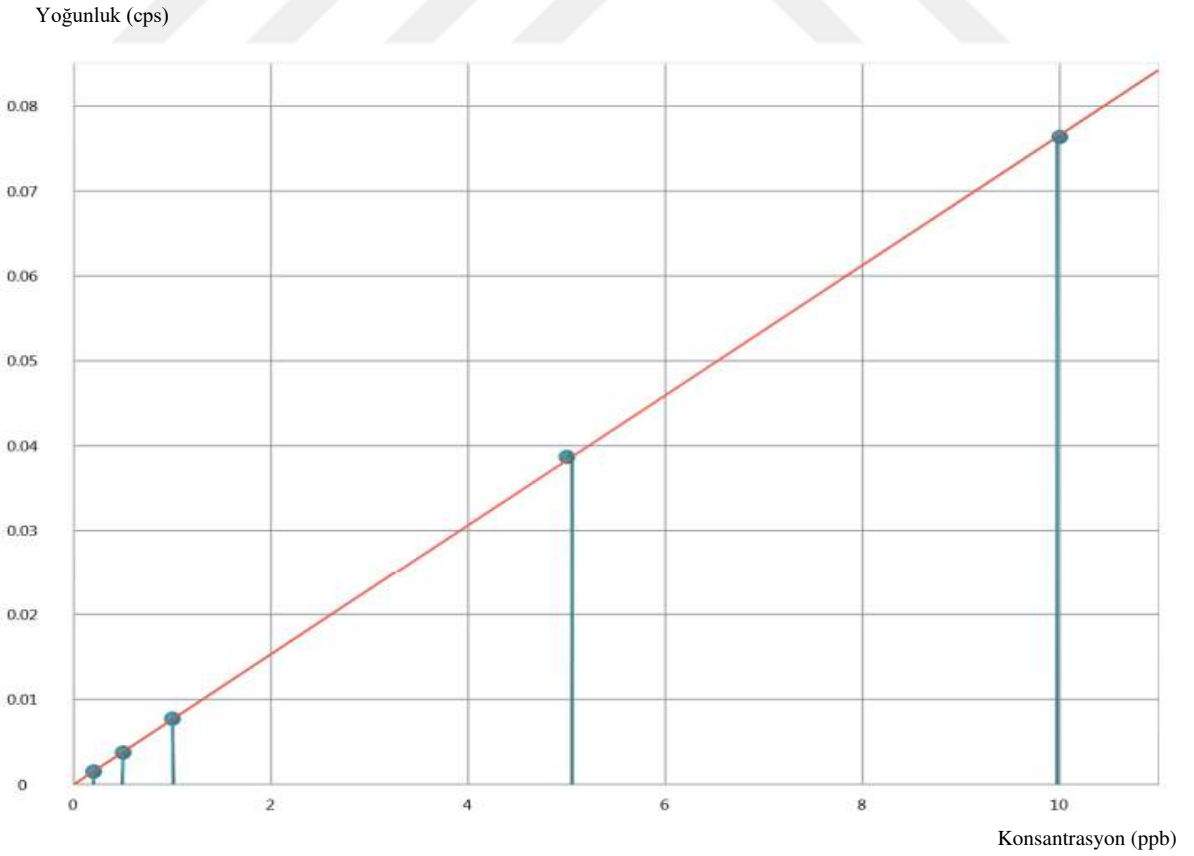
Şekil 11. Co için kalibrasyon grafiği



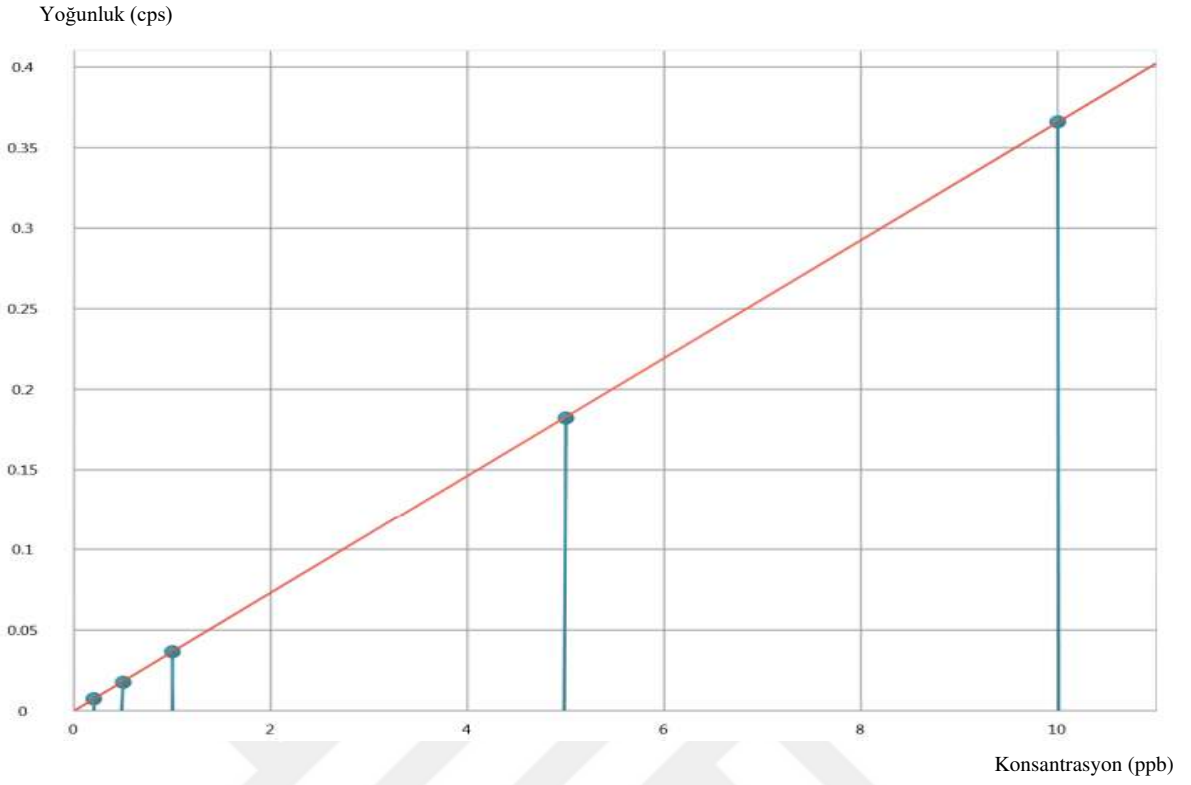
Şekil 12. Ni için kalibrasyon grafiği



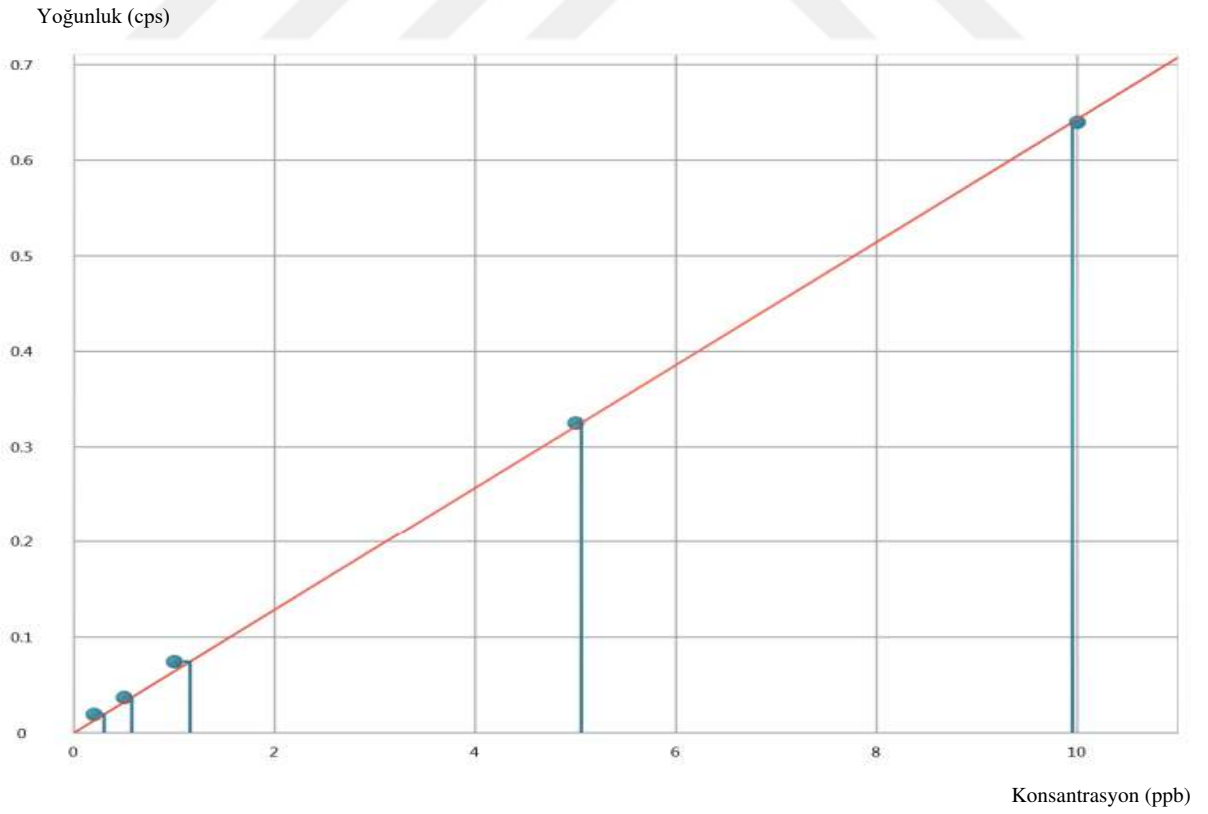
Şekil 13. Zn için kalibrasyon grafiği



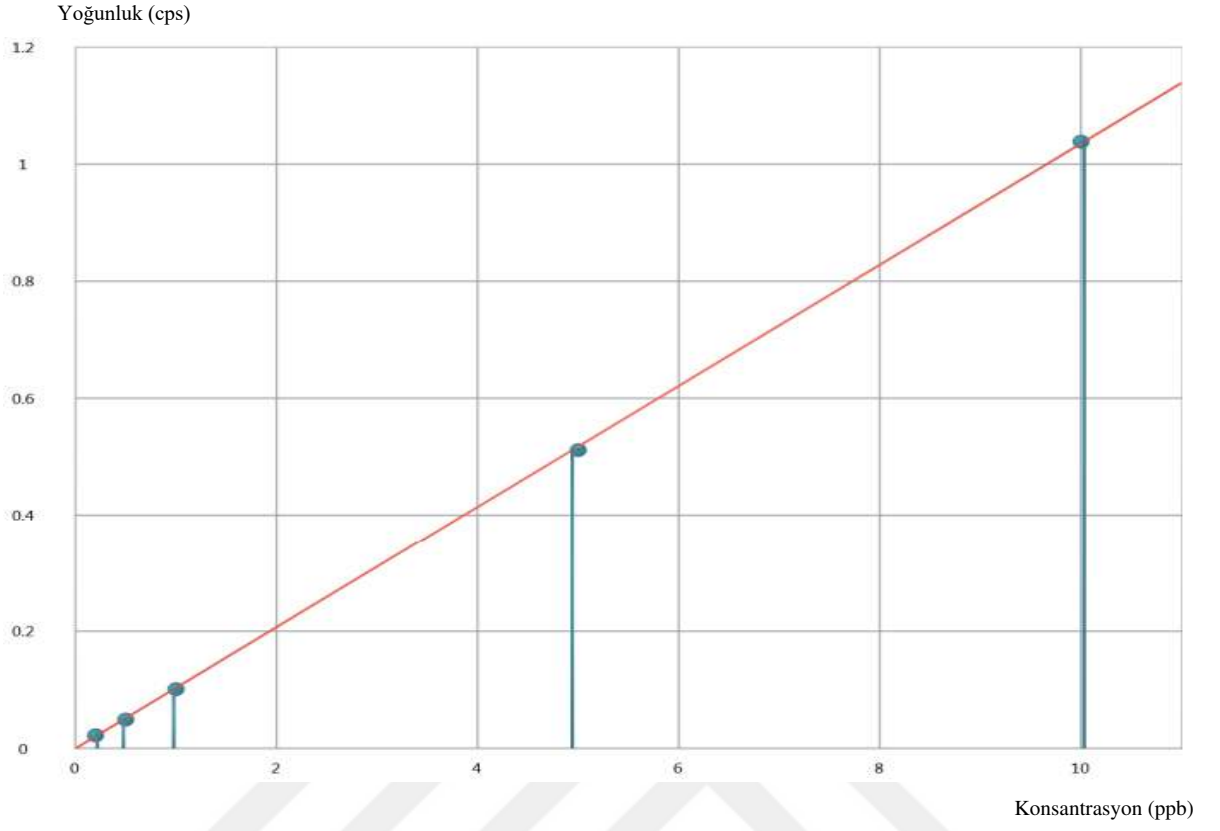
Şekil 14. Cd için kalibrasyon grafiği



Şekil 15. Cr için kalibrasyon grafiği



Şekil 16. Cu için kalibrasyon grafiği



Şekil 17. Pb için kalibrasyon grafiği

4. BULGULAR

Tablo 16. Çalışma yapılan ballardaki Al, Fe, Mn, Co, Ni düzeyleri (µg/kg)

BAL	Al 27		Fe-1 56		Mn 55		Co 59		Ni 60	
	ppb	Sapma %	ppb	Sapma %	ppb	Sapma %	ppb	Sapma %	ppb	Sapma %
Standart 1	5,000	1,6	5,000	1,8	0,200	3,9	0,200	5,6	0,200	2,7
Standart 2	10,110	2,0	10,072	0,6	0,499	1,5	0,499	1,6	0,492	3,1
Standart 3	25,092	0,5	25,201	0,9	1,011	0,6	1,010	0,8	1,020	1,1
Standart 4	49,535	0,7	50,231	0,5	4,996	3,4	5,002	2,6	4,981	2,2
Standart 5	102,285	0,6	100,782	0,7	9,999	1,8	9,996	1,9	9,986	2,4
Numune 1	28296,115	0,3	7112,778	4,3	622,142	2,4	-74,763	0,3	147,964	3,7
Numune 2	32035,076	0,8	9538,087	0,8	676,704	0,3	-54,634	0,9	419,449	1,8
Numune 3	30327,774	2,0	8028,053	1,4	906,481	1,8	-68,714	0,4	449,981	3,5
Numune 4	23056,876	0,6	5535,708	1,5	763,014	1,0	-71,698	0,5	145,303	1,8
Numune 5	26113,861	1,8	8131,183	2,1	928,314	1,6	-74,538	0,6	162,909	0,6
Numune 6	22858,015	1,8	688,127	0,4	720,617	1,3	-71,216	0,3	526,808	2,4
Numune 7	29022,063	1,0	8776,916	1,6	694,164	2,4	-62,828	0,5	263,241	2,7
Numune 8	21796,183	0,9	8410,351	1,7	604,784	1,4	-75,333	0,4	95,674	1,0
Numune 9	30283,833	2,0	11052,065*	1,5	721,137	1,6	-75,247	0,2	139,041	3,4
Numune 10	25165,870	2,1	3314,138	1,0	604,277	1,3	-72,683	0,6	133,019	0,4
Numune 11	24434,926	2,2	7507,941	2,5	514,000	1,6	-67,527	1,2	129,611	3,1
Numune 12	21503,658	4,6	7263,393	0,6	630,030	0,6	-71,873	0,8	154,768	2,4
Numune 13	19538,349	3,9	5567,232	2,2	577,633	0,7	-71,575	0,2	143,200	2,7
Numune 14	20842,447	0,7	5254,748	1,4	823,240	0,8	-67,016	0,8	323,213	1,1
Numune 15	18867,080*	2,9	4439,077	1,1	736,096	1,0	-73,471	0,8	177,108	1,6
Numune 16	19518,604	1,2	9356,674	1,5	533,145	1,7	-76,406	0,3	47,434	5,5
Numune 17	20717,143	2,5	3942,197	1,2	430,327	0,3	-73,641	0,6	56,285	4,8
Numune 18	24327,623	0,5	10622,276	1,7	813,670	2,5	-68,615	0,5	285,635	3,5
Numune 19	30523,384	2,8	3573,814	1,5	464,228	1,7	-62,727	0,2	207,750	1,7
Numune 20	20474,485	1,2	3388,889	1,6	431,977	1,1	-71,736	0,5	155,409	0,8
Numune 21	19828,419	1,1	2983,974	0,3	453,153	0,9	-76,899	0,4	192,183	2,1
Numune 22	22795,654	0,4	4722,290	2,3	546,480	1,4	-69,982	0,8	2659,835*	0,4
Numune 23	32397,681	2,4	4176,777	2,4	632,162	1,8	-66,799	0,6	319,084	2,0
Numune 24	29437,201	1,1	4239,643	1,0	591,199	1,7	-72,385	0,3	313,477	2,5
Numune 25	27541,924	0,6	7316,707	0,9	679,734	2,1	-71,840	0,4	163,080	3,1
Numune 26	33432,633	0,7	4907,112	1,6	565,700	0,7	-60,978	1,5	628,863	1,8
Numune 27	25735,417	2,7	3170,351	0,9	583,145	1,1	-78,166	0,2	351,803	3,8
Numune 28	78322,270*	0,7	7991,921	2,6	1272,820*	0,9	-62,018	0,5	185,942	3,0
