

**T.C.  
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
ZOOTEKNİ ANABİLİM DALI  
ZZO-YL-2009-0002**

**ARICILIKTA KULLANILAN TEMEL PETEKLERDE  
NAFTALİN KALINTISININ BELİRLENMESİ  
ÜZERİNDE BİR ARAŞTIRMA**

**HAZIRLAYAN  
Aslı BAĞÇE**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Mete KARACAOĞLU**

**AYDIN-2009**

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b><u>Sayfa No</u></b>
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	ii
İNTİHAL BEYAN SAYFASI.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
EK ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	11
2.1. Balmumunun Yapısı.....	11
2.2. Balmumunun Kullanım Alanları.....	11
2.3. Balmumu ve Temel Peteklerle Bazı Arı Hastalıklarının Taşınması.....	13
2.3.1. Balmumu güvesi.....	13
2.4. Kalıntı Sorunu.....	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Materyal.....	25
3.2. Yöntem.....	27
3.2.1. SPME methodunun uygulaması.....	28
3.2.2. GC – MS (Gaz kromatografisi – kütle spektrofotometresi).....	34
3.2.3. Deneme planı ve süresi.....	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1. Bulgular.....	37
4.1.1. Ön çalışma sonuçları.....	37
4.1.2. Dört farklı işletmeden alınan temel peteklerdeki havalandırmanın naftalin düzeylerine etkisi.....	39
4.1.3. İşletmelere ait peteklerde naftalin düzeyleri.....	42
4.2. Tartışma.....	46
5. SONUÇ.....	49
KAYNAKLAR.....	51
EKLER.....	x

## **KABUL VE ONAY SAYFASI**

## İNTİHAL BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

**Adı Soyadı: Aslı BAĞÇE**

İmza:

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## ARICILIKTA KULLANILAN TEMEL PETEKLERDE NAFTALİN KALINTISININ BELİRLENMESİ ÜZERİNDE BİR ARAŞTIRMA

Aslı BAĞÇE

Adnan Menderes Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Zootečni Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mete KARACAOĞLU

Bu çalışmada, balmumuna zarar veren mum güvesine (*Galleria mellonella* L.) karşı kullanılan naftalinin temel petekdeki kalıntı düzeyinin belirlenmesi ve kültürel uygulamalarla azaltılması olanakları araştırılmıştır. Balmumu güvesi (*Galleria mellonella* L.) larva evrelerinde ballı, polenli ve yavrulu petekler üzerinde beslenirken, balmumunda da zarara neden olur. Bu çalışmada, eski kabartılmış peteklerden, temel petek üreten 4 işletmeden alınan temel peteklerin, başlangıç düzeyleri kalıntı miktarı, 60, 120 ve 180 gün süreyle havalandırılması sonucundaki kalıntı miktarları belirlenmiştir. Başlangıçta ortalama kalıntı miktarı,  $21.48 \pm 3.657$  ppb iken, 60 gün havalandırma sonrasında  $7.97 \pm 0.764$  ppb, 120 gün sonra  $6.22 \pm 0.290$  ppb ve 180 gün sonra da  $5.41 \pm 0.332$  ppb olarak saptanmıştır. Sonuç olarak, temel peteklerin 60 gün havalandırma ile kalıntı miktarının önemli düzeyde ( $P < 0.05$ ) azaldığı belirlenmiştir.

**2008, 54 sayfa**

**Anahtar Sözcükler:** Balmumu güvesi (*Galleria mellonella* L.), naftalin, temel petek, kalıntı.

## ABSTRACT

Msc. Thesis

### A RESEARCH ON DETERMINATION OF NAPHTHALENE RESIDUE IN WAX FOUNDATION

Aslı BAĞÇE

Adnan Menderes University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Animal Science

Supervisor: Prof. Dr. Mete KARACAOĞLU

In this study, the determinations of naphthalene residue used against to wax moth (*Galleria mellonella* L.) giving damage to the beeswax and the possibilities of cultural practices to lessen the naphthalene residue in the beeswax foundation were investigated. As the wax moth (*Galleria mellonella* L.) nourished on the wax comb with honey, pollen and broad in the larvae phases, it also causes important damages in the beeswax. In this study, the samples of wax foundations produced from old dark combs from 4 different factories were used to determine the residue levels at the initial and after 60, 120 and 180 days of airing. The average residue quantity at the beginning was  $21.48 \pm 3.657$  ppb, however the averages after 60, 120 and 180 days of airing were  $7.97 \pm 0.764$  ppb,  $6.22 \pm 0.290$  ppb and  $5.41 \pm 0.332$  ppb, respectively. Consequently, it was determined that the residue quantity of naphthalene on the wax foundations was reduced significantly after 60 days of airing ( $P < 0.05$ ).

**2008, 54 pages**

**Key words:** Beeswax moth (*Galleria mellonella* L.), naphthalene, wax foundation, residue.

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, balmumunun zararlısı *Galleria mellonella*'ya karşı kullanılan naftalinin, temel petekdeki kalıntı düzeyinin belirlenmesi ve kültürel önlemlerle azaltılması olanakları belirlenmiştir. Verilerin toplandığı 2006'dan 2008'e kadar naftalin düzeyleri Türk gıda kodeksi - Bal Tebliği'nde belirtilen naftalin düzeyine inmesi de havalandırma gibi kültürel önlemlerle azaldığı saptanmıştır. Naftalinin canlılar üzerindeki yaptığı zararlı etki düşünülecek olursa, çalışmanın önemi anlaşılacaktır. Bundan sonraki çalışmalarda, kimyasal madde kullanımının azaltılması, kültürel önlemler ile diğer araştırmalara örnek oluşturması amaçlanmıştır.

Bu çalışmayı öneren ve her zaman düşünceleriyle bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Mete Karacaoğlu'na çok teşekkür ederim. Projenin her aşamasında bana yardımcı olan Dr. Aytül Uçak Koç'a, bu tezin düzenlenmesi, tüm aşamalarında fikirlerini esirgemeyen ve destek olan çalışma arkadaşım Ziraat Yüksek Mühendisi Serhat Çerçi'ye çok teşekkür ederim.

Tezimin uygulama aşamasında anlayışından ötürü çalıştığım kurum, Aydın İli Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliği Başkanı Mehmet Sedat Güngör'e, Fen Bilimleri Enstitüsü 07002 No'lu "Arıcılıkta kullanılan naftalinin temel peteklerde kalıntısının belirlenmesi üzerinde bir araştırma" adlı projenin finansal kaynağını sağlayan ADÜ Bilimsel Araştırmalar Komisyonu Başkanlığına ve son olarak tez çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

**Aslı BAĞÇE**

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Şekil No

Şekil 1.1.	Temel peteğin basım makinesinden çıkmış görüntüsü.....	6
Şekil 1.2.	Temel peteklerin baskı makinesinden çıkmış görüntüleri.....	7
Şekil 1.3.	Büyük balmumu güvesinin peteklerde yaptığı zararın görünümü.....	9
Şekil 2.1.	Büyük balmumu güvesinin larvası, ergini ve petekte yaptığı zararı.....	14
Şekil 3.1.	Temel peteğin üstten görünümü.....	25
Şekil 3.2.	Havalandırmada kullanılan tel dolapların görüntüsü.....	26
Şekil 3.3.	Temel peteklerin çerçevelere takılmasında kullanılan malzemeler (tabla ve mahmuz).....	26
Şekil 3.4.	Manuel holder .....	30
Şekil 3.5.	Ultrasonik banyo.....	31
Şekil 3.6.	GC-MS cihazının görünüşü.....	34
Şekil 4.1.	Ön çalışma naftalin ve naftalinsiz temel peteklerin dönemlere göre değişimi.....	38
Şekil 4.2.	Uygulamaları yapılan peteklerin naftalin düzeylerine etkisi.....	42
Şekil 4.3.	Birinci petek üreticisi (A) işletmesine ait olan temel peteklerin dönemlere göre değişimleri.....	43
Şekil 4.4.	Birinci petek üreticisi (B) işletmesine ait olan temel peteklerin dönemlere göre değişimleri.....	44
Şekil 4.5.	Birinci petek üreticisi (C) işletmesine ait olan temel peteklerin dönemlere göre değişimleri.....	44
Şekil 4.6.	Birinci petek üreticisi (D) işletmesine ait olan temel peteklerin dönemlere göre değişimleri.....	45



## ÇİZELGELER DİZİNİ

### **Çizelge No**

Çizelge 1.1.	Türkiye'nin yıllara göre balmumu üretimi.....	4
Çizelge 1.2.	Balmumunun özellikleri .....	4
Çizelge 1.3.	Balmumunun bileşimi .....	5
Çizelge 1.4.	Naftalinin özellikleri .....	8
Çizelge 2.1.	Kullanılan akarisitlerde kalıntı miktarı.....	18
Çizelge 2.2.	Eritilen eski peteklerde akarisit kalıntısı .....	19
Çizelge 3.1.	Deneme planı ve süresi.....	36
Çizelge 4.1.	Ön çalışma kontrol grubu.....	38
Çizelge 4.2.	Denemede elde edilen verilere uygulanan varyans analizi sonuçları.....	39
Çizelge 4.3.	Farklı işletmelerin naftalin miktarlarına ait tanımlayıcı değerler.....	41

## EK ÇİZELGELER LİSTESİ

### Ek No

Ek 1	Bal tebliği.....	x
Ek 2	Türk standartları enstitüsü TS 2906 balmumu.....	xiv

# 1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki hızlı artış ve yaşam standardındaki yükselmeye bağlı olarak artan gıda talebi, üretim bileşenlerini geliştirerek karşılanmaya çalışılmaktadır. Talep artışının devam etmesi durumunda doğal kaynakların zaman içerisinde bunu karşılamada yetersiz kalacağı kuşkusuzdur. Geçtiğimiz 35-40 yıllık süreç içinde artan gıda talebini karşılamak üzere gıda arzı iki kat artırılmıştır. Gelecek 15 yıllık dönem içinde de arzın bugünkü düzeyinin iki katına çıkarılması gerekli olacaktır. Buradan; gıda arzının ilerideki dönemlerde benzer şekilde artırılmayacağı, bir başka deyişle artışın sürdürülebilir olmadığı ileri sürülmektedir (Ertuğrul ve ark., 2006). Öte yandan, artan nüfusun gereksindiği yaşam alanlarının büyümesi, bitkisel ve hayvansal üretim alanlarının daralmasına, daha yoğun üretim zorunluluğu ise daralan alanların niteliklerini yitirmesine neden olduğundan, birim başına üretimin ulaştırılması gereken sınırlar artarak erişilmesi daha da güç ya da olanaksız noktalara ulaşacaktır.

Önümüzdeki 25 – 30 yıllık süreçte nüfus artışına bağlı tarımsal ürün talebi artarken bir yandan da dünyanın iklim sisteminde değişikliklere neden olan küresel ısınmanın etkileri en yüksek zirvelerden, okyanus derinliklerine, ekvator dan kutuplara kadar dünyanın her yerinde hissedilmektedir. Kutuplardaki buzulların erimesi, deniz suyu seviyesinin yükselmesi ve kıyı kesimlerinde toprak kayıplarının görülmeye başlaması iklimlerin değiştiğini göstermektedir. İklim değişikliklerine dayanamayan bitki ve hayvan türleri azalmaya ya da tamamen yok olmaya yüz tutmaktadır.

Bugün karbon tarihleme tekniği ile buzulların belli katmanlarından alınan örneklerde çok uzun yıllara ait CO<sub>2</sub> miktarları belirlenebilmektedir. Bu teknik sayesinde önümüzdeki 50 yıl içinde yaşanacak sıcaklıklar hakkında güvenilir bilgiler edinilebilmektedir (Madra, 2007). Ülkemizde son yüzyıl içinde sıcaklığın her 10 yılda bir 0.2 °C arttığı, yağışların ise %10 azaldığı ve bu değişimlere bağlı olarak küresel ısınmadan en çok etkilenecek riskli bölgeler arasında ülkemizin de yer aldığı bildirilmektedir (Anonymous, 2002a).

Küresel ısınma sonucu iklimde yaşanacak tüm olumsuzluklardan, doğaya tamamen bağlı olan bal arısının da etkileneceği söylenebilir. Bal arıları, barınak içinde kendi iklimini yaratan türler olarak bilinse de, besin toplama faaliyetlerini 10-38 °C'de sürdürürler. Son günlerde başta Amerika, İspanya ve Hırvatistan olmak üzere bazı ülkelerde arıların gizemli bir şekilde ortadan kaybolduğu ya da hızlı bir şekilde kovan içi popülasyonlarının çevre kirliliği ve iklim değişikliğine bağlı olarak azaldığı gündeme gelmiştir (Uçak Koç, 2008).

Arıcılık, bitkisel kaynakları, arıyı ve emeği bir arada kullanarak, insanın varoluşundan bu yana beslenme, sağlık koruma ve sağaltma amacıyla kullanılmaktan vazgeçemediği bal, polen, arı sütü, arı zehiri, balmumu gibi ürünler ile günümüzde arıcılığın önemli gelir unsurlarından olan ana arı, oğul, paket arı gibi canlı materyal üretme faaliyetidir. Arıların tozlaşmadaki etkin rolü de düşünülürse arıcılığın tarım sektörü içerisinde asla küçümsenmemesi gereği ortaya çıkar (Fıratlı ve ark., 2000).

FAO kayıtlarına göre, ülkemizde 4.5 milyon dolayındaki koloniden 80 bin ton bal üretilmektedir. Koloni varlığı ile Çin ve Hindistan'dan sonra üçüncü, bal üretimi ile dördüncü sırada yer almaktadır (Anonymous, 2006). Türkiye arı varlığının ¼'ünü barındıran Ege Bölgesi, Karadeniz Bölgesi'nden sonra birim alanda en fazla koloninin bulunduğu bölgedir. Subtropik iklim koşullarının hüküm sürdüğü bölgede kışları ılık ve yağışlı, yazları kurak ve sıcaktır. Sahip olduğu iklim özellikleri ve bitki örtüsü Ege Bölgesi'ni sonbahar aylarından başlayarak mayıs ayına kadar diğer bölgelerden gelen göçer arıcıların yerleşim yeri haline getirmiştir. Göçer arıcılık faaliyeti sonucu bölgedeki koloni yoğunluğu yıl içinde değişim göstermektedir. Pamuk alanlarında başlayan yoğunlaşma daha sonra çam alanlarına kaymaktadır. Öyle ki; eylül-kasım ayları arasında bölgede koloni sayısının 2 milyona ulaştığı tahmin edilmektedir (Karacaoğlu ve Uçak Koç, 2007).