Numune 29	44652,800	2,5	4329,963	4,1	565,556	2,1	-73,047	0,2	50,826	2,5
Numune 30	27616,689	2,1	2360,064*	2,9	110,227*	1,8	-77,643	2,2	30,033*	7,5
Ortalama	27715,468	1,7	5923,415	1,7	639,872	1,4	-70,533	0,6	301,964	2,6

*: en yüksek ve en düşük değerler koyu olarak gösterilmiştir

Tablo 17. Çalışma yapılan ballardaki Zn, Cd, Cr, Cu, Pb düzeyleri (µg/kg)

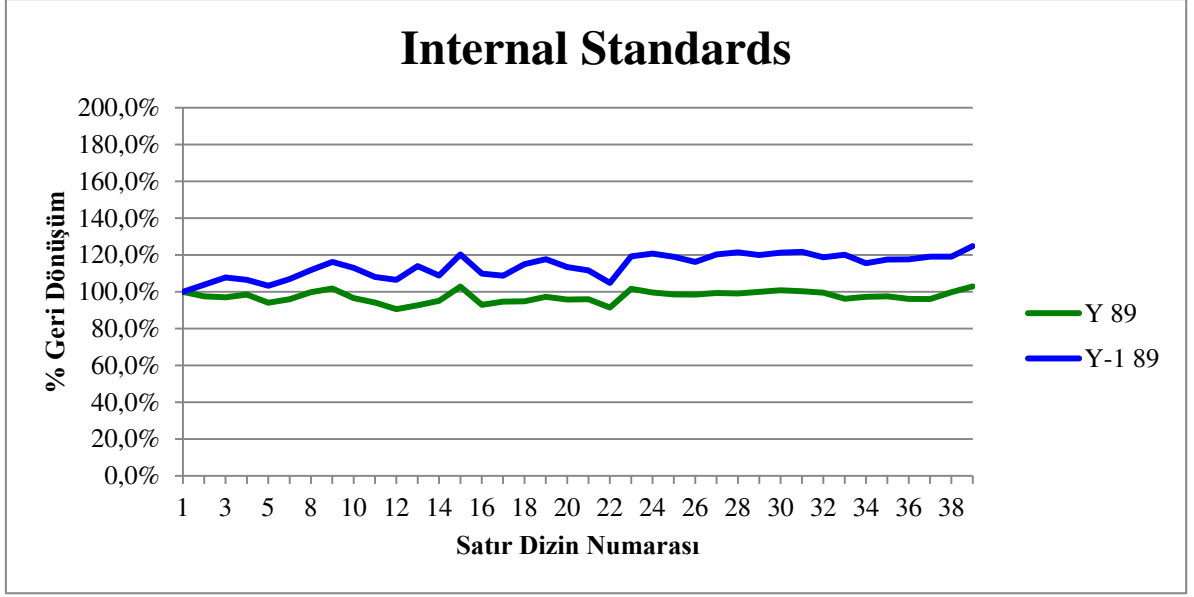
BAL	Zn 66		Cd 111		Cr-1 52		Cu-1 63		Pb-1 208	
	ppb	Sapma %	ppb	Sapma %	ppb	Sapma %	ppb	Sapma %	ppb	Sapma %
Standart 1	0,200	2,7	0,200	3,2	0,200	2,4	0,200	1,7	0,2	0,9
Standart 2	0,497	5,6	0,499	1,5	0,496	1,6	0,480	0,5	0,491	0,1
Standart 3	1,133	7,6	1,006	0,4	1,006	1,3	0,992	1,3	1,001	2,7
Standart 4	4,883	1,6	5,001	2,8	5,000	1	4,963	1,0	5,003	1,4
Standart 5	9,824	2,6	9,973	0,9	10,009	1,8	9,950	0,2	10,032	1,6
Numune 1	1146,372	3,4	-16,337	1,7	31,878	3,2	972,845	1,5	80,772	3,0
Numune 2	519,230	1,7	-15,853	4,9	60,928	2,9	1056,480	2,9	485,755	1,3
Numune 3	942,311	2,6	-19,719	3,7	44,416	3,2	1453,715	0,3	358,065	1,3
Numune 4	430,105	0,5	-17,578	2,7	25,116	10,5	943,843	2,8	181,198	2,7
Numune 5	529,840	0,5	-6,017	18,0	300,175*	0,9	1372,279	0,6	101,663	6,9
Numune 6	847,996	2,0	-9,563	6,6	35,757	14,7	1020,551	1,4	176,081	3,0
Numune 7	812,304	3,1	-22,094	7,0	60,084	5,4	1183,530	2,1	548,076	0,7
Numune 8	1155,749	1,8	-20,050	1,8	22,137	7,1	2344,091	0,5	268,529	1,9
Numune 9	1146,960	0,9	-19,008	4,7	35,136	9,3	2386,585*	1,2	354,682	3,5
Numune 10	324,977	1,9	-15,338	1,6	42,945	12,7	1619,293	0,5	495,753	0,4
Numune 11	531,504	1,2	-15,687	2,4	33,831	7,8	1159,976	2,4	192,442	3,0
Numune 12	5406,036*	0,6	-20,684	3,8	29,155	12,9	1656,833	2,0	323,457	1,1
Numune 13	5185,843	1,9	-21,256	1,7	29,202	4,1	957,451	2,2	249,375	0,9
Numune 14	460,414	3,3	-16,918	5,9	28,587	16,7	1068,368	0,7	211,388	2,6
Numune 15	1752,895	1,1	-19,351	0,3	38,842	2,7	1339,874	0,8	45,295*	6,2
Numune 16	764,786	0,6	-15,453	1,6	14,315	11,5	2050,045	1,3	533,130	2,0
Numune 17	466,878	2,6	-20,297	2,8	35,327	9,8	1206,685	2,1	234,390	3,8
Numune 18	560,431	6,0	-14,244	8,8	39,263	1,9	1168,387	1,1	644,978	1,5
Numune 19	289,312*	2,9	-18,788	3,2	14,092	14,0	1084,558	1,3	281,818	1,0
Numune 20	459,655	1,6	-22,441	4,9	12,297*	11,3	882,364	0,9	130,386	0,3
Numune 21	296,448	0,5	-22,359	3,0	35,657	5,7	1520,068	1,5	240,533	1,3
Numune 22	624,252	3,5	-21,601	3,9	42,721	6,5	1817,487	1,9	344,421	3,0
Numune 23	964,902	2,7	-17,827	2,8	23,190	1,8	897,951	1,0	726,752*	0,8
Numune 24	1178,405	1,9	-20,157	3,8	76,870	1,8	1494,159	1,4	55,492	4,3
Numune 25	1202,552	3,5	-19,259	3,9	70,377	11,4	1111,821	1,4	274,002	2,3
Numune 26	1886,380	7,3	-16,137	4,3	24,644	3,9	1319,187	1,1	340,490	0,9
Numune 27	846,187	1,3	-17,102	5,6	44,486	2,7	799,608	1,1	200,898	0,8
Numune 28	777,998	1,5	-14,529	6,5	126,313	3,2	1358,730	0,7	61,752	5,6
Numune 29	622,765	2,1	-22,850	0,4	19,523	9,3	1804,013	1,4	375,913	1,4
Numune 30	692,967	2,0	-25,899	1,1	17,701	9,2	467,260*	1,1	154,427	1,2
Ortalama	1094,215	2,2	-18,146	4,1	47,165	7,3	1317,268	1,4	289,064	2,3