Ülkemizde 1960'lı yıllarda 1.5 milyon olan koloni varlığı 1990'lı yıllarda 3 milyon 500 bine, bal üretimi ise 10 bin tondan 60 bin tona yükselmiştir. Sonraki on yıllık süreçte koloni varlığımız 1 milyon daha artmasına karşın, bal üretimi yıllara bağlı dalgalanmalarla birlikte 70-80 bin ton arasında kalmış, 10 km<sup>2</sup>'ye düşen koloni

sayısı 45 adetten 55 adete çıkmıştır. Son 30 yılda koloni sayısı yaklaşık olarak 3 milyon artarken, arıların yararlandığı orman ve çayır mera alanları önemli ölçüde azalmıştır. Monokültür tarımın yaygınlaşması, tarım alanlarında zamansız ve yoğun pestisit kullanımı ve son yıllarda küresel ısınmanın iklimde meydana getirdiği değişimler bal arılarının yararlandığı nektar kaynaklarını olumsuz etkilemiştir. Oysa arıcılığı ileri olan ülkelerde son yıllarda koloni sayıları azalmış ya da sabit kalmış, birim koloni başına verim artmıştır (Fıratlı ve ark., 2005).

Arıcılıkta koloni verimliliğinin yüksek olduğu ülkeler incelendiğinde birim alana düşen koloni sayısının az olduğu görülmektedir. Türkiye’de koloni sayısının fazla olmasına rağmen koloni başına toplam bal verimi düşüktür. Bu verim düşüklüğünün en önemli nedenlerinden biri üstün nitelikli ana arı üretimi ve kullanımının olmamasıdır. Ana arı koloninin tüm özelliklerini taşıyan ve döllerine aktaran bireydir. Koloni verimliliği; ana arı ile döllerinin genetik yapılarına, kolonilerin bulunduğu yörenin iklim ve bitki örtüsüne, uygulanan bakım ve yönetim tekniklerine bağlıdır (Fıratlı ve ark., 2000). Arıcıların teknik bilgi ve eğitim düzeylerinin yetersiz oluşu, arı hastalık ve zararlılarına karşı etkili savaş yapılamaması, arıcılık organizasyonlarının yetersizliği, örgütlenme sorunu, ana arı üretiminin ihtiyacı karşılayamamasından dolayı yaşlı ve verimsiz ana arıların uzun süre kolonide tutulması, zirai ilaçlamanın bilinçsiz ve yoğun olarak yapılması gibi çok sayıda etmen de verimlilik ve kaliteyi etkilemektedir.

Ülkemizde balmumu üretiminin hemen tamamı temel petek yapımında kullanılmaktadır. Arıcılar kolonilerinde 4-5 yıl süre ile kullandıkları eski petekleri sızdırma yöntemi ile balmumu elde etmekte ya da olduğu gibi temel petek üreticilerine vererek karşılığında temel petek almaktadır. Kovanlarda en az 4 yıl süre ile kullanılan petekler bir yandan kolonide yaşanan hastalık etmenlerini öte yandan da hastalık ve zararlılara karşı kullanılan kimyasal kalıntıları içermektedir. Eski peteklerin Amerikan yavru çürüklüğü, kireç hastalığı etmenlerinden arındırılması için temel petek üretimi sırasında sterilizasyon zorunluluğu getirilmiştir. Ancak gerek kovan için kimyasal uygulamaları gerekse ballı, polenli peteklerin kovan dışında saklanması sırasında ülkemizde uzun süre uygulanan naftalin kalıntılarının

temel petek üretimi sırasında balmumundan uzaklaştırılmasına yazık ki olanağı bulunmamaktadır. Kimyasal kirlilik temel peteklerde de devam emektedir.

Ülkemizde balmumu üretimi 2000’li yıllarda 4500 tona ulaşmışken, yıldan yıla üretim düşmüştür (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Türkiye’nin yıllara göre balmumu üretimi (ton).

Yıllar	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Balmumu (ton)	4.527	3.174	3448	3130	3471	4178

DİE kayıtlarından 2006 yılı için düzenlenmiştir

Balmumu, işçi arı abdomeninin ventralinde bulunan dört çift balmumu salgılayan epidermal bezden sentezlenmektedir. Olağan koşullarda genellikle 12-18 günlük işçi arılar tarafından üretilmektedir. Balmumu katı, sarı veya krem rengindedir. Suda çözünmez, bazı ester karbon tetraklorid, benzen, aseton, benzin ve trikloroetilende çeşitli derecelerde çözülür. Balmumunun fiziksel özellikleri Çizelge 1.2’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.2. Balmumunun fiziksel özellikleri (Krell, 1996)

Erime Noktası	62 – 65 °C
Özgül Ağırlığı	0.952 – 975 g / cm
Kırılma İndisi	75 °C’de 1.43981.4457
Renk	Beyaz, sarı, kahverengi
Koku	Kendisine özgü, hafif
İzoloter Sabitesi	3.1 – 3.3
Asit Sayısı	16.6 – 20.7
Sabunlaşma Sayısı	90 – 96
Ester Sayısı	72 – 78
İyot Sayısı	4 – 12
Asetil Sayısı	15.1

Balmumu erimiş halden katı hale geçerken hacmi % 9.6 oranında azalır, bu oran bir araştırmacıya göre parafin mumundan daha azdır. Balmumu kolay bozulmayan bir materyaldir. Binlerce yıl öncesine ait balmumlarında bazı özelliklerinin çok az değiştiği ve bugün üretilmiş balmumları ile karşılaştırıldığında yapısının hemen hemen aynı olduğu görülmüştür (Crane, 1983).

Balmumu birçok bileşen ve bunların arasındaki reaksiyonlar sonucunda meydana gelen oluşumlardan ibaret bir karışımdır. 1940'lı yıllarda balmumunun renk lekelerini incelemeye ve propoliste pigment bölgesi saptamada *chromatography* kullanılmıştır (Tulloch, 1980). Bu teknikler sayesinde balmumunun kimyasal yapısının incelenmesinde büyük mesafeler alınmıştır. Balmumu 300 ayrı bileşik içermektedir. Uçucu bileşiklerden 100'den fazlası incelenmiş, fakat sadece 41 tanesi belirlenebilmiştir (Çizelge 1.4). Tulloch (1980)'a göre; bal mumunun % 56'sını 21 ayrı bileşikten, kalan % 44'ü ise minör bileşiklerdir. Bu minör elemanların yapısı büyük değişim gösterir. Bu bileşikler de balmumuna elastikiyet ve düşük erime noktası gibi özellikleri kazandırır. Balmumunun yapısındaki bileşiklerin çeşitleri, bunların birbirine oranları balmumunun erime noktasını daha aşağılara düşürür. Balmumunun kimyasal bileşimi çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Balmumunun kimyasal bileşimi (Schmidt and Buchmann, 1997)

Balmumunu oluşturan maddeler	Miktar (%)
Hidrokarbonlar	14
Monoesterler	35
Diesterler	14
Triester	3
Hidroksimonoester	4
Hidroksipoliester	8
Asit Ester	1
Asit Poliester	2
Serbest Asitler	12
Serbest Alkoller	1
Tanımlanamayanlar	6

Balmumu öncelikle temel petek yapımında (Şekil 1.1), eczacılık, diş hekimliği, heykeltıraşlık, parfümeri endüstrisi, mobilyacılık, su geçirmez malzeme yapımında, tıbbın bazı dallarında ve mum yapımında kullanılmaktadır. Mumlar ışık kaynağı olarak günümüzden yaklaşık 3000 yıl öncesinde Eski Mısır uygarlığında kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra Roma döneminde bugünkü şekillerine benzer hale gelmiştir.



Şekil 1.1. Temel peteğin basım makinesinden çıkmış görüntüsü (Şekerden, 2000)

Türk Gıda Kodeksi - Bal Tebliği'nde temel petek, balmumu, balın tanımı ve içeriği, balın naftalin, ticari glikoz ve nişasta içermeyeceği, bala hiçbir katkı maddesi katılamayacağı, balda bulunabilecek maksimum pestisit kalıntı miktarları ve baldaki veteriner ilaçları tolerans düzeyleri, balın ambalajlanması, etiketlenmesi, taşınması, depolanması, tescil ve denetimine ilişkin hükümler açık olarak belirtilmiştir (Anonymous, 2002b). Türk standartlarında balmumu ;"Balarısının (*Apis mellifica-Apis mellifera*) yaptığı peteğin eritilmesi ve yabancı maddelerden ayrılması ile elde edilen mumdur " şeklinde ifade edilmektedir. Balmumunun kendisine has koku ve görünüşte (ağartılmış beyaz, natürel beyaz, natürel sarı) olması, bozulmamış olması, organik yabancı maddelerle karışmış olmaması gerektiği de belirtilmektedir. Piyasaya arzı konusunda da yeni, temiz, kuru ve kokusuz, içindeki malın özelliğini bozmayacak özellikte ambalajlar içinde bulunması gereği vurgulanmaktadır (Ek 2). Balmumunun, hastalık etmenlerinin bulaşmasını önlemek için saf ve sterilize edilmiş olmasına dikkat etmek gereklidir. Ülkemizde diğer arı ürünlerine kıyasla balmumuna



gereken önem verilmekle birlikte yine de balmumu içine parafin gibi bazı maddelerin katılması vb. hilelerle de karşılaşılmaktadır.

Balmumunun uzun müddet saklanması ve işlenebilmesi için içindeki yabancı maddelerden (posasından, polenden) arındırılması gereklidir. Bu sızdırma işlemi ile olur. Sızdırma işlemi peteklerin doğrudan güneş ışığı ve ısısından faydalanılarak eritilmesi ile yapılabilir. Ancak genel olarak uygulanan sızdırma yöntemi kaynatarak sızdırma yöntemidir. Bu yöntemde, sızdırılacak mum yanmaması için yarı yarıya su ile karıştırılarak kaynatılır. Daha sonra bitkisel tellerden yapılan büyük çuvala (telis) dökülerek, üzerine basınç uygulanmak suretiyle temiz mumun çuvalın gözeneklerinden akması, artıkların çuval içinde kalması sağlanır. Dışarı akan su ve mum karışımının soğuması sağlandığında temiz mum su üzerinde bir tabaka halinde katılır. Bu işlem için kullanılan pres makineleri de vardır. Saf balmumu yoğun olarak petek yapımında kullanılır. Balmumları 120 °C’de 15 dakika sterilize edilerek işlenmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Temel peteklerin baskı makinesinden çıkmış görüntüleri (Şekerden, 2000)

Ülkemizde ihraç edilen balların yaklaşık % 90’ını çam balı oluşturmakta, ancak ihraç edilen ballar, naftalin, nişasta ve antibiyotik kalıntısı ve şeker içerdiği gerekçeleri ile Avrupa ülkelerinden geri dönmektedir (Korkmaz, 2001). Varraoanın girdiği ilk yıllarda yaşanan olumsuzluktan arıcılığımızın en az düzeyde etkilenmesi için başta naftalin olmak üzere pek çok ilacın varraoya karşı etkinliği araştırılmış ve arıcılara

önerilerde bulunulmuştur (Pekel ve ark., 1982). Aradan geçen zaman içerisinde varraoya karşı yeni ilaçlar geliştirilmiştir. Bal arısı kolonilerinde balmumu güvesine karşı naftalin kullanımının devam etmesi bal ve balmumunda kalıntı oluşturan naftalinin kanserojen etkilerinin olması süzme ve petekli ballarda naftalin kalıntısı olduğu tartışmalarını gündeme getirmiştir.

Naftalin, maden kömürü katranının damıtılmasından elde edilen, özel kokulu, beyaz, suda erimeyen, alkol, benzol ve eterde kolaylıkla eriyen antiseptik bir hidrokarbondur ( $C_{10}H_8$ ). Hızla buharlaşarak katı halden gaz haline geçmektedir. Balmumu peteklerinin mum güvesine karşı naftalinle korunması sonucu peteklerde naftalin konsantrasyonu artmaktadır. Yüksek düzeylere ulaşan naftalin, arılara toksik olabilmekte ve koloni kayıplarına varan sonuçlarla karşılaşmaktadır. Balmumu naftalini alır ve bir kısmı daha sonra bala geçebilir. Naftalinin fiziksel özellikleri Çizelge 1.4’de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Naftalinin fiziksel özellikleri (Kudchaker *et al.*,1978)

Kimyasal formül	$C_{10}H_8$
Molekül ağırlığı	128.17 kg/kmol
Normal kaynama noktası (havada 1.01325 bar)	217.993°C
Süblimleşme entalpisi	70.36 kJ/mol
Kritik sıcaklık	472.5 °C
Kritik basınç	40.51 Bar
Kritik hacim	413x10-6 m <sup>3</sup> /mol
Sıvı yoğunluğu 1.01325 bar	80.23 °C 1.01325 bar, 120 °C 1.01325 bar, 130 °C 0.978 0.946 0.938 kg/m <sup>3</sup>
Katı halde ısı iletim katsayısı	0.333 W/mK
Katı halde yoğunluk 20°C	1175.0 kg/m <sup>3</sup>

Arıcılıkta ballı, polenli peteklerin korunması için kullanılan naftalin, kovana taşınan ya da varrao mücadelesinde kullanılan pestisitler balmumu ve balda birikmektedir. Balda biriken pestisit ve ilaç kalıntıları bal hasat edildiğinde bir kereye mahsus olarak insanlara zarar vermekte, ancak balmumunda biriken naftalin ve diğer pestisitler, petek birkaç sezon kullanıldığından daha tehlikeli olmaktadır. Zira bu durumda yıl içerisinde kovana giren ilaçlarla birlikte peteklerde önceden birikmiş

olan pestisitler de yavaş yavaş bala karıştığı için eski petekler kovan içersinde potansiyel bir pestisit kaynağı olmaktadır (Wallner, 1995). Bu konuda yapılmış olan bir çalışmada bal ve balmumunda 10 yıl sonra yapılan kimyasal analiz sonucunda pestisit kalıntısına rastlanması kalıntı sorunu boyutunun ciddiyetini göstermektedir (Moosbechofer *et al.*, 1995).



Şekil 1.3. Büyük balmumu güvesinin peteklerde yaptığı zararın görünümü (Tutkun ve Boşgelmez, 2003)

Pestisitlerin bazıları çok az miktarda olsa bile canlı bünyesinde zararlı etkiler yaparlar. Yağ dokularında birikmek suretiyle kanser yapıcı, karaciğer yıpratıcı, böbrek fonksiyonlarını bozucu etkiler gösterirler. Bir kısmı ise vücutta birikmediği halde sinir hücrelerinde yaptığı tahribat sonucu unutkanlık, düşüncede yavaşlama, sinir kas koordinasyonlarında bozukluk ve öğrenme güçlüğü oluşturması nedeniyle çok tehlikelidir. Bu nedenle pestisitlerin bilinçli bir şekilde kullanımı, daha sonra da ürünler üzerindeki ve çevredeki kalıntı miktarlarının incelenmesi gereklidir (Uğurlu, 2000).