*: en yüksek ve en düşük değerler koyu olarak gösterilmiştir

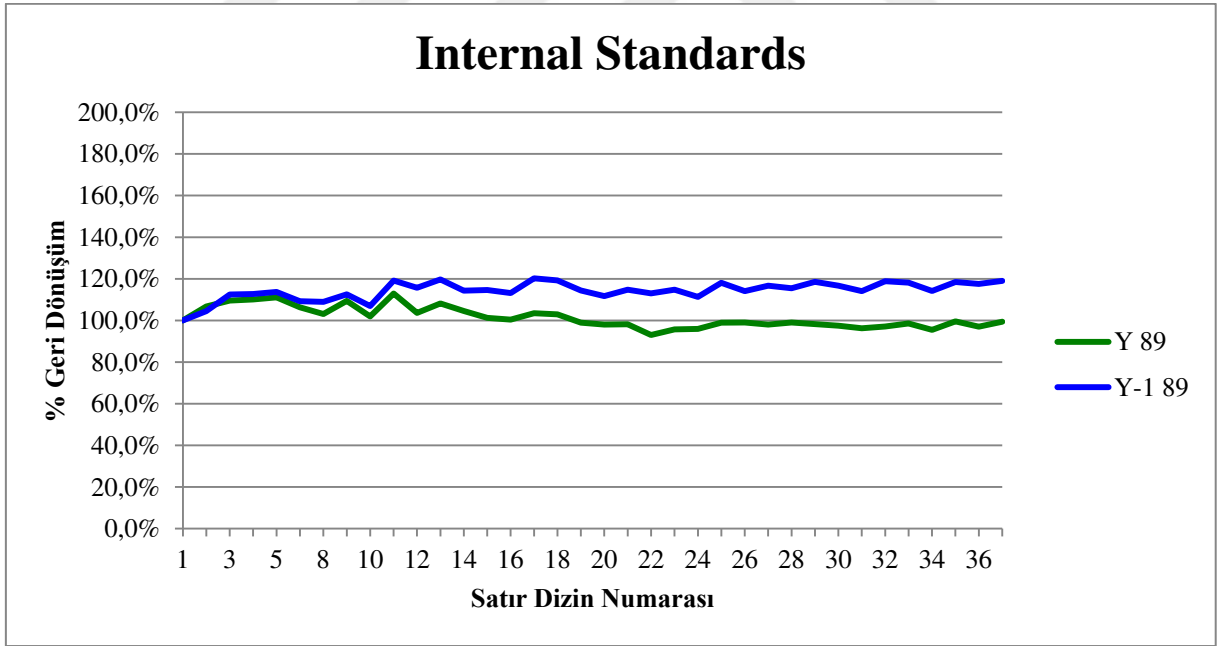
Çalışmamızda, Muğla ilinin Yatağan ilçesinden ve adı geçen komşu ilçelerden 30 adet arıcıdan sağımla sonrasında toplanan bal örnekleri alınıp mikrodalga fırında çözünürleştirildikten sonra, ICP-MS ile ağır metal değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 16 ve Tablo 17’de sunulmuştur.

Yukarıda verilen sonuçlara göre incelenen 30 adet bal örneklerinde kobalt ve kadmiyuma rastlanılmamıştır. Alüminyumun en yüksek değeri 28. numunede 78322,270 µg/kg ve en düşük değeri 15. numunede 18867,080 µg/kg; demirin en yüksek değeri 9. numunede 11052,065 µg/kg ve en düşük değeri 30. numunede 2360,064 µg/kg; manganın en yüksek değeri 28. numunede 1272,820 µg/kg ve en düşük değeri 30. numunede 110,227 µg/kg; nikelin en yüksek değeri 22. numunede 2659,835 µg/kg ve en düşük değeri 30. numunede 30,033 µg/kg; çinkonun en yüksek değeri 12. numunede 5406,036 µg/kg ve en düşük değeri 19. numunede 289,312 µg/kg; kromun en yüksek değeri 5. numunede 300,175 µg/kg ve en düşük değeri 20. numunede 12,297 µg/kg; bakırın en yüksek değeri 9. numunede 2386,585 µg/kg ve en düşük değeri 30. numunede 467,260 µg/kg; kurşunun en yüksek değeri 23. numunede 726,752 µg/kg ve en düşük değeri 15. numunede 45,295 µg/kg olarak ölçülmüştür (Tablo 16 ve 17).

Muğla ilinde belirtilen ilçelerden alınan bal örneklerindeki ortalama ağır metal değerleri; Alüminyum 27715,468 µg/kg, demir 5923,415 µg/kg, mangan 639,872 µg/kg, nikel 301,964 µg/kg, çinko 1094,215 µg/kg, krom 47,165 µg/kg, bakır 1317,268 µg/kg ve kurşun 289,064 µg/kg olarak saptanmıştır (Tablo 16 ve 17).



Şekil 18. Al ve Fe için internal standart eğrileri



Şekil 19. Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Cr, Cu ve Pb için internal standart eğrileri

5. TARTIŞMA

Teknolojimizin gelişmesi ile birlikte olarak Dünya’da sanayi faaliyetlerinde artma gözlenmekte ve çevrenin kirlilik oranının artmasıyla birlikte ekosistem zarar görmektedir. Bu zararlı etkiler canlıların tüketmiş olduğu gıda maddelerini de etkilemekte ve doğayı en çok kirlüten ağır metaller sanayileşmeyle artmakta ve tüketilen besin maddelerinde birikmeye başlamaktadır. Birçok gıda maddesiyle ve hava yoluyla canlı vücuduna alınan ağır metaller fazla miktarlarda maruz kalındığı zaman birçok değişik hastalığa yol açtığı gibi canlının ölümüne de sebep olmaktadır. Bu sebeple canlılar tarafından tüketilen gıda maddeleri hakkında yapılan ağır metal araştırmaları insanlık için çok önemlidir. İnsanlar için besleyici ve sürekli tüketilen bir arı ürünü olan bal da üretildiği yerler açısından ağır metale maruz kalma konusunda savunmasız bir gıda maddesi olmaktadır. Tırağın yoğun ve sanayileşmenin olduğu bölgelerde üretimim yapılan ballarda ağır metal oranlarının fazla olduğu bilinmektedir (Demirezen ve Aksoy, 2005). Arı ürünlerinden insanlar tarafından en çok bal tercih edilmekte olup bal üzerine ölkemizde birçok ilde ve başka ölkeler de değişik araştırmalar mevcuttur (Terrab ve diğeri, 2004; Leblebici, 2006; Sultanoğlu, 2011; Altekin, 2014).

Altunatmaz ve diğeri (2019) tarafından Türkiye’nin çeşitli bölgelerinden toplanan 65 bal örneğinde Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Se, Zn, Cd, Pb ve Al bakılmak üzere ICP-OES (indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi) cihazı kullanılmış. Ballarda değerler, krom 0.126-7.964 µg/g; bakır 0.223-198.361 µg/g; demir 3.506-1278.778 µg/g; mangan 0.096-29.496 µg/g; çinko 1.734-245.205 µg/g; kadmiyum 0.000-0.297 µg/g; kurşun 0.000-3.035 µg/g; alüminyum 0.775-155.585 µg/g ve ortalama değerleri, krom 1,364 µg/g; bakır 11,030 µg/g; demir 107,824 µg/g; mangan 1,985 µg/g; çinko 18,201 µg/g; kadmiyum 0,038 µg/g; kurşun 0,349 µg/g; alüminyum 15,299 µg/g olarak bulunmuştur. Kalıntı probleminin Endüstriyel faaliyetlerden, tarım ilaçlarından, bilinçsiz yapılan arıcılıktan, arıcılıkta kullanılan malzemelerden olduğunu sonucuna ulaşmışlardır.

Antalya, Burdur ve Isparta’nın çeşitli bölgelerinden 70 bal örneği toplayan Tutun ve diğeri (2019), ballarda 22 elemente (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Fe, Cu, K, Mg, Mn, Ni, Na, Pb, Sr, Ag, Bi, Ga, İn, Li, TI, Zn) ICP-OES cihazıyla bakmışlardır. Açıklamış oldukları sonuçlara göre değerler, bakır 0,38 mg/kg; nikel 0,05 mg/kg; kurşun 0,80 mg/kg; alüminyum 2,38 mg/kg; çinko 1,13 mg/kg; demir 3,65 mg/kg; mangan 0,25 mg/kg’dır. Kadmiyum, kobalt ve krom tespit edilmediğini belirtmişler. Ballarda tespit edilen ağır metallerin bölgelerdeki

endüstriyel faaliyetlerden, atmosferden, madencilik ve arıcılık ekipmanlarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Fdiğerlerilı bölgelerden topladıkları balların analiz sonuçlarına göre, Avrupa sınırlarının altında değerler bulunduğunu, yetişkinler ve çocuklar için bu balların tüketiminde sakınca olmadığı sonucuna ulaşmışlardır. Düzenli şekilde ağır metal analizlerinin yapılması balın izlenmesi için önemli olduğunu söylemektedirler.