Arı hastalıkları genellikle yetersiz ya da uygun olmayan bakım ve beslemeden kaynaklanan yetiştiricilikle ilgili hastalıklardır. İyi bir bakım-besleme, düzenli seleksiyon, hastalıklara dayanıklı hatların geliştirilmesi ve koruyucu ilaçlamalarla bu hastalıklar önlenir, daha sağlıklı ve verimli bir üretim yapılabilir. Formik asit, diğer kullanılan kimyasal ilaçlar gibi bal ve balmumunda kalıntı bırakmamakta, hızlı

yarılanma ömrü ile varroa mücadelesinde olumlu sonuç vermektedir. Oysa son yıllara dek ülkemizde arıcıların çoğu bu konuda yeterince bilgilendirilmediği için kolay bulunan naftalin, paradiklorobenzen, malathion gibi son derece zehirli olan kalıntılarının yanı sıra arı ailesinin yaşamını da tehdit eden kimyasallarla varroa mücadelesi yapılmaktaydı. Ayrıca bu kimyasalların çoğu “daha çok etki etmesi” düşüncesiyle önerilen dozdan daha fazla kovana verilmiştir. Organik gıda tüketiminin önem kazandığı ve tüketici bilincinin geliştiği günümüzde Avrupa Birliği standartlarına uygun bal üretimi artık bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu nedenle arıcıların da konunun hassasiyeti nedeniyle gerekli önlemleri alarak, kolonilerini varroa mücadelesinde yönlendirmeleri gerekmektedir (Tolon ve Altan, 1999).

Günümüzde sürdürülebilir tarım ve gıda güvenliği kavramları önemli gündem maddeleridir. HACCP ve köken analizi gibi kurallar gıda üretiminde disiplinin sağlanması amacıyla geliştirilmektedir. Balda temel kirlilik kaynakları ne yazık ki arıcılık uygulamalarından kaynaklanmaktadır. Bunlar varroaya karşı kullanılan pestisitler, yavru hastalıklarına karşı kullanılan antibiyotikler ve büyük mum güvesine karşı kullanılan naftalindir. Türkiye’de bir sonraki yıl kullanılmak üzere kovandan çıkarılan ballı, polenli petekler, günümüzde yaygın olmamakla birlikte, mum güvesine karşı naftalin ile korunmuşlardır. Dört yıl süre ile kullanılan peteklerde diğer kimyasallar ile birlikte naftalin miktarları da artmaktadır. Yapılan çalışmalarda bal ve balmumunda kullanılan kimyasalların kalıntılarına rastlanmaktadır (Moosbechofer *et al.*, 1995). Avrupa’da kimyasal olarak daha çok paradiklorobenzen peteklerin korunmasında kullanılmaktadır. Bu nedenle, araştırmada naftalin kalıntısına yönelik bildirişler yerine (bulunamadıkları için) genel olarak kalıntı bildirişleri yer almıştır. Çalışmanın amacı, arıcılıkta eski peteklerin saklanması sorun olan büyük mum güvesine (*G. mellonella*), karşı kullanılan naftalinin temel petekteki kalıntı düzeyinin belirlenmesi ve belirli sürelerde temel peteklerin havalandırılması gibi kültürel önlemlerle azaltılması olanaklarının belirlenmesidir.

## **2. KAYNAK ÖZETLERİ**

### **2.1. Balmumunun Yapısı**

Balmumu 12-18 günlük işçi arıların abdomeninin ventralinde bulunan 4 çift balmumu salgılayan epidermal bez tarafından üretilmektedir. Arılar açısından balmumunun önemi; yuvaları, yavru alanları, besin kaynaklarını depoladıkları alanlar ve dans pistleri olarak sıralanabilir. Balmumu katı, sarı veya krem renginde belirli bir koku ve aromaya sahiptir. Balmumu yüzeyi kristale benzeyen petek hücreleri şeklindedir. Suda çözünmeyen balmumu bazı esterler, benzen, aseton gibi çözücülerde çözünür. Deneme şartlarında balmumu çözücülerden ayrılarak ya uzun, silindirik iğneler bazen alelade bir merkezden dağılan iğneler veya çok küçük iğ şeklindeki iğnelerin küre halinde veya dalgalar halinde dizilmesi şeklinde görülürler. Erime noktası 62-65 °C, özgül ağırlığı sudan daha hafiftir. Bu nedenle balmumu suda çözünmezken ester, aseton gibi bazı çözücülerde çözülür. İzoleter sabitesi 3.1-3.3, asit sayısı 16.6-20.7, sabunlaşma sayısı 90-96, ester sayısı 72-78, iyot sayısı 4-12, asit sayısı 15.1 özellikleri arasındadır (Krell, 1996). Balmumu birçok bileşimlerin ve bunların arasındaki reaksiyonlar sonucunda meydana gelen maddelerdir (Çizelge 1.3).

### **2.2. Balmumunun Kullanım Alanları**

Balmumu öncelikle temel petek yapımında, eczacılık, diş hekimliği, heykeltıraşlık, parfümeri endüstrisi, mobilyacılık, ayakkabıcılık, suya dayanıklı iplik yapımı, tıbbın bazı dallarında, kremlerde, merhemlerde, sakızlar, mürekkepler, hapların kaplanması gibi çok sayıda ürün yapımında kullanılmaktadır. Mum sanayinde ciddi miktarlarda kullanılmaktadır.

Dünyada mum olarak tanımlanan, petrol türevlerinden elde edilen mumun yanı sıra bitkisel ve hayvansal kökenli doğal mumlar da vardır. Doğal mumlar farklı fiziksel ve kimyasal yapıya sahip olup uzun zincirli yağ asitleri ve kökenine bağlı olarak

başka bazı kimyasal bileşikleri içerirler. Bal arılarından elde edilen mum özel kullanım amaçları ve zengin içeriği ile diğer mumlar arasında farklı bir yere sahiptir. Balmumu temel olarak arıcılıkta temel petek yapımında kullanılır. 20 gram balmumundan üretilen petek parçası 1000 gr balı taşıyacak sağlamlığa kavuşturulur. Balmumu propolis ile karıştırılarak yavru hastalıklarına karşı koruyucu özellik kazanır. Propolis ile birlikte balmumu kovanın yarık ve çatlaklarının kapatılmasında, kovana giren yabancı maddelerin kaplanıp izole edilmesinde de kullanılır. Eski petekler toplanır, tekrar kullanılmak üzere eritilir ve temel petek yapılır.

Yüzyıllarca yıl balmumu aydınlatmada en iyi materyal olarak kullanılmıştır. Ucuz petrol kökenli mumların kullanımından önce ucuz hayvansal yağlar ile sertleştirilen ve ucuzlatılan balmumu uzunca süre aydınlatmada kullanılmıştır. Antik mücevher ve sanat eserleri (incelik isteyen eserler) önce balmumundan yapılır daha sonra kıymetli materyal kullanılmıştır. Antik renkli duvar resimleri ve ikonlar balmumu içerirler ve bunlar değişmeden 2000 yıldan bu yana dayanmaktadırlar (Krell, 1996). Mısır mumyalarında balmumu ve propolis kullanılmıştır.

Günümüzde balmumu geniş ölçüde arıcılıkta, Katolik kilisesinde seramonilerde parafin ile karıştırılarak (balmumu %51) kullanılmıştır. Balmumu heykel ve modellerin (Madam Tussaud Müzesinde ünlülerin balmumu heykelleri gibi) yapımında, heykel ve mücevher tasarımında, dini sembollerin yapımında kullanılmıştır. Gıda sanayinde paketlemede ve ürün korumada, asitli gıdaların kapları yıpratmasından korumada, endüstride, özellikle elektronik ürünlerin çevredeki yüksek nemden korunmasında, aşınmayı önlemede, özel amaçlı iletim tellerinin yalıtımında balmumu kullanılmaktadır. Tekstil ve kağıt sanayinde su geçirmez özelliğinden yararlanılmaktadır. Batik sanatı ve geleneksel kumaşların boyanmasında, parlaticı ve cila ürünlerinde, eski eserlerin restorasyonunda balmumu kullanılmıştır. Matbaacılıkta metal matbaa harflerinin üzerlerinin kaplanmasında, mürekkep ve marker kalemlerin yapımında balmumundan yararlanılmıştır.

Kozmetikte emülsifiye solusyonlara sertlik kazandırılmasında, losyon ve kremlerin su tutma kapasitelerinin artırılmasında ve birçok kozmetik ürünlerde balmumundan

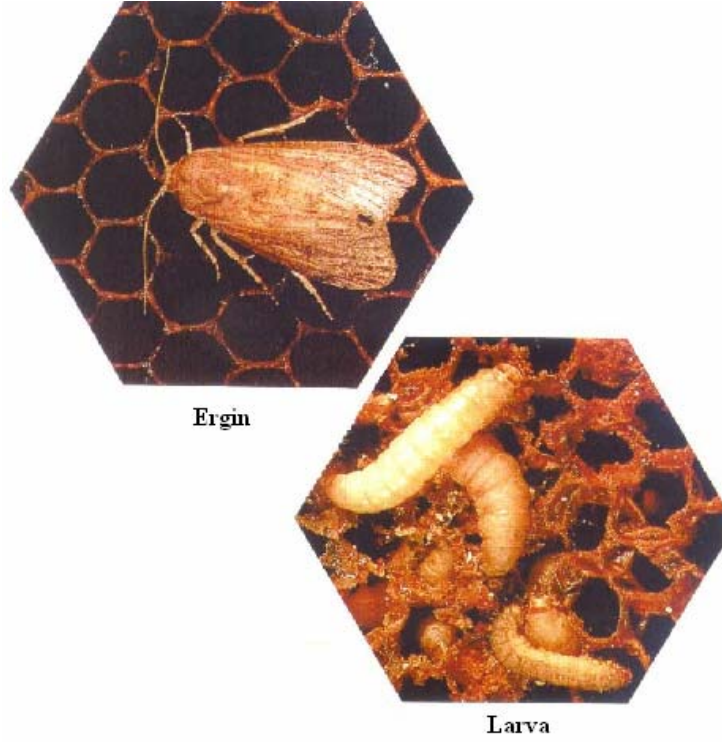
yararlanılmıştır. Ayrıca tıpta ilaçların kaplanması ve ilaçların etki mekanizmalarının genişletilmesinde de balmumu kullanılmıştır.

### **2.3. Balmumu ve Temel Peteklerle Bazı Arı Hastalıklarının Taşınması**

Arıcılığın gelişmesinde önemli engellerden biri de yavrularda ve ergin arılarda görülen hastalık ve zararlılardır. Yirminci yüzyılın başlarında temel petek kullanımına geçildikten sonra yavru hastalıklarının hızla yayıldığı saptanmıştır. Temel petek yolu ile Amerikan Yavru Çürüklüğü etmeni (*Paenibacillus larvae*), Avrupa Yavru Çürüklüğü etmenleri (*Bacillus alvei*, *B. gracilisporus* ve *Bacillus paraalvei*)'nin yayıldıkları belirtilmiştir. Ayrıca bir başka yavru hastalığı olan Kireç hastalığı ülkemizde ilk kez 1988 yılında saptanmıştır. Hastalık 2 yılda bütün ülkeye yayılmıştır. Hastalığın bu kadar hızlı yayılmasına yurt dışından gelen bulaşık balmumunun neden olduğu bildirilmektedir (Şekerden, 2000).

#### **2.3.1. Balmumu Güvesi:**

Genellikle zayıf kolonilerde önemli ölçülerde zarar yapan iki balmumu güvesi türü bulunmaktadır. Bunlar; iri yapılı *Galleria mellonella* L. ve diğeri daha küçük yapılı *Achroia grisella* F. türleridir. Büyük balmumu güvesi daha zararlıdır. Yaşamının yalnızca larva döneminde zararlı olan balmumu güvelerinin erginleri çalılık arazide yaşamını sürdürürler. Genellikle, akşamüstü ergin dişi kovana girerek yumurtalarını bal arılarının bozamayacağı yarık ve deliklere bırakır. Yumurtalar pembemsi krem veya beyazımtırak renkte olup, boyu eninden biraz uzun ve yaklaşık 0.5 mm'den biraz küçüktür. Normal koşullarda (24-26°C) bu yumurtalardan 5-8 gün içerisinde larvalar çıkar. Yeni çıkan larva ipeksi yapıdan oluşan bir tünel içerisinde peteğin taban kısmına doğru ilerlemeye başlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Büyük balmumu güvesinin larvası, ergini ve petekte yaptığı zararı (Tutkun ve Boşgelmez, 2003).

Sıcaklık ve besin varlığına bağlı olarak 1-5 ay arasında beslenir ve büyür. Larvalar özellikle polen yanında arı larvası gömlekleri ve dışkı ile beslenirler. Bu arada balmumu da yerler. Ancak, sadece bal mumu ile beslenen larvalar gelişimini tamamlayamazlar. Koyu ve eski petekler pek çok arı larva kalıntısı içerdiğinden dolayı büyük balmumu güvesi zararı açısından oldukça risklidir. Larvanın gelişmesi için en uygun sıcaklık 30-35 °C olup, 4-5 °C arasında beslenme ve gelişme olmaz. Düşük sıcaklıklarda larvalar uyuşuk ve uyku halinde kalır. Larva gelişimini takiben bir koza örer. Dişi kozadan çıktıktan 4-10 gün sonra yumurtlamaya başlar. Bir partide 100 yumurta bırakabilir. Yumurtlanan sayısı 300-600 arasında alabilmektedir (Tutkun ve Boşgelmez, 2003).

Gülşahin (1995), dişi kelebeklerin pupadan (krizalitten) çıktıktan kısa bir süre sonra yumurta bırakmaya başladığını, yumurtanın 80- 100 adetlik küçük paketler halinde kovan çatlaklarına, bazen petekler üzerine konulduğunu, larvanın tam gelişmesinin 30 °C'de ortalama 1 ayda krizalit devresinin 8-9 günde tamamlandığını, dişi kelebeklerin 12-20 gün, erkeklerin yaklaşık 26 gün yaşadığını, larvaların petekte



balmumundan başka çiçek tozu, arı larvalarının gömlekleri ve diğerk azotlu maddeleri içeren besinleri tükettiklerini belirtmiştir.

Erginler, 3-30 gün yaşar. Çiftleşen dişilerin büyük kısmı genellikle 7 gün içinde ölür. Bu zararlıya karşı yapılan kontrol çalışmalarında dünyada ve ülkemizde çeşitli kimyasal maddeler (*etilen dibromid, kükürtdioksit, asetik asit, kalsiyum siyanid, metilbromid* vb.), fiziksel uygulamalar (ısıtma, soğutma) ve biyolojik uygulamalar (*Bacillus thuringiensis*) kullanılmaktadır (Tutkun ve Boşgelmez, 2003).

Peteklerin 10 °C'nin altında örneğın, soğuk hava depolarında saklanması peteklerde bulunan güve yumurtalarının açılımını ve larva gelişimini engeller. Peteklerin -12 °C'da 3 saat veya -15 °C'da 2 saat bekletilmesi petekte bulunan yumurta da dahil olmak üzere bütün gelişme dönemlerindeki canlıyı öldürür (Tutkun ve Boşgelmez, 2003).

Kalıntı sorunu olmayan bazı kimyasal ilaçlar, boş kovanlara, balı süzölmüş ve depolanmış çerçevelere uygulanabilir. Fumigant etkili ilaçların bu alanda kullanılması daha uygun olmaktadır; çünkü, gazlar tüm galeri ve derinliklere nüfus edebilir. Havalandırma ile de zehirli gazlar ortamdandan uzaklaştırılır. Ülkemizde *G. mellonella*'ya karşı, geçmişte yaygın olarak naftalin kullanılmıştır. Fumigasyon için, ABD ve Avrupa ülkelerinde; Etilen dibromit (EDB), kükürt dioksit (Ritter et al. 1992, Charriere and Imdorf 1999), Etilen oksit (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), Karbon dioksit, Alüminyum fosfür (AlP) (Lee and Choi 1991), Kalsiyum fosfit (CaP) (Sattigi et al. 1993), Kalsiyum siyanit (CaCN), Metil bromid (CH<sub>3</sub>Br) (Morse 1980) gibi fumigant ilaçlar önerilmekte ise de ülkemizde bu fumigantlar ruhsatsız olduğu için üretici düzeyinde ender olarak kullanılmaktadır. Avrupa'da en etkili ve en yaygın olarak kullanılan fumigantlar etilen dibromit, karbon dioksit ve kükürt dioksit uygulamasıdır.

Ahmad, (1984), Pakistan'da yakılarak kullanılan toz kükürdün *G. mellonella* larva ve pupalarına karşı 14 gr, 28 gr ve 42 gr/kovan dozlarında denendiğini ve en yüksek etkinin kovana 42 gr kükürt uygulanmasından alındığını bildirmiştir.

Charriere and Imdorf (1999), İsviçre’de basınç altında sıvılaştırılmış SO<sub>2</sub>’nin püskürtülmesi veya kükürt çubuklarının yakılması yöntemi ile iki şekilde *G. mellonella* mücadelesi yapıldığını, bu metotların birçok ülkede de etkili güve mücadelesi olarak kabul edildiğini, SO<sub>2</sub>’nin uçucu bir gaz olması nedeniyle balmumu ve balda diğer fumigantlara oranla daha az tehlikeli olduğunu, yumurtalara etkisi olmadığı için ilk ilaçlamadan bir iki haftadan sonra mutlaka ikinci ilaçlamanın yapılması gerektiğini bildirmişlerdir.

Bogdanov *et al.* (2004), arı zararlılarından balmumu güvesine karşı fumigant insektisitlerden paradiklorobenzenin (PDCB) geniş ölçüde kullanıldığını bildirmektedirler.

*Bacillus thuringiensis*’in balmumu güvesi mücadelesinde önemli potansiyele sahip olduğu, 1960’lı yıllarda çeşitli ülkelerde ortaya konmuştur. *B. thuringiensis*’in büyük balmumu güvesi larvaları ve küçük balmumu güvesi (*Achoria grisella*)’ne karşı peteklerin hazırlanması sırasında kullanılabileceği Krieg (1974) tarafından belirtilmiştir. Ayrıca araştırmacı, *B. thuringiensis* preparatlarının insana ve bal arılarına zarar vermediğini ifade etmiştir.

Büyük balmumu güvesi larvaları, genç larva dönemlerinde *B. thuringiensis* spor ve kristal karışımına çok hassastır. Boşgelmez ve ark. (1983), tarafından yapılan bir çalışmada, büyük mum güvesi üzerinde laboratuvar koşullarında *B. thuringiensis*’ten hazırlanan toz preparatların etkileri araştırılmıştır. Büyük mum güvesi larvalarına karşı uygulanan preparat dozlarını sırasıyla, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3 gr şeklinde uygulamışlar ve 1.5- 3 gr’lık dozların etkili olduğu, genç larva evrelerinin ise 0.5-1 gr’lık dozlara duyarlı oldukları belirtilmiştir.

## **2.4. Kalıntı Sorunu**

Tarımda mekanizasyonun gelişmesi, üretim deseninin değişmesi, pestisitlerin yoğun olarak kullanılması ve çevre kirliliği, yararlı tozlayıcıların yuvalarını bozmakta, ekosistemde dengesizlikler yaratmaktadır. Son yıllarda Avrupa’da arıcıların

pestisitler yerine yağda eriyen organik asit kullanımına yöneldikleri görülmektedir. Bu tip uygulama yapılan arılıklarda, temel peteklerin daha önceden kalıntı içermemesi durumunda balmumunda kalıntıya rastlanmaktadır. Balmumunda suda eriyebilen, uçucu olmayan *fluvalinate*, kalıntı bırakan en önemli kimyasal olarak ortaya çıkmaktadır. Aynı oranda kalıntı eski balmumundan yapılmış olan yeni temel peteklerde belirlenmiştir. Bu temel petekler ülkeler arası petek ticareti ile satılıp alınmaktadır. Arıcılık dışında balmumu, farmakolojide, gıda ve kozmetik alanlarında da kullanılmakta ve kalıntılar son derece önemli sorunlar yaratmaktadır. Bu açıdan pek çok ticari işletme kendi denetimi açısından balmumunda en yüksek kalıntı değerini belirlemekte ve bu kalıntı limitinin 1 ppm'in altında olmasını istemektedirler. Kimyasal maddelerin arı ve insan sağlığı açısından son derece olumsuz etkileri ortaya konulmuş olmasına karşın, alternatif savaşım yöntemleri ortaya konulmadığı sürece kimyasal madde kullanımının devam edeceği, daha uzun yıllar kullanımından vazgeçilmeyeceğini ve tartışılacağını göstermektedir (Kumova, 2000).

Pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalar dünyada 1940'lı yıllarda, yurdumuzda ise 1950'li yılların sonunda başlamıştır. Arıcılıkta ilaç kullanımı sonucu oluşan kalıntı sorunu diğer ülkelerde de dikkatli bir şekilde izlenmektedir. Türkiye'de 1959 -1999 yılları arasında, kalıntı analizi üzerine toplam 67 çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğu bekleme süresi tespitine yönelik ruhsatlandırılma çalışmalarıdır (Durmuşoğlu ve Çelik, 2001). Pazardan alınan örneklerdeki pestisit kalıntıları üzerine ilk çalışmalar ise Otacı ve ark. (1971) ve Güvener ve ark. (1977), tarafından gerçekleştirilmiştir.

Arı ürünlerinde kalıntı belirlemek için yapılan araştırmalar sınırlı sayıdadır. Ayrıca bu çalışmaların hemen tamamı varraoya karşı kullanılan pestisitlerin petekte ve balda kalıntı miktarlarını belirlemeye yönelik yapılmıştır. Çalışmalarda balda ve peteklerdeki naftalin kalıntısı ayrıca değerlendirilmemiştir. Bu nedenle çalışmanın konusu peteklerde naftalin kalıntısı olmakla birlikte pestisit kalıntı araştırmaları bilgilerine yer verilmesi uygun bulunmuştur. *Bromopropylate*, *fluvalinate* ve *coumaphos* uygulamaları sonrası bal ve balmumunda kalıntı belirlenmiştir. Yapılan

bu araştırmaların tümünde balmumunda bulunan kalıntı balda bulunan kalıntı düzeyinin üzerinde çıkmıştır (Bogdanov *et al.* 1998). İsviçre'de uzun süre kullanım durumunda akarisit çeşitlerinin süzme balda, kuluçkalıkta, peteklerinde ve propolisteki akarisit kalıntı miktarları belirlenmiştir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Kullanılan akarisitlerin kalıntı miktarları (Bogdanov *et al.* 1998).

Aktif Madde	Her uygulamada aktif madde miktarı (mg)	Bal hasadından sonra uygulama zamanı	Maksimum kalıntı sınırı (MRL)* (mg/kg)
**B (1982)	1600	Sonbahar	0.1
***C (1987)	32	Sonbahar, Kış	0.05
****F (1991)	1600	Ağustos, Eylül	0.05
*****Flu (1991)	14.4	Ağustos, Eylül	0.005

Toplam aktif maddenin küçük bir kısmı (yaklaşık %5-10) \*MRL İsviçre için \*\* B: Bromopropylate, \*\*\*C: Coumaphos; \*\*\*\*F; Fluvalinate; \*\*\*\*\*Flu; Flumethrine

Bogdanov *et al.* (1998), yaptıkları çalışmada, laboratuvar koşullarında eritikleri bal petekleride akarisit kalıntı miktarının, eritilmemiş bal peteklerine oranla %170 artış gösterdiğini belirlemişlerdir. Peteklerin uzun süre ve daha yüksek sıcaklıklarda kaynatılması, balmumunda kalıntı miktarını etkilediğini ileri sürmüşlerdir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Eritilen eski peteklerde akarisit kalıntısı (mg/kg) (Bogdanov *et al.*, 1998)

	Balmumu (%)	bromoprophylate	coumaphos	fluvalinate	flumethrine
Eritilme öncesi petekler		19.6±0.3	14.8±0.3	14.8±0.3	20.3±1.3
1 Saat kaynatma	18	36.0±1.7	28.9±0.6	26.9±0.7	34.8±0.1
3 Saat kaynatma	24	34.8±1.2	27.8±0.0	26.5±0.8	33.4±1.2
1 Saat otoklavda (140 °C)	25	34,8±0.5	27.5±0.6	27.1±0.7	34.4±0.5
2 Saat otoklavda (140 °C)	22	34.0±1.5	27.9±2.0	24.3±1.0	31.2±1.7
Artış hızı (mum/petek)		1.8	1.9	1.6	1.6

Bulakeri ve Tufan (1986), Marmaris-Fethiye yörelerinden toplanan 134 bal örneğinde pestisit kalıntısını araştırmışlar ve 27 adet bal örneğinde *malaoxane* bulmuşlardır. Sonraki yıllarda *malaoxane* kalıntısına giderek daha az rastlandığını belirtmişlerdir.

Hammerling *et al.* (1991), Almanya'da 1986-1990 yılları arasında 330 adet bal örneğini *amitraz* kalıntısı yönünden analiz etmişler ve balların % 60' ında kalıntıya rastlamamış, ancak % 8.5' inde 0.05 mg/kg' dan daha fazla miktarlarda *amitraz* kalıntısına rastladıklarını belirtmişlerdir.

Fernandez and Lozano (1993), *amitraz*, *bromoprophylate*, *coumaphos* ve *fluvalinate*' in ballardaki kalıntısını gaz kromatografik ve spektrofotometrik yöntemleriyle belirlemişler ve kalıntı değerlerinin 1-40 ppb/kg arasında değiştiğini ifade etmişlerdir.

Ruijter and Matheson (1994), Hollanda' da arı kovanlarının sistemik ve diğer akarisitlerle varroaya karşı ilaçlandıklarını belirtilerek bu zararlının kimyasal savaşımında karşılaşılan en önemli sorunlar arasında pestisitlerin ruhsatlandırılma,

bal ve diğer arı ürünlerindeki kalıntı sorunu ile akarisitler ve diğer kimyasallar arasında oluşan sinerjik etkilerinin olduğunu vurgulamışlardır.

Garcia *et al.* (1996), farklı laboratuvarlardaki bal analizleri, birkaç istisna dışında, yüksek dozda akarisit uygulanan durumlarda kararlı lipofilik madde (yağda çözünür madde) kalıntılarının bulunabileceğini ifade etmişlerdir. Ancak özellikle akarisitlerin hasattan önce uygun zamanda ve tavsiye edilen dozlarda uygulandıklarında balda akarisit kalıntı problemine rastlanılmadığını açıklamışlardır.

Jimenez *et al.* (1997), *amitrazın* balmumunda kalıcı olmadığını aksine balmumunun kendisinin ve yüksek sıcaklıkların degradasyonu hızlandırıcı etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Fıratlı ve ark. (2000), gerek iç piyasada gerekse dış satımda bal ve bal ürünlerinin pazarlanmasında ciddi sorunlar yaşandığını bildirmişlerdir. Türkiye ballarının kalıntı içerdiği, standartlara uymadığı gibi gerekçelerle iade edildiklerini, hatta AB'nin Türkiye'den bal dışalımının 1999 yılı için askıya aldığını belirtmişlerdir.

Kolonkaya ve ark. (2001), 2000 yılında bal ve polen örneklerinde yapılan GC analizleri sonucunda *amitraz* ve *perizin* uygulaması yapılan hiçbir örnekte bu insektisitlere ait kalıntı saptanmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca kalıcı insektisitlerin yağda çözündükleri için balmumunda da çözünerek balmumu içinde biriktiğini ve zamanla bu miktarın artış gösterdiğini açıklamışlardır. Balmumu içinde depolanan bu maddelerin balmumunun tekrar kullanımı ile zamanla bala doğru hareket edebildiğini, bu nedenle de balmumundaki konsantrasyon ne kadar yüksek olursa, balda da o kadar kalıntı tespit edilebildiğini belirtmişlerdir. Yağda çözünen insektisitlerden olan *amitrazın* balda ve balmumunda stabil olmadığı için kalıntısının saptanamadığını ancak daha toksik olan 2.4 *dimethlanilin* metabolitinin balmumunda ölçülebilir olduğunu belirtmişlerdir.

Posyniak *et al.* (2003), balda sulfonamid kalıntısı ve kontrolü hakkında analitik yöntemler denediklerini belirtmişlerdir. Bal örneklerini homojenleştirip randımanlı

çalkalanarak; katı fazdan ekstraksiyon yöntemi ile ayırdıklarını, likit kromatografi (LC) ile *sulfocetamide* seviyesinin 0.1 µg/kg; bunun da 0.2 µg/kg *sulfathiozale* ve *sulfomethizine* olduğunu saptadıklarını belirtmişlerdir. Yaptıkları araştırmada, SCA (*sulfacetamide*), SMT (*sulfamethazine*) ve STZ (*sulfathiazole*) yöntemlerinin geçerli, varyasyon katsayısının önemli bulunduğunu bildirmişlerdir.

Reybroeck (2003), Belçika’da üretilen ve ithal edilen bal örneklerinde *sulphonamide* ve antibiyotik kalıntılarının etkilerini saptamıştır. Alınan örneklerde *streptomycin*, *tetracyclin*, *sulphonides*, *b-lactam* ve *chloramphenicol* gibi antibiyotik kalıntılarının bulunduğunu belirtmiştir. Sırasıyla 15 µg/kg *streptomycin*, 10 µg/kg *sulfamethine*, 10 µg/kg *penisilin*, 0.1 µg/kg *chloramphenicol* gibi antibiyotik kalıntısını saptadığını, ithal edilen bal örneklerinde, Belçika’da üretilen bal örneklerinden daha fazla bulunduğunu bildirmiştir.