Kayseri’de Demirezen ve Aksoy (2005) tarafından yapılan bir çalışmada; Erciyes Dağının çeşitli bölgelerinden 2003 yılında toplanan ballarda ICP-OES cihazıyla kadmiyum, kurşun, nikel, çinko ve bakır oranlarına bakılmıştır. Ağır metal değerleri, Kadmiyum 0,11-0,18 mg/kg; kurşun 0,1-0,85 mg/kg; nikel 0,2-0,8 mg/kg; çinko 2,2-11 mg/kg ve bakır 0,15-0,66 mg/kg oranında bulunmuştur. Ağır metal düzeyinin en yüksek olduğu bal örneklerinin yerleşim yerlerine yakın olan ballar olduğu ancak genel olarak Kayseri’deki balların kaliteli ve ağır metal düzeylerinin kabul edilebilir sınırlarda olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Yine Kayseri’de Leblebici (2006) tarafından yapılan çalışmada, 26 fdiğerlerilı yerden alınan bal örneğinde kadmiyum, bakır, çinko, nikel, kurşun, krom, mangan, demir ve selenyum düzeylerine ICP-OES cihazıyla bakılmış. Cd değeri 0,09-0,24 µg/g; Cu 0,01-0,72 µg/g Zn 1,29-5,39 µg/g; Ni 0,03-1,43 µg/g; Pb 0,02-1,5 µg/g; Cr 0,09-1,89 µg/g; Mn 0,02-1,56 µg/g; Fe 0,57-8,74 µg/g ve Se 0,006-0,58 µg/g aralıklarında saptanmıştır. Trafikten ve endüstriden uzak yerlerde elde edilen ballarda ağır metal düzeylerinin düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Rize’nin bazı ilçelerinden, Ankara, Erzurum ve Batum’dan toplanan toplam 20 adet bal örneği üzerinde Altekin (2014) tarafından yapılan bir çalışmada; balda krom, mangan, demir, bakır, çinko, kadmiyum, kurşun, kobalt ve nikel düzeyleri ICP-OES cihazıyla analizi yapılmıştır. Yapılan ölçümlerin değer aralıkları, Cr 0,004-0,029 µg/g; Mn 0,23-3,898 µg/g; Fe 0,160-0,693 µg/g; Cu 0,044-0,116 µg/g; Zn 0,771-9,576 µg/g; Cd 0,008-0,016 µg/g; Pb 0,036-0,185 µg/g; Co 0,009-0,013 µg/g ve Ni 0,018-0,065 µg/g olarak tespit edilmiştir. Ballardaki ağır metal düzeyleri, insan sağlığı bakımından herhangi bir problem oluşturacak düzeyde olmadığı ancak çinko oranının yedinci, sekizinci, onuncu, on ikinci, on dördüncü ve on altıncı bal numunelerinde sınır değerinin üzerinde olduğu saptanmıştır. Balda yüksek çıkan çinko değerinin bal toplama ve işleme aşamasında kullanılan alet-ekipmandan bala geçtiği sonucu düşünülmektedir.

Sultanoğlu (2011) Hatay’ın çeşitli bölgelerinden aldığı 45 adet bal numunelerinin ağır metal düzeylerini belirlemek için yapmış olduğu çalışmada; baldaki alüminyum, bor, baryum, kalsiyum, kadmiyum, kobalt, krom, bakır, demir, potasyum, magnezyum, mangan, sodyum, nikel, kurşun, stronsiyum ve çinko elementlerinin oranları için ICP-OES cihazı kullanılmış ve

bölgedeki sanayi ve çevre kirliliğinin ballara etkisi ne oranda olduğuna bakılmıştır. Açıklamış olduğu sonuçlara göre, Al 4,434 mg/kg; Cd 0,033 mg/kg; Co 0,031 mg/kg; Cr 0,203 mg/kg; Cu 1,249 mg/kg; Fe 15,071 mg/kg; Mn 0,563 mg/kg; Ni 0,345 mg/kg; Pb 0,389 mg/kg; Zn 4,709 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Czipa ve diğerleri (2015) Macaristan'ın 8 bölgesinden topladıkları 34 bal örneğindeki temel ve toksik elementlerin belirlenmesi amacıyla; Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S ve Zn'yi ICP-OES analiz cihazıyla, As, Cd, Cr, Mo, Pb, Se'yi ICP-MS analiz cihazıyla toplam 16 element ölçümü yapmışlardır. Bal örneklerinde ortalama değerler, Al 1,03 mg/kg; Cu 0,189 mg/kg; Fe 0,760 mg/kg; Mn 1,03 mg/kg; Zn 2,32 mg/kg; Cd 0,746 g/kg; Cr 13,3 g/kg; Pb 45,4 g/kg olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak, toksik elementlerden olan Al, Pb, As ve Cd konsantrasyonlarının düşük olmasından dolayı bu balların insan tüketimi için sorun teşkil etmediği kanaatine varmışlardır.

Brezilya' da 29 şehirde alınan 57 adet bal numunesinde araştırma yapan Batista ve diğerleri (2012), balda Al (alüminyum), Cu (bakır), Pb (kurşun), Zn (çinko), Mn (mangan), Cd (kadmium), Tl (talyum), Co (kobalt), Ni (nikel), Rb (rubidyum), Ba (baryum), Be (berilyum), Bi (bizmut), U (uranyum), V (vanadyum), Fe (demir), Pt (platin), Pd (palladyum), Te (tellür), Hf (hafniyum), Mo (molibden), Sn (kalay), Sb (antimon), P (fosfor), La (lantan), Mg (magnezyum), I (iyot), Sm (samaryum), Tb (terbiyum), Dy (disprosiyum), Sd, Th (toryum), Pr (praseodim), Nd (neodim), Tm (tulyum), Yb (iterbiyum), Lu (lutesyum), Gd (gadolinium), Ho (holmiyum), Er (erbiyum), Ce (seryum) ve Cr (krom) olmak üzere toplam 42 elementin oranlarına ICP-MS analiz cihazıyla bakmışlardır. Çıkan ortalama sonuçlar, Al 1,39 µg/g (0,23-7,4); Pb 8,7 µg/kg (1,2-31,4), Cd 0,33 µg/kg (<0,02-1,1); Ni 49,5 µg/kg (1,7-485); Cu 0,19 µg/g (0,01-0,7); Zn 1,5 µg/g (0,01-7,1), Mn 4,3 µg/g (0,08-18,8); Co 0,007 µg/g (0,001-0,03); Fe 3,5 µg/g (0,5-14,1); Cr 4,5 µg/kg (0,03-11,5) olarak belirlenmiştir.

Conti ve diğerleri (2018) İtalya'nın Lozio bölgesinde çeşitli yerlerden topladıkları 40 bal numunelerindeki Al, Ca, Fe, Mn, P, S ve Si elementlerini belirlemek için ICP-OES analiz cihazını; As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn elementleri belirlemek için ICP-MS analiz cihazını kullanmışlar. Bal örneklerinde, Al 2,3 µg/g (0,3-9,2); Cu 0,51 µg/g (0,06-5,4); Fe 2,00 µg/g (1-4,4); Mn 0,76 µg/g (0,09-2,8); Ni 0,14 µg/g (0,05-0,4); Zn 1,2 µg/g (0,5-8,9); Cd 2,6 µg/kg (1,3-4,2); Co 5,4 µg/kg (1-17); Cr 49 µg/kg (10-328); Pb 32 µg/kg (9-209) olarak bulunmuştur. Sonuç olarak toksik elementlerin incelenen ballarda sınır değerlerin altında olduğu ve genel anlamda Lozio bölgesindeki balların kaliteli ve güvenli olduğu açıklanmıştır.

Bakırcı (2018) yapmış olduğu çalışmada Aydın ili ve çevresinde üretimi yapılan arı

kovanlarından aldığı 15 bal numunelerinde 17 elementin (Li, Be, B, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Te, Ba, Pb, U, Bi, Cd) düzeylerine ICP-MS analiz cihazıyla ölçmüştür. Analizi yapılan bal örneklerin ortalama değerler, Cr 1542,68 µg/kg; Mn 667,64 µg/kg; Fe 8965,75 µg/kg; Co 26,40 µg/kg; Ni 179,45 µg/kg; Cu 276,97 µg/kg; Zn 2306,68 µg/kg; Pb 637,47 µg/kg olarak belirlenmiş ve Cd ballarda rastlanılmamış. Sonuç olarak aralı kovanların araç trafiğinden ve sanayileşmenin olduğu bölgelerden uzak yerlere konulması gerektiğini ve arı ürünlerinin ağır metal düzeylerinin periyodik olarak yapılması gerektiğini belirtmiştir.

Araştırmamızdaki alüminyum değerleri incelendiğinde ballarda 18867,080-78322,270 µg/kg ve ortalama 27715,468 µg/kg olarak belirlenmiştir. Sonuçlarımız baldaki alüminyum düzeyi açısından Altunalmaz ve diğerleri (2019)'nın değerlerine yakın, diğer çalışmalara göre çok yüksek değerlerde çıkmış olup Sultanoğlu (2011) 4434 µg/kg, Czipa ve diğerleri (2015) 1030 µg/kg, Batista ve diğerleri (2012) 1390 µg/kg, Conti ve diğerleri (2018) 2300 µg/kg, Tutun ve diğerleri (2019) 2380 µg/kg ortalama değerlerde bildirmişlerdir.

Çalışmamızdaki demir değerleri incelendiğinde ballarda 2360,064-11052,065 µg/kg ve ortalama demir değeri ise 5923,415 µg/kg olarak ölçülmüştür. Dünya Sağlık Örgütü tarafından nektarlar ve meyve suları gibi gıdalarda bulunabilecek maksimum demir düzeyinin 15 mg/kg (15000 µg/kg) olması gerektiği belirtilmektedir (Lelebici, 2006). Buna göre bal numunelerimizdeki demir miktarı normal düzeylerde bulunmuştur. Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği demir için maksimum limitin altında değerler olduğu gözlenmiştir. Çalışmamızdaki bal örneklerinde belirlediğimiz demir düzeyleri ile yapılan diğer çalışmalar karşılaştırıldığında; sonuçlarımız Lelebici (2006) ve Bakırcı (2018)'nin sonuçları ile paralel; Sultanoğlu (2011) ve Altunalmaz ve diğerleri (2019)'nın çalışmasından düşük; Altekin (2014), Czipa ve diğerleri (2015), Batista ve diğerleri (2012), Conti ve diğerleri (2018) ve Tutun ve diğerleri (2019)'nın çalışmalarından yüksek olduğu görülmüştür.