Salter *et al.* (2003), bal için kapsamlı analiz sisteminin Charm II sistemi olduğunu, baldaki antibiyotik ve pestisit kalıntılarını bu sistemle doğru olarak saptadıklarını belirtmişlerdir. Charm II sisteminin temelinde, ilaç kalıntılarını belirli sınıftaki reseptörlerden yararlanarak belirlenebileceğini bildirmişlerdir.

Tsigouri *et al.* (2003), Yunanistan’daki bal ve balmumunda *fluvalinate* kalıntısını, AGC–ECD analitik yöntemine göre belirlemişlerdir. Ballardaki *fluvalinate* kalıntısının yılların geçmesine karşın artış göstermediğini, balmumundaki kalıntı seviyesinin denetim altına alınabildiğini, ballardaki kirlenmenin kalitesini de yüksek ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir.

Avustralya’da yıllık tahmin edilen bal üretimi 30 bin ton dolayında ve 9 bin ile 12 bin ton arasında bal ihraç edilmektedir. Varroanın yanında parazit akarlar, Amerikan yavru çürüklüğü ve Avrupa yavru çürüklüğü hastalıklarını da beraberinde getirdiği belirtilmiştir. Avustralya’da arıcılıkta kimyasal kullanımı *oxotetracyclin*, *hidrokloride* antibiyotikleri ile sınırlandırılmış, ticari ana arı yetiştiriciliğinde fumagillin ile muamele edilmiş antibiyotikler, *protozoa* enfeksiyonları ve mum güvesine karşı

fosfat gazı kullanımının peteklerde kalıntıya neden olduğunu bildirmişlerdir. (Mckee, 2003).

*Bromopropylate* (BP), *fluvalinate* (FV), *coumaphos* (C), *flumethrin* (FM) gibi akarisitlerin son yıllarda yaygınlaştığı belirtilmektedir (Bogdanov *et al.* 1998, Wallner 1999 ). Arıcılar tarafından kullanılan balmumunun bu maddelerle kirletildiği, balmumunda akarisit kalıntı ölçümlerinin her geçen gün daha da önem kazandığını belirtmişlerdir. Balmumunda BP, FV, FM'nin büyük değişim gösterdiğini saptamışlardır. Diğer taraftan balmumunun bala göre beklenildiğinden zor bir matris ve daha yüksek değişkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu yüksek değişkenliğe sebep olarak standartlardaki yanlış bir ayarlama, GC kolonlarının farklı karakteristikleri gibi nedenlerin olduğunu belirtmişlerdir ( Bogdanov *et al.* 2003).

Imdorf *et al.* (2003), akarisitlere karşı *apistan*, *folbex* ve *perizin* gibi kimyasalların kullanıldığını ve balmumunda kalıntıya neden olduğunu belirtmişlerdir. Balmumu, temel petek olarak geri kazanılmış ve akarisitler peteklerde birikerek varlıklarını devam ettirmişlerdir. Böylece balı, temel peteklerin kesin olarak kirlettiğinin ortaya çıktığını bildirmişlerdir. Wallner (1999), balmumunu analiz etmiş ve balmumundaki kalıntı düzeyinin 100 mg/kg'a yakın olduğunu belirtmişlerdir.

Bogdanov *et al.* (2004), arı zararlılarından balmumu güvesine karşı kullanılan *paradiklorobenzen* (PDCB) gibi insektisitlerin bal ve balmumunda yaptığı kalıntıları incelediklerini belirtmişlerdir. İsviçre'de ve ithal edilen bal ile balmumlarından örnekler aldıklarını, bu örnekleri Gaz Spektrofotometresi ile analiz ettiklerini bildirmişlerdir. İsviçre'ye ait balların ortalama %30'unda %13 PDCB kalıntısı, ithal edilen balların ise %7'sinin kalıntı içerdiğini, İsviçre'de tolerans değerinin 10 µg/kg olduğunu bildirmişlerdir. İsviçre ballarının bu tolerans değerinin üzerinde olduğunu buna sebep olarak da peteklerin geri dönüşümlü kullanılması ve depolama koşulları olduğunu belirtmişlerdir.

Bogdanov (2004), apiterapide polen, arı sütü gibi bazı özel besinlerin kullanıldığını belirtmiştir. Bu nedenle polen ve balmumunda kalite kriterlerinin standartları



oluşturulduğunu bildirmiştir. Besinlerin üretiminde kalite kriterleri üzerinde önemle durulsa bile balmumunun da kaliteli olması gerektiğini bildirmiştir. Balmumundaki kirliliğin çevrenin yanı sıra daha çok arıcıların kullandığı kimyasallardan kaynaklandığını belirtmiştir.

Tüze (2004), ballardaki amitraz kalıntısını HPLC yöntemi ile analiz ederek önce standardı ile ilgili çalışmalar yapmış ve daha sonra da ekstraksiyonları yaparak kalıntıları araştırdığını belirtmiştir. Bal örneklerinin %15'inde kalıntı saptadığını bildirmiştir. Bal örnekleri amitraz kalıntı miktarı Türk Gıda Kodeksi'nin kalıntı limit sınırının üstünde olup Amerika Kimya birliğinin limitini aştığını belirtmiştir.

Bogdanov *et al.* (2005), İsviçre'ye ait bal örneklerinde yüksek kalitede bal üretimi için self - control sistemini uygulamışlar, Avrupa Birliği yasalarına göre uygun olduğunu bildirmişlerdir. Avrupa'da gıda maddesi üreticilerince yasa da esas alınan HACCP sistemi uygulanırken, self - control sistemin uygulanmadığını oysa ki, balın mikrobiyolojide de önemli bir ürün olduğunu belirtmişlerdir. Baldaki kirlenmenin balın kalitesi için önemli bir faktör olduğunu, self - control sisteminin balın kalitesini etkileyen faktörlerin garanti ettiklerini bildirmişlerdir.

Weigel *et al.* (2005), kemoterapide sık kullanılan antibiyotiklerin kalıntılarını ballarda da görüldüğünü, bazı antibiyotiklerin kullanımı ile algılayıcılar tarafından GC-MS doğrulama analizi ile korumayı temel hedef olarak aldıklarını belirtmişlerdir. Bu çalışmada, *chloramphenicol* odaklandıklarını, kimyasal bağışıklığın indirgenmesinde kesinleştirme analizi ile hassas yüksek ölçüde GC veya negatif kimyasal iyonlaştırma GC-MS metotlarını kullandıklarını bildirmişlerdir. Her iki metotta birbirine paralel örneklerden çıkan sonuçlar, metotların hassasiyetlerini kıyasladıklarını, aralarında yüksek korelasyon saptadıklarını belirtmişlerdir.

Makhloufi *et al.* (2007), Cezayir'in çeşitli bölgelerinde 66 bal örneğinde analitik incelemeler yaptıklarını belirtmişlerdir. Uluslararası standartlarını *melissopalnolojik* analiz yöntemiyle kontrol ettiklerini belirtmişlerdir. Pazarlarda satılan balların

%62'sinin %38'inde kalıntı saptamışlar, kalıntıların balların üretiminin ve depolanması sırasında bala geçtiğini bildirmişlerdir.

Wilczynska *et al.* (2007), Polonya ballarında *organochlorine* böcek öldürücü ilaçlarının kalıntılarını; HCH, DDT, *aldrin*, *endrin*, *dieldrin*, *organochlorine* 178 bal örneğinde *kromatografik* cihazlarla tespit ettiklerini ifade etmişlerdir. Kalıntıların seviyelerini 60 µg/kg arasında bulduklarını, *organochlorine* böcek öldürücü ilaçların kalıntılarının Polonya ballarında önemli miktarlarda olduğunu, bu ilaç artıklarının özellikle Batı Polonya bölgesinden gelen ballarda görüldüğünü, bunun çevresel kirlenmeden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Kongpitak *et al.* (2008), Tayland'da *Apis mellifera*'da *Tropileaples mercedesae*'ye karşı *bayvarol*, *checkmite* ve *apistanların* etkilerini incelemişlerdir. *Bayvarol*, arılarda sorun olan akarlar için durdurucu özellikte olduğunu ve 6 haftada kolonilerde *apistan* ile muamele ederek akarları azalttıklarını saptamışlardır. Bazı arıcılar yasal olmayan onaylanmamış ürünler kullandığını ve direncin tekrar gelişmesi, insan tüketimi için bir risk olan balda kalıntılara sebep olabileceğini bildirmişlerdir.

## 3. MATERYAL VE YÖNTEM

### 3.1. Materyal

Bu çalışmanın materyalini, farklı işletmelerden alınan temel petekler oluşturmuştur. Bu işletmeler, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'ndan üretim iznine sahip olan işletmelerdir. Temel petek üretimi yapan işletmeler "Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nin Pestisit Kalıntıları bölümüne uymak zorundadırlar. Bu kurallara ek olarak balmumunda naftalin miktarı 10 ppb'den fazla olamaz " ibaresine uyma zorunluluğu vardır (Ek 1). Türkiye'de Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'ndan üretim iznini almış 57 adet firma bulunmaktadır. Araştırmanın materyalini oluşturan temel petekler 3 farklı bölgeyi temsil eden (Ege, Marmara ve Doğu Anadolu Bölgesi) üretim izni bulunan dört farklı işletmeden (A, B, C ve D) sağlanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Temel peteğin üstten görünümü

Araştırmada, Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootečni Bölümü Arıcılık uygulama ünitesi ve laboratuvarındaki ekipmanlardan yararlanılmıştır. Bu amaç için özel olarak hazırlanmış etrafı tellerle çevrili, 4 çekmeceli 4 dolap kullanılmıştır (Şekil 3.2). Çerçevelerin rahat hareket edebilmesi için çekmecelerde raylı sistemler kurulmuştur. Bunların dışında, temel peteklerin çerçevelere takılması için mahmuz, tel ve tablalar kullanılmıştır (Şekil 3.3). Deneme amacına uygun olarak farklı zamanlarda alınan temel petek örneklerinin saklandığı kavanozlar yer

almaktadır. Alınan örnekler, İzmir İl Kontrol Laboratuvarları Organik Tarım Ürünleri Kalıntı Analiz biriminde *in house GC-MS* (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrofotometresi) yardımıyla naftalin analizi yapılmıştır.



Şekil 3.2. Havalandırmada kullanılan tel dolapların görüntüsü



Şekil 3.3. Temel peteklerin çerçevelere takılmasında kullanılan malzemeler (tabla ve mahmuz)

### 3.2. Yöntem

Araştırmaya Mayıs 2006 yılında ön çalışma ile başlanmıştır. Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Arı laboratuvarında bir işletmeden sağlanan temel peteklerden, 30 tanesine naftalin uygulaması yapılmış diğer 30 tanesi ise kontrol grubunu oluşturmuştur. Naftalin uygulaması için, bir kuluçkalık ve iki ballık kullanılarak dip tahtasına 5 g naftalin homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Daha sonra temel petekler çerçevelere takılarak kuluçkalığa ve ballıklara yerleştirilmiştir. En üst ballığa sinek teli gerilerek aynı ölçüde naftalin uygulaması yapılmıştır. Oda sıcaklığında bir gün bekledikten sonra peteklerden 10'ar cm şeritler alınarak başlangıç naftalin düzeyleri belirlemek üzere alüminyum folyo ile sarılarak kavanozlarda analiz tarihine kadar bekletilmiştir. Tüm petekler (30 adet) 10'ar lı olarak ballıklara yerleştirilerek altı ve üstü sinek teli ile kapatılmış rasgele olarak Temmuz-Eylül-Kasım 2006 olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra havalandırması iyi olan bir odaya alınmıştır. Naftalinsiz grubu oluşturan temel peteklerden aynı yöntemle başlangıç örnekleri alınarak sinek teli gerilmiş ballıklara yerleştirilmiş ve rasgele Temmuz-Eylül-Kasım 2006 olarak isimlendirilerek farklı bir odada havalandırılmıştır. Deneme süresince 15 Temmuz- 15 Eylül- 15 Kasım 2006 tarihlerinde naftalinli ve naftalinsiz gruplardan 10'ar örnekten 10'ar cm şeritler kesilerek, alüminyum folyo ile sarıldıktan sonra kavanozlara yerleştirilmiştir. Örneklere ait kavanozlar farklı bir yerde analiz süresine kadar bekletilmiştir.

Araştırmanın ikinci yılında (2007), Aralık ayında 4 ayrı firmadan 30'ar temel petek sağlanmıştır. Toplam 120 temel peteğin başlangıçta içerdikleri naftalin düzeylerini saptamak amacı ile 10'ar cm şeritler kesilerek folyolara sarıldıktan sonra kavanozlarda analiz yapılncaya kadar saklanmıştır. Örnek alınan tüm petekler, tek tek çerçevelere takıldıktan sonra havalandırması kolay olan etrafı sineklik teli ile çevrilmiş, çerçevelerin kolay hareket edebilmesi için içersine raylı sistemler bulunan özel kasalara yerleştirilmiştir (Şekil 3.3).

Kasalardaki temel petekler 15 gün ara ile yerleri değiştirilerek havalandırılması sağlanmıştır. Deneme 180 gün sürdürülmüştür, 60 gün ara ile her bir işletmeye ait

peteklerden rasgele 10 adedi seçilerek örnekler alınmıştır. Alınan örnekler başlangıçta alınan örneklerde olduğu gibi analiz yapılıncaya kadar oda sıcaklığında saklanmıştır.

Denemede başlangıçta her işletmeye ait 30'ar temel petekten örnekler alınmış, 60. gün, 120. gün ve 180. gün havalandırma dönemlerinde her işletmeye ait 10 petekten toplam 240 adet örnek alınmıştır. Ancak analiz ücretlerinin projede öngörülenden çok daha yüksek olması nedeniyle; her döneme ait 10 ayrı petekten alınan örneklerden rasgele 3 örnek seçilmiştir. Böylece denemede toplam 48 örneğe ait peteklerde naftalin analizleri, İzmir İl Kontrol Laboratuvarları Organik Tarım Ürünleri Kalıntı Analiz biriminde *in house GC-MS* (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrofotometresi) yoluyla SPME metoduyla analiz edilmiştir. Elde edilen veriler, faktöriyel (4X4) deneme deseninde analiz edilmiş, grupların karşılaştırılması Duncan testi ile değerlendirilmiştir.

### **3.2.1. SPME Metodunun Uygulanması**

Katkı kalıntı laboratuvarında, bal, arı sütü, ve peteklerde naftalin kalıntı miktarı tespit edilmektedir. Solid Phase Micro Extraction (SPME) ile numunede naftalin kalıntı miktarının tespiti amacıyla, Fiberin mikroekstraksiyondaki iyonik gücünü kullanarak, numunedeki naftalinin elde edilerek tayin edilmesi esasına dayanmaktadır.

Kısaltma ve tanımlar solid phase micro extraction: SPME, gaz kromatografisi kütle dedektörü: GC – MS, hewlett packard: HPselektif iyonizasyon modu: SIM, alet – ekipman ve aksesuarlar: 1 ve 5 ml'lik pipetler, ölçülü balonlar; şifli, kapaklı, 100ml'lik, ultrasonik su banyosu ( İKL – KKL – UB. 01/02) (70 C'de), ultra toraks, hassas terazi (İKL – KKL – T.01/03), SPME Fiber Assembly (Supelco – Lot: P305674E), manuel holder (Supelco – 995- 0125) şekil 3.5'de gösterilmiştir. graduated screw top Vial (Supelco – Lot: 5796) (40 ml. Alviol kapağı kaplı), GC – MS (İKL – KKL – GC.01), autoinjector (İKL – KKL – OTS. 01) çözeltiler, kimyasal ve standart maddeler analiz sırasında, yalnızca aşağıda belirtilen analitik saflıktaki kimyasallar ve ultra saf su kullanılmıştır.

Naftalin Standartları (Aldrich 91-20-3), (Dr. Ehrentorfer – 20430CY, 80714), hekzan (Merck – 1.04368.2500) patlayıcı ve yanıcı bir kimyasal maddedir. Kesinlikle deri ile temas ettirilmemeli ve solunmamalıdır. Direk olarak ateşle muamele edilmemelidir. Saf su (Liichrosolv – 1.15333.2500).

Çalışma çözeltileri: 400 ppm'lik stok çözeltiden 0.1 – 1.0 – 5.0 – 10.0 ppb olacak şekilde hekzan ile seyreltilerek hazırlanır. Çalışma çözeltilerinin hazırlandığı hekzan aynı metotta GC – MS'e 1 µl enjeksiyon yapılarak naftalin olup olmadığına bakılır. Bu işlem 5 kez tekrarlanarak elde edilen alan standartların alanından düşülür.

Kalibrasyon, minimum standart konsantrasyonu sıfır olmak üzere, aşağıdaki yol izlenerek bir kalibrasyon eğrisi hazırlanır.

Standart çalışma çözeltisi, standart stok çözeltiden 0.5, 1.0, 2.5, 5 ve 15 ppm MeOH/su karışımı ile tamamlanarak hazırlanır. Standartlar çözeltiler, belirlenmiş koşullara göre GC –MS'e enjekte edilir. Standart konsantrasyonuna karşılık gelen alıkonma süresi, pik yüksekliği ve alan kaydedilir. Her bir standart çözelti için kaydedilen pik yüksekliği veya alan değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi hazırlanır.

Ekstraksiyon işlemi:

a. Önceden analizde kullanılacak su direk olarak 10 ml'lik vial içersine konularak SPME ile numune gibi analiz edilmiştir. Sudaki naftalin miktarı hesaplanarak kör olarak kullanılmıştır. Numuneden elde edilen alandan suyun alanı da çıkarılarak hesaplama yapılmıştır. 1 gr bal özel kapaklı 40 ml hacimli vialler içinde tartılmıştır. Saf su ile 10 ml'ye tamamlanmıştır. Vialin kapağı kapatıldıktan sonra iyice çalkalanarak karıştırılmıştır.

b. Enjektöre benzeyen (holder), ucunda uçucu komponentleri absorblama yeteneğine sahip fiber (100 µm çapında polidimetilsiloksan) vial kapağından içine sıvı kısma değmeyecek şekilde sokulmuştur. Manuel holder Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4. Manuel holder (Supelco – 995- 0125)

c. Ultrasonik banyoya konulmuş ve ısıtma kısmı çalıştırılarak 45 dakika 70 C’de bekletilmiştir. Süre dolunca ultrasonik banyo kapatılarak SPME vialden çıkartılmıştır (Şekil 3.5).





Şekil 3.5. Ultrasonik banyo

d. GC – MS enjeksiyon bloğuna sokulmuştur, start verildikten sonra 5 dakika sonra SPME çıkarılmıştır.

e. Örnekte naftalin retention time 9 – 12 dakikalar arasında target iyonu 128, 129, 102, 127 olan pik naftalin olarak ekstraksiyon iyon kromatogramdan standarttaki iyonların abundans oranıyla karşılaştırıldıktan sonra onaylanıp alanı tespit edilmiştir. Standardın pik alanıyla, örneğin pik alanı karşılaştırılarak hesaplama yapılmıştır.

SPME temizliği, analizden sonra cihazın inlet bloğunun sıcaklığı 280 °C'ye çıkarılarak fiber inlete sokulur. 30 ile 45 dakika arası bu sıcaklıkta termal temizlik yapılır. Fiber kesinlikle solventlerle temizlenmemelidir; sadece ısıyla temizlenebilir. Temizleme işleminden sonra inlet sıcaklığı 200 °C'ye düşürülerek cihaz üzerinde analiz başlatılır. Fiberin temizlenip temizlenmediği naftalin pikinin gözlenmesiyle tespit edilir. Gerekirse temizleme işlemi tekrarlanabilir. Bu şekilde fiber 40 – 50 analizde kullanılabilir.

Kromatografik şartlar:

Cihaz: GC – Mass, kolon koşulları: HP – 5 MS, const pressure, pressure: 75, flow: 1.3 ml/dak., solvent delay: 5 dakika, kütüphane: toxicology, inlet temperature: 200

°C oven temperature: 50 °C'de 2 dakika 10 °C / dakika artışla 250 °C toplam süre 22 dakika GC – MS Modu: SIM.

Gerekli cihazların kullanımı cihaz kullanım talimatlarına göre yapılır ve kayıtların girişi KKL – SR – 01 sürecine göre yapılır.

Veri analizi ve sonuçların hesaplanması, naftalin standardında ve analiz edilen numunede bulunan naftalin konsantrasyonu hesaplanmıştır. Hesaplama sırasında geri alma yüzdesi dikkate alınmıştır.

$$\text{Analiz Miktarı (ppm)} = (A2 / A1) \times (C1 / C2) \times 100 \times sf$$

A2: Numunenin pik alanı

A1: Standardın pik alanı

C1: Standardın konsantrasyonu (ppb)

C2: Tartılan örnek miktarı (g)

SF: Seyreltme Faktörü

Geri Alma:

Naftalin ilavesi: 6 defa 0.1 ppb ve 10 ppb standart numuneye eklenir ve homojen olacak şekilde ultra toraksta karıştırılır.

Numune: Naftalin içermeyen petek

İşlem: Numuneye uygulanan ekstraksiyon işlemi uygulanır.

Hesaplama: Sonuçlar hazırlanan standart çözeltilerinin linearitesi ile kontrol edilir.

$$R = (S \times 100) / Se$$

S: Standart ilave edilmiş numuneden elde edilen pikin yüksekliği veya alanı.

Se: Standart çözeltilerden elde edilen pikin yüksekliği veya alanı.

Metot Performansı (Validasyon):

İlgili Bileşiklerin En Düşük Tespit Edilebilir (Limit of Detection) ve En düşük Hesaplanabilir (Limit of Quantitation) Limiti:

LOD ve LOQ signal-to-noise oranına göre hesaplanır.

LOD: Signal-to-noise oranı olarak, bilinen aktif konsantrasyonun test sonucunun, blank numune test sonucu ile karşılaştırılarak minimum konsantrasyonun tespit edilmesiyle hesaplanır. Genellikle 3:1 kabul edilebilir orandır.

LQD: Signal-to-noise oranı olarak, bilinen aktif konsantrasyonun test sonucunun, blank numune test sonucu ile karşılaştırılarak minimum konsantrasyonun hesaplanmasıyla tespit edilir. Genellikle Signal-to-noise oranı 10:1'dir.

En az 5 farklı derişimde numune enjeksiyonu gözlenmesi gerekmektedir. LOD ve LQD hesaplanması amacıyla, 0.1, 0.2, 0.5, 1.2 ppb'lik standartlardan 5'er kez enjeksiyon yapılacak ( $5 \times 5 = 25$ ) ve en az 5 farklı konsantrasyonda gözlemlenerek sonuç 0.1 ppb olarak tespit edilmiştir.

Linearity (Doğrusallık): Belirlenen derişimler arasında (genellikle numune derişiminin % 60 - % 140) 5 ayrı standart hazırlanarak her standart 2 defa enjeksiyon yapılarak dedektör yanıtına göre derişim/alan grafiği çizilir. Bu derişim aralığının lineer olduğu ve çalışma derişiminin lineer aralığın içinde bulunduğu gösterilir. 1, 2,3,5,10 ppb'lik standarttan 5'er kez enjeksiyon yapılacaktır ( $5 \times 5 = 25$ ). Belirlenen derişimler arasında kalibrasyon grafiği çizilerek bu derişimlerin lineer olduğu ve çalışma derişimin lineer aralığın içinde olduğu gösterilecektir. Aynı zamanda minimum ve maksimum linear aralık belirlenecektir.

Seçicilik: Placebo (naphtaline içermeyen) numunesi metotta belirtildiği gibi hazırlanarak numune gibi analiz yapılmıştır. Naphtaline piki alıkonma zamanında Placebo'dan gelen herhangi bir pik olmadığı rapor edilmiştir.

Kesinlik: Numunelerden 6 tartım alınarak ayrı ayrı numuneler hazırlanıp, analiz edilmiştir. Bu işlem farklı günlerde, farklı cihaz ve kolon kullanılarak 2 analist tarafından yapılmıştır.

Tekrarlanabilirlik: Aynı numuneden en az 10 tane olmak üzere toplam 10 adet örnekten 2'ser paralel hazırlanarak, aynı kişi tarafından 2'ser kez cihaza enjeksiyon yapılacaktır ( $10 \times 2 = 20$  adet örnek,  $20 \times 2 = 40$  enjeksiyon). Standart sapma hesaplanmıştır.

Tekrar Üretebilirlik: Aynı örnekler farklı kolonda veya farklı kişiler tarafından analiz edilecektir.

Doğruluk: Numune hazırlığında belirtildiği gibi aktif madde içeriği teorik naftalin miktarının %80, %100, %120'si olacak şekilde placebo'ya ilave edilerek numuneler hazırlanmıştır: Recovery yapılarak geri alım oranları %80 - %120 arasında olacak şekilde 1,3,5,10,20 ppb'lik standarttan örneğe ilave edilerek % verim bulunmuştur. Bu işlem 5 adet petekte ayrı ayrı yapılmıştır ve 5'er kez tekrarlanarak 2'ser

enjeksiyon yapılmıştır. Her farklı standart konsantrasyondan recovery maddedeki gibi %'si hesaplanmıştır.

### 3.2.2. GC-MS (Gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi)

Gaz spektrometresinin çalışma prensibi; numunenin, kolonun ucunda yer alan enjeksiyon kısmındaki septum kauçuk lastik yardımı ile mikrolitrelik şırınga kullanılarak taşıyıcı gaz ortamına verilmesi ve enjektör kolon ve dedektörden geçerken operatör tarafından seçilmiş bir sıcaklık programıyla elektriksel olarak ısıtılması esasına dayanır. Böylece kolondaki sabit faz üzerinde farklı çözünürlüklere sahip uçucu organik bileşiklerin bireysel olarak ayrılması sağlanır. Dedektörden geçen bileşen, alıkonma zamanına bağlı olarak elektriksel bir sinyal verir ve bu cevap yazıcı veya çizici tarafından kromatogram olarak düzenlenir.



Şekil 3.6. GC-MS Cihazının Görünüşü

*GC* (Gaz kromatografi) ve *MS* (Kütle Spektrofotometresi) ünitelerinin birlikte çalıştırılarak yapı aydınlatması ve miktar tayininde kullanılan bir cihazdır. Şekil 3.6'de gösterilmiştir.

GC ünitesi: Finnigan Trace GC Ultra, injeksiyon, kolon, dedektör, kolon fırını ve autosampler olmak üzere beş kısımdan oluşmaktadır.

İnjeksiyon: S/SL (Spilt/Splitless) ve PTV (Programmable Temperature Vaporizer) olmak üzere iki kısımdan oluşur. S/SL injektörün uygulanması kolona etkin olarak örnek transferini sağlar. PTV injeksiyon ise split veya splitless çalışmada enjeksiyon boyunca sıcaklığın değişmesini sağlar.

Kolon: Kromatografik ayırımın meydana geldiği yerlerdir. Değişik uygulamalar için farklı tipte ve uzunlukta kolonlar kullanılır.

Dedektör: FID (flame ionization dedector) ve TCD (thermal conductivity dedector) olmak üzere iki dedektör sistemi mevcuttur. FID; stabilite ve denemelerdeki tekrarlanabilirliğin yüksek oluşu nedeniyle en çok tercih edilen dedektör tipidir. TCD ise CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gibi FID'e duyarlı olmayan bileşikler için kullanılır.

Fırın: Kolon fırını yüksel ısıl kararlılık, hızlı ısıtma, soğutma ve hava sirkülasyonu ile homojen bir sıcaklık bir dağılımı sağlar. Böylece analizin performansı ve kromatografik piklerin doğruluğu artar.

Autosampler: Finnigan Trace Gc Ultra cihazında AS 3000 sıvı autosampler ve HS 2000 headspace autosampler kısımları mevcuttur

MS ünitesi: Finnigan Trace DSQ, EI( elektronyonizasyonu) ve CI ( kimyasal iyonizasyon) olmak üzere iki adet iyonlaştırma modu içerir. Kütle ağırlığı 1-1050 u'dır.

EI (Elektron İyonizasyonu): Basit ve en çok kullanılan iyonizasyon tipidir. Fragmanlar elektronların çarpmasıyla elde edilir. EI modunda kütüphane taraması yapılabilir.

CI (Kimyasal İyonizasyonu): CI modunda molekülü iyonlaştırmak için "reagent" denilen çeşitli gazlar kullanılır (amonyak, metan, isobütan gibi). Kaynaktan

geçmekte olan ısı elektronlar bu gazları iyonlaştırır. Oluşan iyonlar nötral molekülle çarpışarak hidrojen transferini sağlar. Bu proses “reagent” gaz analit molekülüyle çarpışıkça devam eder. CI modunda molekül ağırlığı tayini yapılabilir.

### 3.2.3. Deneme Planı ve Süresi

Araştırmaya Mayıs 2006 tarihinde ön çalışma ile başlanmıştır. Aralık 2007 tarihinde 4 işletmeden alınan temel petekler satın alınmış, başlangıç numuneleri alındıktan sonra tüm petekler çerçevelere geçirilerek özel yapılmış havalandırma dolaplarına alınmıştır. Deneme planı ve süresi ayrıntılı olarak Çizelge 3. 1’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Deneme planı ve süresi

Tarih	Uygulama
Mayıs 2006	Ön çalışmanın yapılması
Aralık 2007	4 işletmeden temel petekler sağlanmıştır. Her işletmeden 30 petek rastgele seçilmiş, tüm peteklerden örnekler alınmıştır.
Şubat 2008	Her işletmeye ait peteklerin 10 tanesinden 60. günde örnekler alınmıştır.
Nisan 2008	Her işletmeye ait peteklerin 10 tanesinden 120. günde örnekler alınmıştır.
Haziran 2008	Her işletmeye ait peteklerin 10 tanesinden 180. günde örnekler alınmıştır.
Temmuz-Ağustos 2008 tarihleri arasında örneklerde naftalin analizi yapılmıştır. Elde edilen bulgular uygun istatistik yöntem ile değerlendirilmiştir.	