Çalışmamızda mangan için bal örnekleri incelendiği zaman değerlerin 1272,820-110,227 µg/kg aralığında olduğu ve ortalama 639,872 µg/kg belirlenmiştir. Diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında değerlerin Bakırcı (2018), Sultanoğlu (2011), Conti ve diğerleri (2018) ve Lelebici (2006)'ye yakın; Czipa ve diğerleri (2015), Batista ve diğerleri (2012) ve Altunalmaz ve diğerleri (2019)'dan düşük; Altekin (2014) ve Tutun ve diğerleri (2019)'nın çalışmasından yüksek olduğu görülmüştür.

Çalışma yaptığımız bal numunelerinde kobalta rastlanılmamış olup Sultanoğlu (2011), Batista ve diğerleri (2012), Conti ve diğerleri (2018), Bakırcı (2018) ve Altekin (2014)'in bal numunelerinde yapılan çalışmalarda düşük oranlarda olduğu bildirilmiştir.

Çalışmamızdaki nikel sonuçları incelendiğinde ballardaki değer aralıkları; 30,033-

2659,835 µg/kg ve ortalama nikel değeri 301,964 µg/kg olarak ölçülmüştür. Ballarda elde edilen sonuçlar Demirezen ve Aksoy (2005), Sultanoğlu (2011) ve Leblebici (2006)'nin sonuçlarına yakın; Altekin (2014), Batista ve diğerleri (2012), Conti ve diğerleri (2018), Tutun ve diğerleri (2019) ve Bakırcı (2018)'nin sonuçlarından ise yüksek bulunmuştur. Numunelerimizden en yüksek çıkan sonuç 22 numaralı balda olup genel anlamda değerlerin 630 µg/kg altında olduğu saptanmıştır.

Balda elde ettiğimiz çinko sonuçları incelendiğinde değer aralıkları 289,312-5406,036 µg/kg ve ortalama değer 1094,215 µg/kg olarak belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından nektarlar ve meyve suları gibi gıdalarda bulunabilecek maksimum çinko düzeyinin 5 mg/kg (5000 µg/kg) olması gerektiği belirtilmektedir (Leblebici, 2006). Buna göre çalışmamızda bal için 12 ve 13 nolu bal örneklerinde çinko düzeyi WHO değerinden yüksek bulunmuştur. Balda bulduğumuz ortalama çinko değerleri Conti ve diğerleri (2018) ve Tutun ve diğerleri (2019)'nin değerlerine yakın; Demirezen ve Aksoy (2005), Leblebici (2006), Altekin (2014), Sultanoğlu (2011), Czipa ve diğerleri (2015), Batista ve diğerleri (2012), Altunatmaz ve diğerleri (2019) ve Bakırcı (2018)'in değerlerinden daha düşük bulunmuştur.

Çalışmamızdaki kovanlarda bal örnekleri incelendiğinde kadmiyum için hiçbir değer tespit edilememiştir. Sonuç olarak bal örneklerinde kadmiyum değeri ölçülemediği için diğer çalışmalardaki numune sonuçlarıyla kıyaslama yapılamamıştır. Diğer çalışmalardan Tutun ve diğerleri (2019), yapmış oldukları 70 bal numunelerinde de kadmiyum elementine rastlamadıklarını bildirmişlerdir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından nektarlar ve meyve suları gibi gıdalarda bulunabilecek maksimum kadmiyum düzeyinin 0,03 µg/g (300 µg/kg) olması gerektiği belirtilmektedir (Leblebici, 2006).

Bal örneklerimizde krom düzeyleri en düşük 12,297 µg/kg ve en yüksek 300,175 µg/kg olarak ölçülmüş olup numunelerdeki ortalama krom değeri 47,165 µg/kg olarak belirlenmiştir. Sonuçlarımız baldaki krom düzeyi açısından Altekin (2014), Batista ve diğerleri (2012), Conti ve diğerleri (2018)'nin çalışmalarıyla benzer; Leblebici (2006), Sultanoğlu (2011), Altunatmaz ve diğerleri (2019) ve Bakırcı (2018)'nin çalışmalarından düşük; Czipa ve diğerleri (2015) ve Tutun ve diğerleri (2019)'nin çalışmalarından yüksek bulunmuştur. Çalışmamızdaki 30 adet bal örneği göz önünde bulundurulduğunda, incelenen ballarda Krom miktarlarının çok düşük ve risk oluşturmayacak seviyelerde olduğu anlaşılmıştır.

Araştırmamızdaki bakır düzeyleri incelendiğinde 467,260-2386,585 µg/kg ve ortalama bakır değeri 1317,268 µg/kg olarak belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından nektarlar ve meyve suları gibi gıdalarda bulunabilecek maksimum bakır düzeyinin 5 mg/kg (5000

$\mu\text{g/kg}$) olması gerektiği belirtilmektedir (Leblebici, 2006). Çalışmamızdaki bal örneklerinin hiçbirisi sınır değeri aşmamaktadır. Ballarda belirlediğimiz bakır miktarları diğer literatürlerle karşılaştırıldığında, Sultanoğlu (2011) ile yakın değerlerde bulunurken; Altunatmaz ve diğerleri (2019)'nın değerinden düşük; Batista ve diğerleri (2012), Leblebici (2006), Demirezen ve Aksoy (2005), Altekin (2014), Czipa ve diğerleri (2015), Conti ve diğerleri (2018), Tutun ve diğerleri (2019) ve Bakırcı (2018)'nin sonuçlarından yüksek olduğu anlaşılmıştır.

Bal örneklerimizde kurşun düzeyleri en düşük 45,295 $\mu\text{g/kg}$; en yüksek 726,752 $\mu\text{g/kg}$ ve ortalama kurşun değeri 289,064 $\mu\text{g/kg}$ olarak ölçülmüştür. Dünya Sağlık Örgütü tarafından nektarlar ve meyve suları gibi gıdalarda bulunabilecek maksimum kurşun düzeyinin 0,3 mg/g (300 $\mu\text{g/kg}$) olması gerektiği belirtilmektedir (Leblebici, 2006). Buna göre çalışmamızdaki ortalama kurşun değeri sınır değerinin altında olurken; 2, 3, 7, 9, 10, 12, 16, 18, 22, 23, 26 ve 29 nolu bal numunelerinde bulunan baldaki kurşun değerleri sınır değerinin üstünde bulunmuştur. Bal numunelerimizde gözlemlediğimiz kurşun sonuçlarımız, Sultanoğlu (2011)'nin sonucuna yakın; Demirezen ve Aksoy (2005), Leblebici (2006), Tutun ve diğerleri (2019), Altunatmaz ve diğerleri (2019) ve Bakırcı (2018)'nin sonuçlarından düşük; Altekin (2014), Batista ve diğerleri (2012), Czipa ve diğerleri (2015), Conti ve diğerleri (2018)'nin sonuçlarından yüksek bulunmuştur.

Çalışma sonuçlarımızda ağır metallerin ortalama değerlerine baktığımız zaman; alüminyumun dışındaki elementlerin balda oluşturdukları ağır metal birikimleri düşük miktarda ve bal da ağır metal birikimi genel olarak çok olmadığı düşünülmektedir.

Araştırma sonuçlarımıza göre ballarda en fazla ağır metal birikimi alüminyumda gözlemlenmiştir. Arılar nektar toplamak için ortalama 3 km alanda uçtukları göz önünde bulundurulursa, bölgede bulunan mermer ocakları, termik santral, atık ürünler ve asfalt yollarla temas halinde olduğu ve buralarda temas ettikleri ağır metalleri kovana taşıyarak ürünlerinde ağır metal birikimine sebep olduklarını görülmektedir.

Güler (2006) de arıların aldıkları ağır metallerin önemli kısmını vücut yağ dokusunda, daha az bir kısmını petekte ve en az kısmını da balda depoladıklarını bildirmiştir. Bizim sonuçlarımız bu araştırmaların çıkarımlarını destekler niteliktedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada Muğla ilinin Yatağan ilçesinde bulunan termik santral ve fazla sayıdaki mermer ocaklarının çevrede yılın 9 ayı arı kovanlarından üretimi yapılan ballarda ağır metal (Al, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Cr, Cu, Pb) düzeyleri ICP-MS ile ölçümü yapılmıştır. Elde edilen veriler Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlemiş olduğu kabul edilebilir sınırlar göz önüne alınarak değerlendirilmiştir.

İncelen bal örneklerinin genel ortalamalarına bakıldığında element değerlerinin WHO'nun belirlediği tolere edilebilir sınır içinde olduğu ancak alüminyum (Al) element düzeyinin diğer çalışmalarla kıyaslandığı zaman çok yüksek değerde olduğu anlaşılmıştır. Genel anlamda balda ağır metal birikimi az olduğu için güvenilir bir şekilde tüketilebileceği sonucu elde edilmiştir.

Alüminyum düzeyinin yüksek olması arıcıların kullanmış olduğu kimyasal maddelerden ve termik santralin bölgede etkinliğinin fazla olması sonucunda bala geçtiği düşünülmektedir.

Muğla'nın arıcılık mesleğinin yapıldığı memleket olduğunu düşünürsek, arıcılarımız sanayileşmenin olduğu, ara/ana yollara ve şehir merkezine yakın yerlerde bal üretimi yapmaları ve bilinçsizce ilaç kullanmaları balda ağır metal birikimine sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Kalıntı içeren ballar insan sağlığına olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Bakanlıkça belirtilen kurallara arıcılarımızın uyması gerekmekte olup insanların kalıntı analizleri yapılmış kaliteli ve güvenilir bal tüketmeleri önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Latif, MM. (2015). Chemoprevention of gastrointestinal cancers by natural honey. *World Journal Pharmacology*, 4 (1), 160–167. doi:10.5497/wjp.v4.i1.160
- Aboud, F., De Pasquale, C., Sinacori, A., Massi, S., Conte, P., Alonzo, G. (2011). Palynological, physico-chemical and aroma characterization of Sicilian honeys. *Journal of Api Product and Api Medical Science*, 3, 164–173. doi:10.3896/IBRA.4.03.4.03
- Ainza, C., Trevors, J., Saier, M. (2010). Environmental mercury rising. *Water Air and Soil Pollution*, 205, 47–48. doi:10.1007/s11270-007-9523-9
- Ajibola, A., Chamunorwa, JP., Erlwanger, KH. (2012). Nutraceutical values of natural honey and its contribution to human health and wealth. *Nutrition and Metabolism*, 9 (61), 1–13. doi:10.1186/1743-7075-9-61
- Akgöl, S., Kusvuran, E., Kara, A., Şenel, S., Denizli, A. (2006). Porous dye affinity beads for nickel adsorption from aqueous solutions: A kinetic study. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 5056–5065. doi:10.1002/app.23856
- Akman, Y., Ketenoğlu, O., Evren, H., Kurt, L., Düzenli, S.. (2000). *Çevre Kirliliği (Çevre Biyolojisi)*, Ankara: Palme Yayıncılık.
- Akpınar, Ş. (2011). Gıda güvenliği ve balda kalıntı. *Arıcılık Araştırma Dergisi*, 6, 26–29.
- Aksoy, Z., Dığrak, M. (2006). Bingöl yöresinde toplanan bal ve propolisin antimikrobiyal etkisi üzerinde in vitro araştırmalar. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 18 (4), 471–478.
- Akyüz, M. (1997). *Van'da tüketime sunulan yerli ve iran ballarının fiziksel, kimyasal ve duyuşsal niteliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Alan, S. (2008). *Alüminyum raporu, orta anadolu ihracatçı birlikleri genel sekreterliğı*, www.demirbirlik.org/Eklenti/23,aluminyumrapor.pdf?0&_tag1=753E81FFBEA7F02D50ADA35DAEA7B35040658719 adresinden erişildi.
- Ali, H., Khan, E., Sajad, MA. (2013). Phytoremediation of heavy metals-concepts and applications. *Chemosphere*, 91, 869–881. doi:org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075
- Alkan, U., Teksoy, A., Başkaya, HS. (2006). Yüzeysel sulardaki doğal organik maddelerin gideriminde uygun koagülasyon şartlarının belirlenmesi. *Ekoloji*, 15 (59), 18–26.

- Altekin, E. (2014). *Çeşitli bal örneklerinde radyoaktivite ve ağır metal analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Altunatmaz, SS., Tarhan, D., Aksu, F., Ozsobacı, NP., Or ME, Barutçu UB. (2019). Levels of chromium, copper, iron, magnesium, manganese, selenium, zinc, cadmium, lead and aluminium of honey varieties produced in Turkey. *Food Science and Technology*, 39 (2), 392–397. doi:org/10.1590/fst.19718
- Alzahrani, HA., Alsabehi, R., Boukraâ, L., Abdellah, F., Bellik, Y., Bakhomah, BA. (2012). Antibacterial and antioxidant potency of floral honeys from different botanical and geographical origins. *Molecules*, 17(9), 10540–10549. doi:10.3390/molecules170910540
- Anastas, PT., Kirchhoff, MM. (2002). Origins, current status and future challenges of green chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35, 686–694. doi: org/10.1021/ar010065m
- Anbar, G. (2006). *Mağara çökellerinin elektron spin rezonans yöntemiyle incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B., Mittal, N. (2008). Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry*, 111, 811–815. doi:org/10.1016/j.foodchem.2008.04.049
- Ashraf, MW. (2012). Levels of heavy metals in popular cigarette brands and exposure to these metals via smoking. *The Scientific World Journal*, 2, 1–5. doi:10.1100/2012/729430
- Avşarar, B., Tüfekçi, N., Sivri, N. (2007). *Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonuna organik ve inorganik maddelerin etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Awofolu, O. (2005). A survey of trace metals in vegetation, soil and lower animal along some selected major roads in metropolitan city of Lagos. *Environmental Monitoring and Assessment*, 105, 431–447. doi:10.1007/s10661-005-4440-0
- Bakar, C., Baba, A. (30 Ekim-1 Kasım 2009). *Metaller ve insan sağlığı: yirminci yüzyıldan bugüne ve geleceğe miras kalan çevre sağlığı sorunu*. 1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, Nevşehir.
- Bakırcı, S. (2018). *Aydın ilinde üretimi yapılan bazı arı ürünlerindeki ağır metal düzeylerinin karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Bakkal G. (2014). *Arkeolojik seramiklerin icp-ms ve esr ile incelenmesi ve esr yaş tayini için en uygun örnek hazırlama metodunun belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Başıoğlu, FN., Sorkun, K., Löker, M., Doğan, C., Wetherilt, H. (1996). Saf ve sahte balların ayırt edilmesinde fiziksel, kimyasal ve palinolojik kriterlerin saptanması. *Gıda Dergisi*, 21 (2), 67–73.
- Bath, KP., Singh, N. (1999). A comparison between helianthus annuus and eucalyptus lanceolatus honey. *Food Chem*, 67, 389–397.
- Batista, BL., Da Silva, LRS., Rocha, BA., Rodrigues, JL., Berretta-Silva, AA., Bonates, TO., Gomes, VSD., Barbosa, RM., Barbosa, F. (2012). Multi-Element determination in brazilian honey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and estimation of geographic origin with data mining techniques. *Food Research International*, 49, 209–215. doi:org/10.1016/j.foodres.2012.07.015
- Behl, M., Stout, MD., Herbert, RA., Dill, JA., Baker, GL., Hayden, BK., Roycroft, JH., Bucher, JR., Hooth, MJ. (2015). Comparative toxicity and carcinogenicity of soluble and insoluble cobalt compounds. *Toxicology*, 2015, 333, 195–205. doi:10.1016/j.tox.2015.04.008
- Belay, A., Solomon, W., Bultossa, G., Adgaba, N., Melaku, S. (2015). Botanical origin, colour, granulation and sensory properties of the hareenna forest honey, Bale, Ethiopia. *Food Chemistry*, 2015, 167, 213–219. doi:10.1016/j.foodchem.2014.06.080
- Bengü, AŞ., Kutlu, MA. (2020). Bingöl’den temin edilen ballarda icp-ms ile bazı temel ve toksik elementlerin analizi. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 20 (1), 1–12. doi:org/10.31467/uluaricilik.648631
- Bingöl, M. (2007). *Türkiye’de satışa sunulan alkolsüz içeceklerde bazı ağır metallerin miktarlarının araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bogdanov, S. (2008). Storage, cristallisation and liquefaction of honey. *Bee product Science*, 1–5.
- Bohlke, JK., De Laeter, JR., De Bievre, P., Hidaka, H., Peiser, HS., Rosman, KJR., Taylor, PDP. (2005). Isotopic compositions of the elements. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34, 57–67. doi:org/10.1063/1.1836764
- Canal, SB. *Kadmiyum toksisitesi ve arıtma çamurundan kaynaklanan ağır metal toksisitesini önlemek amacıyla demer uygulamasının marul bitkisinin gelişimi ve antioksidatif enzim aktivitesine etkisi*, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Cay, S., Uyanik, A., Ozasik, A. (2004). Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solution using tea-industry waste. *Separation Purification Technology*, 38, 273–280. doi:org/10.1016/j.seppur.2003.12.003

- Chehregani, A., Malayeri, BE. (2007). Removal of heavy metals by native accumulator plants. *International Journal of Agriculture and Biology*, 9, 462–465.
- Citak, D., Tuzen, M., Soylak, M. (2010). Speciation of Mn(II), Mn(VII) and total manganese in water and food samples by coprecipitation-atomic absorption spectrometry combination. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 773–777. doi:org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.004
- Clapp, T., Siebert, P., Chen, D., Braun, LJ. (2012). Vaccines with aluminum-containing adjuvants: Optimizing vaccine efficacy and thermal stability. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 100 (2): 388–401. 388-401. doi: 10.1002/jps.22284
- Conti, ME., Canepari, S., Finoia, MG., Mele, G., Astolfi, ML. (2018). Characterization of Italian multifloral honeys on the basis of their mineral content and some typical quality parameters. *Journal of Food Composition and Analysis*, 74, 102–113. doi:org/10.1016/j.jfca.2018.09.002
- Coplen, TB., Bohlke, JK., De Bievre, P., Ding, T., Holden, NE., Hopple, JA.,Xiao, YK. (2002). Isotope-abundance variations of selected element-(IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 74, 1987–2017. doi:org/10.1351/pac200274101987
- Czipa, N., András, D., Kovács, B. (2015). Determination of essential and toxic elements in Hungarian honeys. *Food Chemistry*, 175, 536–542. doi:org/10.1016/j.foodchem.2014.12.018
- Çakır, EO. (2009). *Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanan süt örneklerinde bazı metal düzeyleri*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çeter, .T, Güney, K. (2011). Ormangülü ve deli bal. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 11 (4), 124-129.
- Çınar, SB., Ekşi, A. (2012). Türkiye'de üretilen çam balının kimyasal profili. *Gıda Dergisi*, 37 (3), 149–156.
- Daylan, B., Ciliz, N., Mamodov, A. (2013). Hazardous process chemical and water consumption reduction through cleaner produstion application fo a zinc electroplating industry in Istanbul. *Resources, Conservation and Recycling*, 81, 1–7. doi:org/10.1016/j.resconrec.2013.09.002
- Dean, J. (2005). *Practical inductively coupled plasma spectroscopy*, John Wiley and Sons Ltd, Newcastle, UK.
- DeJonghe, WRA., Adams, FC. (1986). Biogeochemical cycling of organic lead compounds. *Environmental Science and Technology*, 17, 561–594.
- Demirezen, D., Aksoy, A. (2005). Plazma optik emisyon spektrometresi (icp-oes) kullanılarak bal örneklerinde ağır metal tayini, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18 (4), 569-575.

- Demirezen, TP. (2007). *Karma yemlerde bulunan ağır metallerin mevcut durumu ve hayvan besleme üzerine etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Denizli, A. (2008). *Ağır metal toksikolojisi. Su ürünlerinde uygulamalı moleküler biyoloji teknikleri yaz okulu ders notu*, Atatürk Üniversitesi Yayınları No: 237, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi, Erzurum.
- de Romaña, D.L., Olivares, M., Uauy, R., Araya, M. (2011). Risk and benefits of copper in light of new insights of copper homeostasis. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 25, 3–13. doi:10.1016/j.jtemb.2010.11.004
- Doğan, M. (20113). *Ege Bölgesi'nde üretilen hayıt ve çam ballarında ısıtmanın ve depolama süresinin hidroksimetilfurfural miktarı ve diastaz sayısı üzerine etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Doğanay, A., Aydın, L., Girişgin, AO., Güneş, ME. (2017). Genel arıcılık. In A. Doğanay, A.O. Girişgin (Eds), *Bal arısı yetiştiriciliği, ürünleri, hastalıkları* (s. 21–55) (1. baskı) Dora Basım, Bursa.
- Duda-Chodak, A., Baszczyk, U. (2008). The Impact of nickel on human health. *Journal of Elementology*, 13, 685–696.
- Dugo, G., Pera, L.L., Turco, V.L., Palmieri, R.M., Saitta, M. (2005). Effect of boiling and peeling on manganese content of some vegetables determined by derivative anodic stripping chronopotentiometry (dASCP). *Food Chemistry*, 2005, 93, 703–711. doi:org/10.1016/j.foodchem.2004.12.037
- Dündar, Y., Aslan, R. (2005). Yaşamı kuşatan ağır metal kurşunun etkileri, *Kocatepe Tıp Dergisi*, 6, 1–5.
- Erejuwa, O.O., Sulaiman, S.A., Wahab, M.S.A. (2014). Effects of honey and its mechanisms of action on the development and progression of cancer. *Molecules*, 19 (2), 2497–2522. doi:10.3390/molecules19022497
- Escuredo, O., Dobre, I., Fernandez-Gonzalez, M., Seijo, M.C. (2014). Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon. *Food Chemistry*, 149, 84–90. doi:10.1016/j.foodchem.2013.10.097
- Fallico, B., Zappala, M., Arena, E., Verzera, A. (2004). Effects of conditioning on HMF Content in unifloral honeys. *Food Chemistry*, 85, 305–313. doi:org/10.1016/j.foodchem.2003.07.010
- Garrido, M.L., Munoz-Olivas, R., Camara, C. (1998). Interference removal for cadmium

determination in waste water and sewage sludge by flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 1145–1149.