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Bulgular

#### 4.1.1. Ön Çalışma Sonuçları

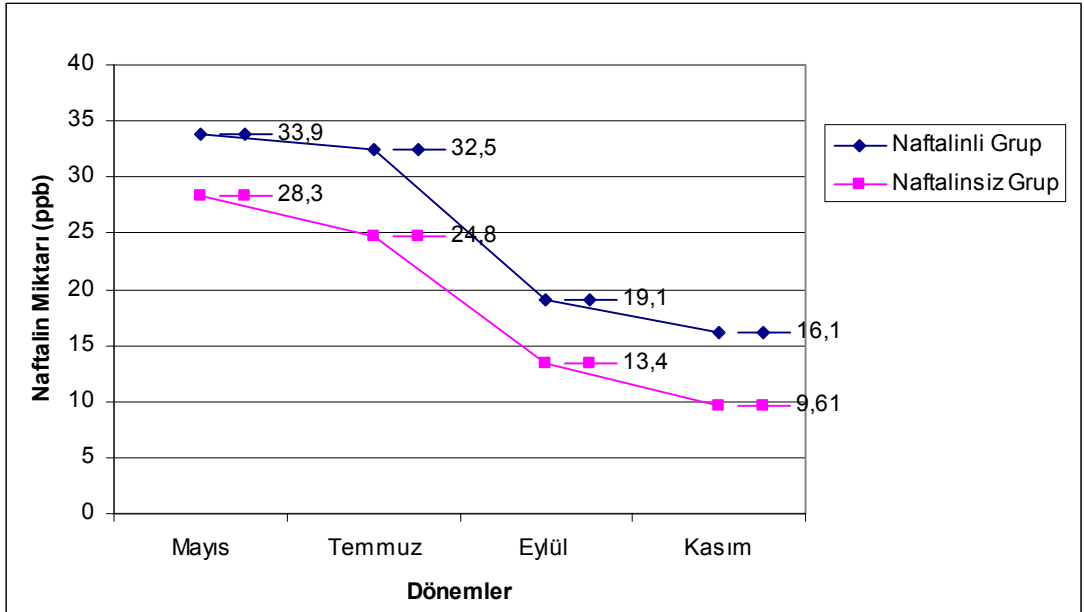
Araştırmaya 2006 Mayıs ayında ön çalışma ile başlanmıştır. Bu tarihte Aydın'da bir işletmeden sağlanan temel petekler çerçevelere takıldıktan sonra her grupta 30 adet olacak şekilde iki gruba ayrılmıştır. Birinci grup petekler ballıklara yerleştirilerek, kristal naftalin uygulaması yapılmıştır. Naftalin uygulaması sonrası her iki gruptan 10'ar çerçeveden örnekler alınmış ve kapaklı kavanozlarda analiz tarihine kadar saklanmıştır. Naftalinli ve naftalinsiz gruba ait temel peteklerden örnekler alındıktan sonra ballıklara yerleştirilmiş, alt ve üst yüzeyleri elek teli ile kapatılmıştır. Daha sonra her iki grup da farklı mekanlarda bekletilmiştir. Başlangıç örnekleri alındıktan (15 Mayıs 2006) iki ay sonra 15 Temmuz 2006'da ilk örnekler, 15 Eylül 2006'da ikinci örnekler ve Kasım 2006'da da son örnekler alınarak alüminyum folyo ile sarılarak analiz tarihine kadar kavanozlarda bekletilmiştir. Tüm örneklerin tek tek analiz edilme olanağı ekonomik nedenle mümkün olmadığından, her döneme ait (Başlangıç, Temmuz, Eylül, Kasım) 10'ar örneğin her birinden 5'er g alınarak analiz için gerekli olan 50 g balmumuna tamamlanmıştır. Böylece her döneme ait tek bir naftalin düzeyi belirlenmiştir. Bu ön çalışmaya ilişkin analiz naftalin düzeyleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi naftalinli ve naftalinsiz gruplarda başlangıç naftalin düzeyleri sırasıyla; 33.90 ppb ve 28.30 ppb olarak saptanmıştır. Bu değerler her iki grupta da temel peteklerde bulunmasına izin verilen 10 ppb'in oldukça üzerindedir.

Çizelge 4.1. Ön çalışmaya ait naftalin düzeyleri (ppb)

Gruplar	Dönemlere ait naftalin düzeyleri (ppb)			
	Mayıs 2006 (Başlangıç)	Temmuz 2006	Eylül 2006	Kasım 2006
Naftalinli (ppb)	33.90	32.50	19.10	16.10
Naftalinsiz (ppb)	28.30	24.80	13.40	9.61

Naftalinli ve naftalinsiz grupta sırasıyla; Temmuz ayında 32.50 ve 24.80 ppb, Eylül ayında 19.10 ve 13.40 ppb, Kasım ayında ise 16.10 ve 9.61 ppb olarak belirlenmiştir. Genel olarak başlangıç naftalin düzeylerinin (33.90 ve 28.30 ppb), 6 ay sonra havalandırmaya bağlı olarak naftalinli grupta 16.10 ppb'ye, naftalinsiz grupta ise 9.61 ppb'ye kadar azalmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Ön çalışma naftalin ve naftalinsiz temel peteklerin dönemlere göre değişimi



#### 4.1.2. Dört Farklı İşletmeden Alınan Temel Peteklerdeki Havalandırmanın Naftalin Düzeylerine Etkisi

Dört farklı işletmeden alınan temel peteklerde başlangıç, 60. gün, 120. gün ve 180. günlerdeki havalandırma sonucu toplanan 240 adet temel petek örneği, her döneme ait 10 ayrı petekten alınan örneklerden rasgele 3 örnek seçilerek, toplam 48 örneğe düşürülmüştür. Dört farklı firmadan sağlanan temel peteklerin naftalin miktarları aralarındaki farkların belirlenmesi için önce basit varyans analizi yapılmıştır. Daha sonra tüm örneklerden elde edilen veriler topluca faktöriyel (4X4) deneme deseninde analiz edilmiştir. Varyans analizi sonuçları Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Farklı grupların belirlenmesi amacı ile ortalamalara Duncan testi uygulanmış, sonuçlar Çizelge 4.3.’de sunulmuştur.

**Çizelge 4.2** Denemede elde edilen verilere uygulanan varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	S.D.	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması
İşletmeler	3	426.87	142.29**
Dönemler	3	2049.91	683.30**
İşletmeXDönem	9	812.66	90.30**
Hata	32	628.42	20.81
Genel	47	3917.86	

\*\* P<0.01

Faktöriyel deneme deseni modelinde yapılan varyans analizi sonucu işletmeler arası fark, dönemler arası fark ve İşletmeXDönem interaksyonu önemli bulunmuştur (P<0.01). Ancak dönem içi analizler sonucu işletmeler arasındaki farkların işletmelere ait peteklerde başlangıç naftalin düzeylerinden kaynaklandığı, 60, 120 ve 180. günlerde işletmeler arasındaki farkların önemli olmadığı saptanmıştır. Bu nedenle, 60, 120 ve 180. günlerde tüm işletmeler naftalin düzeyleri bakımından benzer bulunduğu grupların genel ortalaması verilmiş ve karşılaştırma bu şekilde yapılmıştır.

Çizelge 4.3’de de görüldüğü gibi, başlangıçta işletmelerden alınan örneklerden naftalin düzeyi  $21.48 \pm 3.657$  ppb iken 60 gün havalandırma sonucu 10 ppb’nin altına

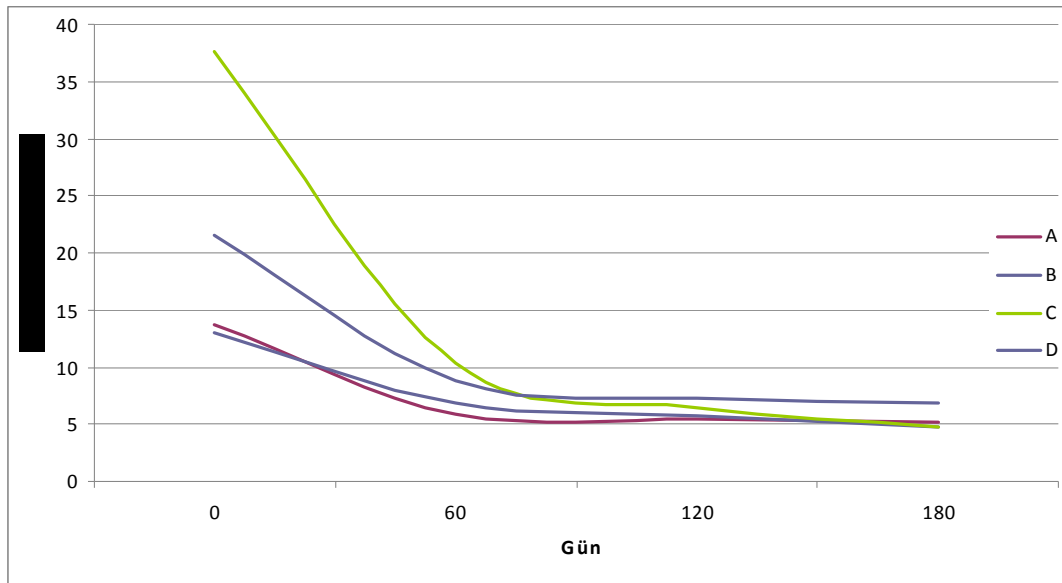
düşmüş ve  $7.97 \pm 0.764$  ppb olarak belirlenmiştir. Peteklerin daha uzun süre havalandırılması naftalin düzeylerinde önemli bir etki yaratmamış, peteklerdeki ortalama naftalin düzeyleri 120. günde  $6.22 \pm 0.290$  ppb'ye ve 180. günde  $5.41 \pm 0.332$  ppb'ye gerilemiştir.

Çizelge 4.3.Farklı işletmelerin naftalin miktarlarına ait tanımlayıcı değerler

İşletme	Dönemler							
	Başlangıç Naftalin düzeyi (ppb)		60 gün Naftalin düzeyi (ppb)		120 gün Naftalin düzeyi (ppb)		180 gün Naftalin düzeyi (ppb)	
	n	$\bar{X} \pm S_x$	n	$\bar{X} \pm S_x$	n	$\bar{X} \pm S_x$	n	$\bar{X} \pm S_x$
A	3	13.66±1.130 <sup>A</sup>	3	5.86±0.085	3	5.47±0.234	3	5.18±0.177
B	3	12.95±2.388 <sup>A</sup>	3	6.91±0.440	3	5.79±0.161	3	4.82±0.446
C	3	37.68±8.848 <sup>B</sup>	3	10.35±2.247	3	6.37±0.342	3	4.72±0.505
D	3	21.60±3.280 <sup>AB</sup>	3	8.77±1.287	3	7.25±0.858	3	6.91±0.608
GENEL	12	21.48±3.657 a	12	7.97±0.764 b	12	6.22±0.290 b	12	5.41±0.332 b

A, B, a,b;P<0.05

Denemede, işletmelere ait naftalin miktarları ilk 60 gün içerisinde hızla azalmış ancak daha fazla havalandırmanın peteklerdeki naftalin miktarının azalmasına etkisi önemli bulunmamıştır. Bu çalışmada, işletmeler arasında başlangıçta önemli bir farklılık olmasına karşın temel peteklerin 60, 120 ve 180 gün havalandırması ile işletmeler arasındaki fark ortadan kalkmıştır. Başlangıçta peteklerde naftalin miktarı bakımından işletmeler arası fark önemli iken ( $P<0.05$ ), 60 gün havalandırma sonucu önemli miktarda naftalinin peteklerden uzaklaştığını 120 ve 180 gün havalandırma sonucunda ise ilk 60 gün havalandırmadaki kadar büyük miktarda bir azalma olmadığı saptanmıştır (Şekil 4.2).



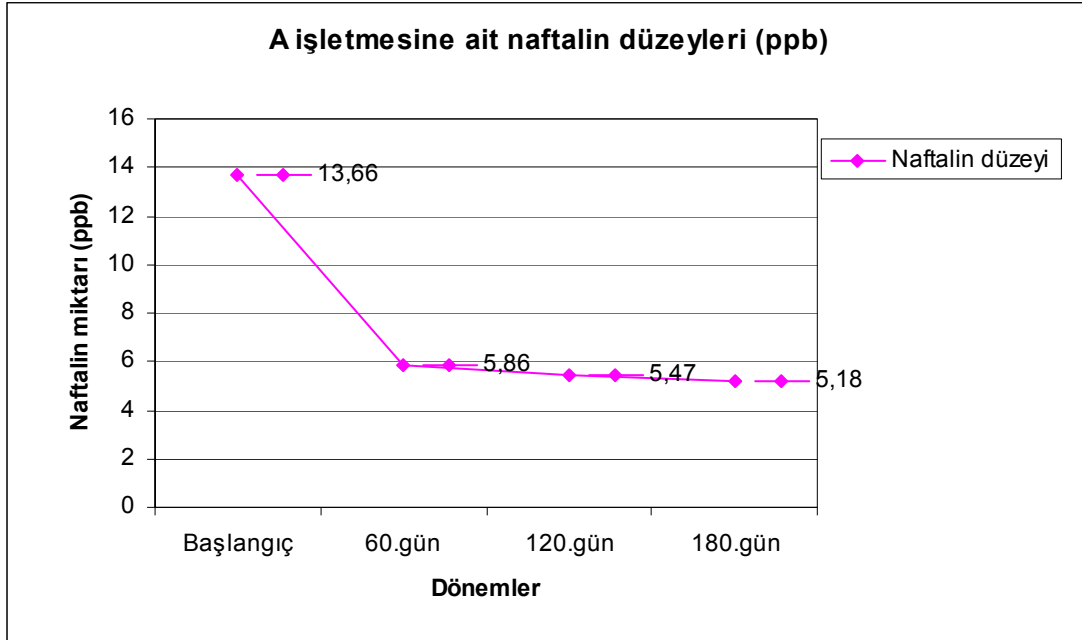
Şekil 4.2. Uygulamaları yapılan peteklerin naftalin düzeylerine etkisi

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre temel peteklerde bulunan naftalinin uzaklaştırılması için 60 günlük havalandırmanın uygun olacağı ancak daha uzun sürelerde havalandırmanın temel peteklerde bulunan naftalin düzeyinin düşmesini sağlarken, bu azalmanın 60. günden itibaren istatistik olarak farklı bulunmadığı belirlenmiştir.