Gomes, S., Dias, L.G., Moreira, L., Rodrigues, P., Estevinho, L. (2010). Physicochemical, microbiological and antimicrobial properties of commercial honeys from Portugal. *Food and Chemical Toxicology*, 48 (2), 544–548. doi:org/10.1016/j.fct.2009.11.029

Grace, N.D., Lee, J. (1990). Effect of Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sc and Zn supplementation on the elemental content of soft tissues and bone in sheep grazing ryegrass a white clover pasture. New Zeland. *Journal of Agricultural Research*, 33, 635–647.

Gül, A. (2008). *Türkiye’de üretilen bazı balların yapısal özelliklerinin gıda güvenliği bakımından araştırılması*, Doktora Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.

Güler, T. (2006). *Nükleer enerji üretim sürecinde kazalar, nükleer atıklar ve çevre sorunları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.

Güney, F. (2010). Isıtma ile Balın Yapısında Meydana Gelen Olumsuz Değişiklikler. *Ordu’da Gıda Güvenliği Dergisi*, 11, 30–34.

Güney, F. (2011). Arı ürünlerinde kalıntı sorunu. *Arıcılık Araştırma Dergisi*, 5, 28–31.

Gürer, H., Ercal, N. (2000). “Can antioxidants be beneficial in the treatment of lead poisoning?”. *Free Radical Biology and Medicine*, 29 (10), 927–945.

Haktanır, K., Arcak, S., Erpul, G. (1995). Yol kenarındaki topraklarda trafikten kaynaklanan ağır metallerin birikimi. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 19, 423–431.

Harcz, P., De Temmerman, L., De Voghel, S., Waegeneers, N., Wilmart, O., Vromman, V., Pussemier, L. (2007). Contaminants in organically and conventionally produced winter wheat (*Triticum aestivum*) in Belgium, *Food Additives and Contaminants*, 24, 713–720. doi:org/10.1080/02652030601185071

Hyne, R.V., Pablo, F., Julli, M., Markich, S.J. (2009). Influence of water chemistry on the acute toxicity of copper and zinc to the cladoceran *Ceriodaphnia cf dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (7), 1667–1675. doi:org/10.1897/04-497R.1

Hernandez, O.M., Fraga, J.M.G., Jimenez, A.I., Arias, J.J. (2005). Characterization of honey from the Canary Island: determination of the minerals content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chemistry*, 2005, 93, 449–458. doi:org/10.1016/j.foodchem.2004.10.036

Hess, R., Schmid, B. (2002). Zinc supplement overdose can have toxic effects. *Journal of Pediatric Hematology Oncology*, 24, 582–584.

- Iqbal, M.P. (2012). Lead pollution-a risk factor for cardiovascular disease in asian developing countries, Pakistan, *Journal of Pharmaceutical Science*, 25, 289–294.
- Isidorov, V., Bagan, R., Bakier, S., Swiecicka, I. (2015). Chemical composition and antimicrobial activity of polish herb honeys. *Food Chemistry*, 171, 84–88. doi:10.1016/j.foodchem.2014.08.112
- Islam, A., Khalil, I., Islam, N., Moniruzzaman, M., Mottalib, A., Sulaiman, S.A., Gan, S.H. (2012). Physico chemical and antioxidant properties of bangladeshi honeys stored for more than one year. *BMC Complementaty and Alternative Medicine*, 12 (1), 177.
- İnal, M.T., Memiş, D., Yıldız, B., Yıldırım, İ. (2013). Deli bal zehirlenmesi: Olgu sunumu. *Journal of Clinical and Analytical Medicine*, 4 (1), 58–60.
- İnci, A.. *Aydın İlinde üretilen inek sütlerinde bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Johanson, P. (2007). *Understanding the element of the periodic table; Copper*. The Rosen Publishing, New York.
- Jrup, L. (2003). *Hazards of heavy metal contamination*. British Medical Bulletin, 68, 167–182.
- Juan-Borras, M., Domenech, E., Hellebrandova, M., Escriche, I. (2014). Effect of country origin on physicochemical, sugar and volatile composition of acacia, sunflower and tilia honey. *Food Research International*, 60, 86–94. doi:org/10.1016/j.foodres.2013.11.045
- Kaçar, B., İnal, A. (2008). *Bitki analizleri*. Nobel Yayınları, Ankara.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. (2009). Metallerin çevresel etkileri-I. *Metalurji Dergisi*, 136, 47–53.
- Kalve, S., Sarangi, B.K., Pandey, R.A. Chakrabarti, T. (2011). Arsenic and chromium hyperaccumulation by an ecotype of pteris vittata-prospective for phytoextraction from contaminated water and soil. *Current Science*, 100, 888–894.
- Kara, Y. (2005). Bioaccumulation of Cu, Zn and Ni from the wastewater by treated nasturtium officinale. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2, 63–67.
- Karadağ, A. (2006). *Astımlı çocuklarda serum çinko düzeyleri*, Uzmanlık Tezi, İstanbul Bakırköy Dr. Sadi Konuk Eğitim Araştırma Hastanesi, İstanbul.
- Karadal, F., Yıldırım, Y. (2012). Balın kalite nitelikleri, beslenme ve sağlık açısından önemi. *Erciyes Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 9 (3), 197–209.
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S. (2004). Metallerin çevresel etkileri II, TMMOB metalürji mühendisleri odası. *Metalürji Dergisi*, 136, 46–51.
- Khalil, M.I., Moniruzzaman, M., Boukraa, L., Benhanifia, M., Islam, A., Islam, N., Gan,

S.H. (2012). Physicochemical and antioxidant properties of Algerian honey. *Molecules*, 17 (9), 11199–11215. doi:10.3390/molecules170911199

Khan, F.R., Abadin, Z.U., Rauf, N. (2007). Honey: Nutritional and medicinal value. *International Journal of Clinical Practice*, 61 (10), 1705–1707. doi:org/10.1111/j.1742-1241.2007.01417.x

Khan, S., Hesham, A., Qiao, M. (2010). Effects of Cd and Pb on soil microbial community structure and activities. *Environmental Science and Pollution Research*, 17, 288–296. doi: 10.1007/s11356-009-0134-4

Kıvanç, M., Caner, C., Yılmaz, M. (2010). *Bazı özel gıdalar ile fermente gıdaların kalite kontrolü*, 1. Baskı, Anadolu Üniversitesi Web-Ofset Tesisleri, Eskişehir.

Koepke, R., Sobel, J., Arnon, S.S. (2008). Global occurrence of infant botulism, 1976-2006. *Pediatrics*, 122 (1), 73–82. doi: 10.1542/peds.2007-1827

Kolaylı, S. (2012). Arı ürünleri ve naftalin. *Arıcılık Araştırma Dergisi*, 7, 30–31.

Korkmaz, A. (2006). *Bal*. Samsun tarım il müdürlüğü çiftçi eğitimi ve yayım şubesi yayını, Samsun.

Köksal, G., Özel, H.G. (2008). *Bebek beslenmesi* (5th ed.). Sağlık Bakanlığı Yayın No:726, Klasmat Matbaacılık, Ankara.

Köksel, H. (2007). *Karbonhidratlar*. Gıda kimyası (s 72–77), Editör İ. Saldamlı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları 3. Baskı, Ankara.

Krystofova, O., Shestivska, V., Galiova, M., Novotny, K., Kaiser, J., Zehnalek, J., Kizer, R. (2009). Sunflower plants as bioindicators of environmental pollution with lead (II) ions. *Sensors*, 9, 5040–5058. doi:10.3390/s90705040

Kumar, R., Lorenc, A., Robinson, N., Blair, M. (2011). Parents' and primary healthcare practitioners' perspectives on the safety of honey and other traditional paediatric healthcare approaches. *Child: Care, Health and Development*, 37 (5), 734–743. doi:10.1111/j.1365-2214.2010.01186.x

Kurnaz, E. (2008). *Türkiye'nin farklı bölgelerinde üretilen etçi piliç karkas ve karaciğer örneklerinde bazı metal düzeylerinin belirlenmesi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kurtdede, A., Baydan, E., Yazar, S., Hanedan, B., Başkaya, R. (2009). The lead levels in blood of pigeons in Ankara, Turkey, *The Indian Veterinary Journal*, 86, 101–102.

Kuşlu, S., Çavuş, F. (2008). Mikrodalga enerjisinin analitik kimya sahasında ve katalizör hazırlamada kullanımı, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3, 267–277.

- Laçın, A. (2005). *Kahramanmaraş bölgesindeki keçi sütünde eser element analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Leblebici, Z. (2006). *Kayseri yöresinde bulunan bazı bal örneklerinde ağır metal kirliliğinin belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Magkos, F., Arvaniti, F., Zampelas, A. (2006). Organic food: Buying more safety or just peace of mind? a critical review of the literature, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46, 23–46. doi:10.1080/10408690490911846
- Manyi-Loh, C.E., Clark A.M., Roland N.N.dip. (2011). An overview of honey: Therapeutic properties and contribution in nutrition and human health. *African Journal of Microbiology Research*, 5 (8), 844–852. doi: 10.5897/AJMR10.008
- MEGEP (2008). *Mesleki eğitim ve öğretim sisteminin güçlendirilmesi projesi*, Kimya Teknolojisi “Metaller 1”, TC MEB, Ankara.
- Michalke, B., Fernsebner, K. (2014). New insight into manganese toxicity and speciation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 28, 106–116. doi:10.1016/j.jtemb.2013.08.005
- Michalke, B., Schramel, P. (2004). Manganese speciation in human milk using size exclusion chromatography combined with strong anion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (1), 121–128. doi:org/10.1039/B304177H
- Mokgalaka, N.S., Gardea-Torresday, J.L. (2010). *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Principles and application*. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41 (2), 131–150. doi:10.1080/05704920500510703
- Mudipalli, A. (2008). Metals (micro nutrients or toxicants) and global health. *Indian Journal of Medical Research*, 128, 331–334.
- Mutlu, C., Erbaş, M., Tontul., S.A. (2017). Bal ve diğer arı ürünlerinin bazı özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Akademik Gıda*, 2017, 15 (1), 75–83. doi:org/10.24323/akademik-gida.306074
- Nombre, I., Schweitzer, P., Boussim, J.I., Rasolodimby, J.M. (2010). Impacts of storage conditions on physicochemical characteristics of honey samples from Burkina Faso. *African Journal of Food Science*, 4 (7), 458–463.
- Oğuz, E.O., Yüksel, H., Enli, H., Enli, Y., Zorbozan, O., Can, Z., Turgut, G. (2008). Alüminyum sülfatın “ross” cinsi term besi civcivi karaciğerinde yarattığı toksik ve inflamatuvar hasar. *Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mecmuası*, 61 (1), 1–6.

- Onur, E. (1997). Alüminyum toksisitesinin kalite kontrol açısından değerlendirilmesi. *Türk Nefroloji Diyaliz ve Transplantasyon Dergisi*, 1 (2), 74–79.
- Ordu Ticaret Borsası. (2013). *Arıcılık araştırma raporu*. <https://www.ordutb.org.tr> adresinden erişildi.
- Oroian, M. (2013). Measurement, prediction and correlation of density, viscosity, surfacetension and ultrasonic velocity of different honey types at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 119 (1), 167–172. doi:org/10.1016/j.jfoodeng.2013.05.029
- Oruç, H.H., Güneş, M.E., Aydın, L., Girişgin, A.O. (2017). Arı ürünleri, arı sokması ve veteriner apiterapi. In H.H. Oruç, M.E. Güneş (Eds), *Bal arısı yetiştiriciliği, ürünleri, hastalıkları* (s 155–167). Dora Basım, Bursa.
- Özcan, B. (2002). *Tekstil ürün ve atıklarında bazı eser elementlerin birlikte çöktürme ile değiştirilmeleri ve tayinleri*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Özcan, M.M., Ölmez, Ç. (2014). Some qualitative properties of different monofloral honeys. *Food Chemistry*, 163, 212–218. doi:org/10.1016/j.foodchem.2014.04.072
- Özturan, K. (2010). *Erzurum ve çevresinde üretilen süt ve süt ürünlerinin mevsimlere göre mineral madde ve ağır metal içeriği*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Pagn-Rodrguez, D., Okeefe, M., Deyrup, C., Zervos, P., Walker, H., Thaler, A. (2007). Cadmium and lead residue control in a hazard analysis and critical control point (HACCP) environment, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 1638–1642. doi:org/10.1021/jf062979z
- Pastacı, N., Bahtiyar, N., Karalük, S. Gönül, R., Or M.E., Dursun Ş., Barutçu Ü.B. (2010). Köpeklerde alüminyum toksikasyonunun alzheimer hastalığı üzerine etkisi. *TUBAV Bilim Dergisi*, 3 (3), 271–275.
- Paul, I.M., Beiler, J., McMonagle, A., Shaffer, M.L., Duda, L., Berlin, C.M. (2007). Effect of honey, dextromethorphan, and no treatment on nocturnal cough and sleep quality for coughing children and their parents. *Archives of Pediatrics & Adolescent Medicine*, 161 (12), 1140–1146. doi:10.1001/archpedi.161.12.1140
- Pearson, G.F., Greenway, G.M. (2005). Recent developments in manganese speciation. *Trends in Analytical Chemistry*, 24 (9), 803–809. doi:org/10.1016/j.trac.2005.02.008
- Pifko, E., Price, A., Sterner, S. (2014). Infant botulism and indications for administration of botulism immune globulin. *Pediatric Emergency Care*, 30 (2), 120–124, quiz 125–127. doi:10.1097/PEC.0000000000000079

- Plum, L.M., Rink, L., Haase, H. (2010). The essential toxin: Impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 1342–1365. doi:10.3390/ijerph7041342
- Prasad, A.S. (2008). Zinc in human health: Effect of zinc on immune cells. *Molecular Medicine*, 14 (5), 353-357. doi:10.2119/2008-00033.Prasad
- Rether, A. (2002). *Entwicklung und charakterisierung wasserlöslicher benzoyl thioharnstoff funktionalisierter polymere zur selektiven abtrennung von schwermetallionen aus abwässern und prozesslösungen*, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, Münih.
- Ruschioni, S., Riolo, P., Minuz, R., Stefano, M., Cannella, M., Porrini, C., Isidoro, N. (2013). Biomonitoring with honeybees of heavy metals and pesticides in nature reserves of the Mache Region (Italy). *Biological Trace Element Research*, doi:10.1007/s12011-013-9732-6.
- Ruzik, L.. (2012). Speciation of challenging elements in food by atomic spectrometry. *Talanta*, 93, 18–31. doi:org/10.1016/j.talanta.2012.01.066
- Ryan, P.B., Huet, N., Macintoshl, D.L. (2000). Longitudinal investigation of exposure to arsenic, cadmium and lead in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, 108 (8), 731–735. doi:10.1289/ehp.00108731
- Sabiha-Javied, M.T., Tufai, M., Irfan, N. (2009). Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchemical Journal*, 91, 94–99. doi:org/10.1016/j.microc.2008.08.009
- Sak-Bosnar, M., Sakac, N. (2012). Direct potentiometric determination of diastase activity in honey. *Food Chemistry*, 135 (2), 827–831. doi:org/10.1016/j.foodchem.2012.05.006
- Salwen, M.J. (2007). Henry's clinical diagnosis and management by laboratory methods. In R.A. McPherson, M.R. Pincus (Eds). *Vitamins and trace elements* (pp.379–389). Elsevier.
- Schwartz, K.L., Austin, J.W., Science, M. (2012). Constipation and poor feeding in an infant with botulism. *Cmaj*, 184 (17), 1919–1922. doi:10.1503/cmaj.120340
- Sıralı, R. (2002). General bee keeping structure of Turkey. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 4 (2), 30–39.
- Spilioti, E., Jaakkola, M., Tolonen, T., Lipponen, M., Virtanen, V., Chinou, I., Moutsatsou, P. (2014). Phenolic acid composition, antiaterorganic and anticancer potential of honeys derived from various regions in Greece. *Plos one*, 2014, 9 (4), e94860. doi:10.1371/journal.pone.0094860
- Stefanidou, M., Maravelias, C., Dona, A., Spiliopoulou, C. (2006). Zinc: A multipurpose trace element. *Archives of Toxicology*, 80, 1–9. doi:10.1007/s00204-005-0009-5

- Suh, M., Thompson, C.M., Brorby, G.P., Mittal, L., Proctor, M.D. (2016). Inhalation cancer risk assessment of cobalt metal. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 79, 74–82. doi:10.1016/j.yrtph.2016.05.009
- Sultanoğlu, P. (2011). *Hatay İlinde üretilen balların eser element düzeyleri ve kemometrik yöntemlerle karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Sunay, E.A. (2006). Balda antibiyotik kalıntısı sorunu. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 6 (4), 143–148.
- Şahinler, N., Ceylan, A.D., Gül, A. (2004). 1970’li yıllardan günümüze Türkiye arıcılığının değerlendirilmesi. In L. Aydın, İ. Çakmak, N. Güneş (Eds), *II. Marmara Arıcılık Kongresi Bildiri Kitabı* (s151–183). Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa.
- Tayfur, M., Ünlüoğlu, İ., Bener, Ö. (2002). Alüminyum ve sağlık. *Gıda Dergisi*, 27 (4), 305–309.
- Terrab, A., Recamales, A.F., Hernanz, D., Heredia, F.G. (2004). Characterisation of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents. *Food Chemistry*, 2004, 88, 537–542. doi:org/10.1016/j.foodchem.2004.01.068
- Tolon, B. (1999). *Muğla ve yöresi çam ballarının biyokimyasal özellikleri üzerine bir araştırma*. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Tosi, E., Martinet, R., Ortega, M., Lucero, H., R'e, E. (2008). Honey diastase activity modified by heating. *Food Chemistry*, 106 (3), 883–887. doi:org/10.1016/j.foodchem.2007.04.025
- Tosi, E.A., R'e, E., Lucero, H., Bulacio, L. (2004). Effect of honey high temperature short-time heating on parameters related to quality, crystallisation phenomena and fungal inhibition. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 37, 669–678. doi:org/10.1016/j.lwt.2004.02.005
- Tripathi, R.D., Srivastava, S., Mishra, S., Singh, N., Tuli, R., Gupta, D.K., Maathuis, F.J.M. (2007). Arsenic hazards: Strategies for tolerance and remediation by plants. *Trends in Biotechnology*, 25, 158–165. doi:org/10.1016/j.tibtech.2007.02.003
- Turhan, I., Tetik, N., Karhan, M., Gurel, F., Tavukcuoglu, H.R. (2008). Quality of honeys influenced by thermal treatment. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 41, 1396–1399. doi:org/10.1016/j.lwt.2007.09.008
- Tutun, H., Kahraman, H.A., Aluc, Y., Avci, T., Ekici, H. (2019). Investigation of some metals in honey samples from west Mediterranean region of Turkey, *Veterinary Research Forum*, 10 (3), 181–186. doi:10.30466/vrf.2019.96726.2312

- Türkiye İstatistik Kurumu [TÜİK]. (2020), *İstatistik Veri Portalı*. <https://data.tuik.gov.tr> adresinden erişildi.
- Uriu-Adams, J.Y., Keen C.L. (2005). Copper, oxidative stress and human health. *Molecular Aspects of Medicine*, 26, 268–298. doi:org/10.1016/j.mam.2005.07.015
- Ünal, H.H., Oruç, H.H., Sezgin, A., Kabil, E. (2010). Türkiye’de, 2006-2010 yılları arasında, bal arılarında görülen ölümler sonrasında tespit edilen pestisitler. *Uludag Bee Journal*, 10 (4), 119–125.
- Ünsal, A., Tözün, M. (2007). Kurşun ve sağlığa etkileri, *Osmangazi Tıp Dergisi*, 29, 61–67.
- World Health Organization [WHO]. (2004). *Manganese and its compounds: Environmental aspects*. https://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad63_rev_1.pdf. adresinden erişildi.
- Yanez, L., Ortiz, D., Calderon, J., Batres, L., Carrizales, L., Mejía, J., Diaz-Barriga, F. (2002). Overview of human health and chemical mixtures: problems facing, developing countries. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110 (6), 901–909. doi:10.1289/ehp.110-1241270
- Yanniotis, S., Skaltsi, S., Karaburnioti, S. (2006). Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 72 (4), 372–377. doi:org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.017
- Yaramış, Ç.P. (2007). *Anemik ve anemik olmayan atların bazı eser element (çinko, bakır, demir) ve ağır metal (kurşun, kadmiyum) düzeylerinin belirlenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yıbar, A., Soyutemiz, E. (2013). Gıda değeri olan hayvanlarda antibiyotik kullanımı ve muhtemel kalıntı riski. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 8 (1), 97–104.
- Yokel, A.R., Hicks, L.C., Florence, L.R. (2008). Aluminum bioavailability from basic sodium aluminum phosphate, an approved food additive emulsifying agent, incorporated in cheese. *Food and Chemical Toxicology*, 46 (6), 2261–2266. doi:10.1016/j.fct.2008.03.004
- Yurdakök, K., İnce, T. (2008). Aşı Adjuvanları. *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*. 51, 225-239.
- Yücel, D. (2010). *Sakarya İli sanayi bölgesinin yakın çevresel ve şehir merkezinde oluşturduğu atmosferik ağır metal birikim seviyelerinin bir biyomonitör karayosunu (Hypnum cupressiforme hedw.) ve toprak örnekleri üzerinden araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Zonguldak.

Zandstra, B.H., De Kryger, T.A. (2007). Arsenic and lead residues in carrots from foliar applications of monosodium methanearsonate (msma): A comparison between mineral and organic soils, or from soil residues. *Food Additives Contaminants*, 24, 34–42. doi:org/10.1080/02652030600930568

Zanini, S., Marzotto, M., Giovino, F., Bassi, C., Bellavite, P. (2014). Effects of dietary components on cancer of the digestive system. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55 (13), 1870–1885. doi:10.1080/10408398.2012.732126