#### 4.1.3. İşletmelere ait Peteklerde Naftalin Düzeyleri

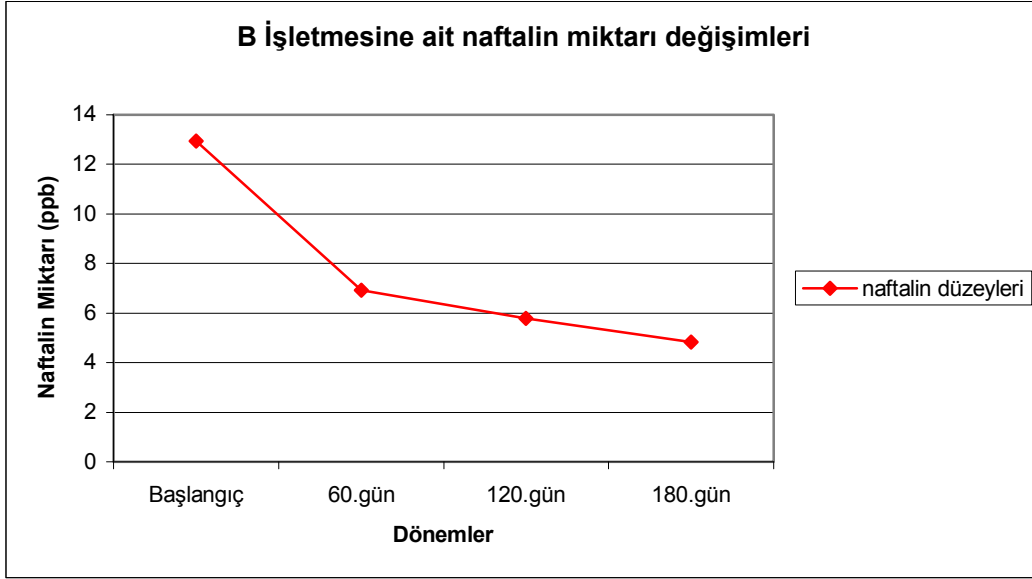
Çalışmanın bu bölümünde işletmeler tek tek ele alınmış ve 1. petek üreticisi işletmenin (A işletmesi) naftalin düzeylerine ilişkin olarak verilerden elde edilen sonuçlara göre, başlangıçta

saptanan naftalin düzeyi  $13.66 \pm 1.130$  ppb iken 60 gün süreyle havalandırılması sonucu  $5.86 \pm 0.08$  ppb'ye, 120 gün havalandırılması sonucu  $5.47 \pm 0.234$  ppb'ye ve 180 gün havalandırılması  $5.18 \pm 0.177$  sonucu seviyesine inmiştir (Şekil 4.3).



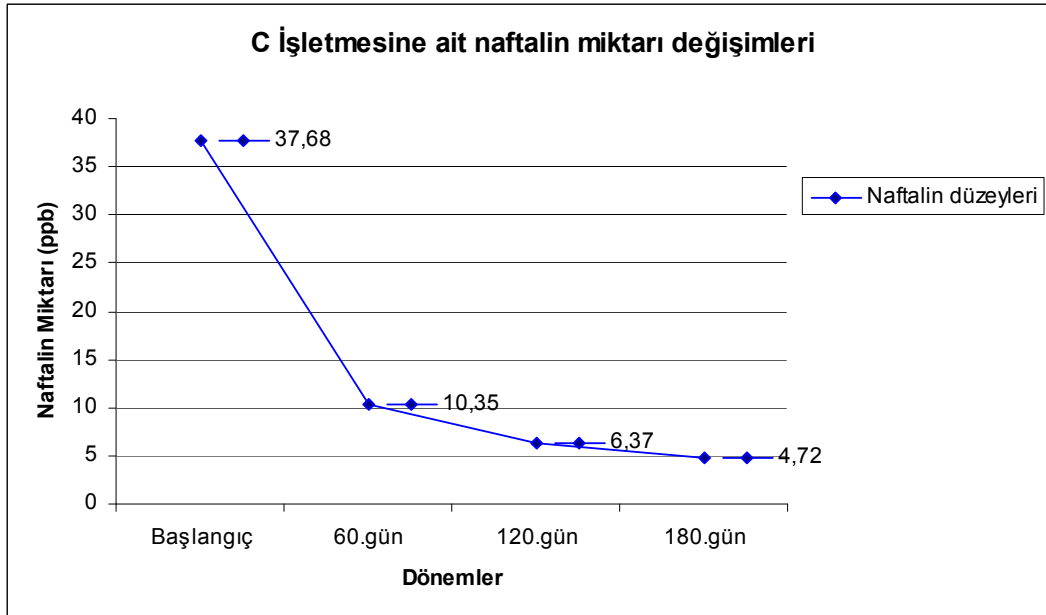
Şekil 4.3. Birinci petek üreticisi (A) işletmesine ait olan temel peteklerin dönemlere göre değişimleri

İşletmelerden 2. petek üreticisi işletmenin (B işletmesi) naftalin düzeylerine ilişkin verilerden elde edilen sonuçlara göre, başlangıçta saptanan naftalin düzeyi ortalama  $12.95 \pm 2.388$  ppb iken 60 gün süreyle havalandırılması sonucu  $6.91 \pm 0.440$  ppb'ye, 120 gün havalandırılması sonucu  $5.79 \pm 0.161$  ppb'ye ve 180 gün havalandırılması sonucu  $4.82 \pm 0.446$  seviyesine inmiştir (Şekil 4. 4).



Şekil 4.4. İkinci petek üreticisi (B) işletmesine ait olan temel peteklerin dönemlere göre değişimi

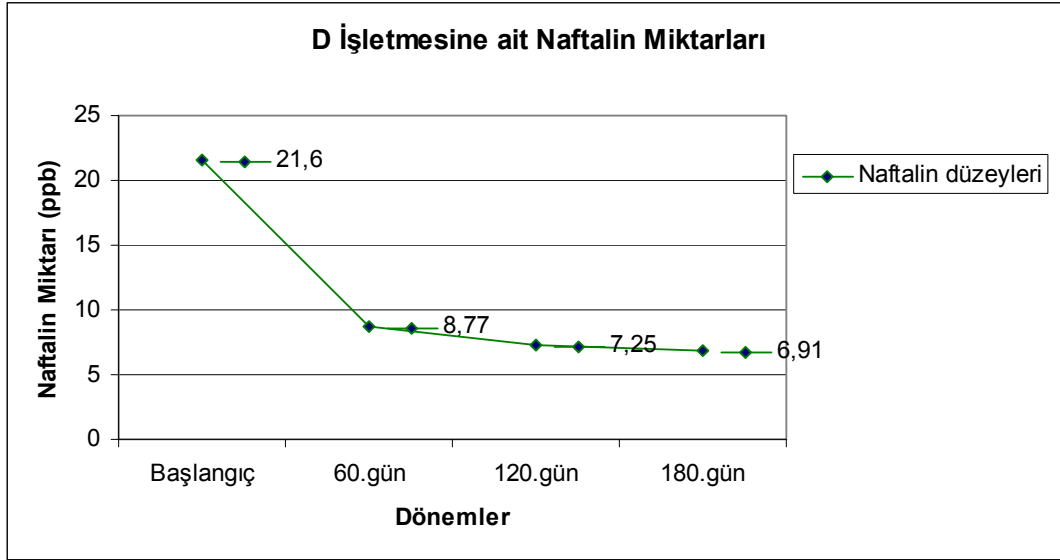
Petek üreticisi 3. işletmenin (C işletmesi) naftalin düzeylerine ilişkin olarak verilerden elde edilen sonuçlara göre, başlangıçta saptanan naftalin düzeyi  $37.68 \pm 8.848$  ppb iken 60 gün süreyle havalandırılması sonucu  $10.35 \pm 2.247$  ppb'ye, 120 gün havalandırılması sonucu  $6.37 \pm 0.342$  ppb'ye ve 180 gün havalandırılması sonucu  $4.72 \pm 0.505$  seviyesine inmiştir (Şekil 4.5.).



Şekil 4.5.

Üçüncü petek üreticisi (C) işletmesine ait olan temel peteklerin dönemlere göre değişimi

Petek üreticisi 4. işletmenin (D işletmesi) naftalin düzeylerine ilişkin olarak verilerden elde edilen sonuçlara göre, başlangıçta saptanan naftalin düzeyi  $21.60 \pm 3.280$  ppb iken 60 gün süreyle havalandırılması sonucu  $8.77 \pm 1.287$  ppb'ye, 120 gün havalandırılması sonucu  $7.25 \pm 0.858$  ppb'ye ve 180 gün havalandırılması sonucu  $6.91 \pm 0.608$  seviyesine inmiştir (Şekil 4.6.).



Şekil 4.6.

Dördüncü petek üreticisi (D) işletmesine ait olan temel peteklerin dönemlere göre değişimi

İşletmelerden alınan temel peteklerde başlangıçtaki naftalin miktarına uygulanan basit varyans analizine göre işletmeler arasındaki farklılık önemli ( $P < 0.05$ ) bulunmuştur. Başlangıç verilerine uygulanan Duncan testi sonucuna göre C işletmesi A ve B işletmelerinden farklı ( $P < 0.05$ ), D işletmesi ile benzer bulunmuştur.

## 4.2. Tartışma

Arıcılık en modern üretim tekniklerinin kullanıldığı işletmelerde bile doğa koşullarına çok sıkı bağlarla bağlıdır. Bal arıları nektar toplamak amacıyla uçuşa çıktıklarında geniş alanlarda çok sayıda bitkiyi ziyaret ederler. Bu nedenle arıcılık doğal çevrede yaşanacak olumsuzluklardan tarımın diğer faaliyet alanlarına göre çok daha fazla etkilenir. Arıcılık açısından verimliliği ve koloni yaşamını doğrudan etkileyen en temel faktör doğal koşullardır. Arıcılık açısından önemli olan diğer bir faktör de kovan içi koşullardır. Koloninin doğal kaynaklardan yeterince yararlanabilmesi için nitelikli ana arı, güçlü koloni popülasyonu ve yeterli gıda stoklarının yanı sıra hastalık ve zararlılardan da korunması gerekir.

Arıcılıkta, yetiştiricilik, bakım, besleme ve ıslah konularında yapılan çalışmalar kadar belki de daha fazla bal arısı hastalık ve zararlılarının tanımlanması, bunlara karşı savaş yöntemlerinin geliştirilmesi ve uygulamaya aktarılması konularında çalışmalar yapılmaktadır.

Günümüzde yaygın olarak bilinen bal arısı hastalıklarının ilk sıralarında yavru çürüklükleri (Amerika ve Avrupa yavru çürüklüğü) ve nosema hastalığı gelmektedir. Bunlara karşı farklı koruma ve savaş yöntemleri geliştirilmiş olmasına karşın geniş ölçüde kimyasal yöntemler kullanılmakta özellikle yavru çürüklüğüne karşı antibiyotik yaygın olarak uygulanmaktadır.

Arıcılıkta sağlık koruma açısından yaşanan diğer önemli bir sorun da varroa parazitidir. Akar grubundan olan zararlı hem yavrularda hem de erginlerde etkili olmaktadır. Bu zararlıya karşı kültürel önlemler başta olmak üzere ıslah çalışmaları, kalıntı sorunu yaratmayan kimyasallar kullanımı gibi uygulamalar önerilmeye çalışılsa da halen en yaygın savaş yöntemi akarisit etkili ilaçların kullanımınıdır.

Arıcılıkta arılar üzerinde doğrudan zararlı bir etkisi olmasa da ekonomik kayıplara neden olan büyük mum güvesi (*Galleria mellonella* L.) büyük ölçüde bal ve polen bulduran depolanmış



peteklerde zarar yapmaktadır. Arıcılar peteklerini depolama sırasında ortamda bal arısının bulunmaması nedeni ile daha özensiz davranabilmektedirler. Büyük balmumu güvesine karşı fiziksel (soğuk uygulamaları), ABD ve Avrupa Ülkelerinde; Etilen dibromit (EDB), kükürt dioksit (Ritter et al. 1992, Charriere and Imdorf 1999), Etilen oksit (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), Karbon dioksit, Alüminyum fosfür (AlP) (Lee and Choi, 1991), Kalsiyum fosfit (CaP) (Sattigi *et al.*, 1993), Kalsiyum siyanit (CaCN), Metil bromid (CH<sub>3</sub>Br) (Morse, 1980) ve fumigant insektisitlerden paradiklorobenzenin (PDCB) gibi kimyasalların geniş ölçüde kullanıldığı bildirilmektedir (Bogdanov *et al.*, 2004). Ancak ülkemiz dışında büyük mum güvesine karşı naftalin kullanımına ilişkin herhangi bir bilgiye ulaşılamamıştır.

Bu çalışmanın yürütüldüğü 2006-2008 yıllarında farklı zamanlarda ve farklı işletmelerden alınan tüm petek örneklerinde naftalin kalıntısına rastlanmıştır. Temel peteklerde saptanan bu kalıntılar eski peteklerin saklanması sırasındaki uygulamalardan kaynaklanmaktadır. Her işletmeye ait başlangıç naftalin düzeyleri Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre 10 ppb sınırının üzerindedir. Çalışma planlandıktan sonra 2006 yılında bir ön çalışma olarak Muğla ilindeki petek üreticisinden sağlanan temel peteklerde 28.30 ppb naftalin belirlenmiştir. Denemenin yürütüldüğü 2007 yılında ise 4 ayrı işletmeden alınan temel peteklerde ortalama 12.95 ppb ile 37.68 ppb en az 9 ppb ve en çok 55 ppb naftalin saptanmıştır. Yine 2008 yılında Haziran ve Temmuz aylarında alınan temel petek örneklerinde 11.78 ppb ve 15.70 ppb düzeyinde naftalin kalıntısı saptanmıştır.

Bal ve balmumunda ya da temel peteklerde naftalin kalıntı miktarlarının belirlendiği herhangi bir çalışmaya ulaşılamamış olması nedeni ile bu çalışmada belirlenen naftalin miktarlarını karşılaştırma olanağı bulunamamıştır. Ancak Avrupa Komisyonu Gıda ve Veterinerlik Ofisi'nin 2001 yılında (European Commission, 2001) yayınladığı Türkiye raporunda, Türk ballarında naftalin kalıntısının saptandığı bildirilmekte, 2000 yılında Avrupa Birliği ülkelerine ihraç edilen ballardan alınan örneklerden %32'sinde naftalin kalıntısına rastlandığı belirtilmektedir. Ayrıca Komisyonun 2007 yılı (European Commission, 2007) raporunda Ulusal Kalıntı Kontrol Planında (NRCP) bulunmamasına karşın ihracat öncesi naftalin analizlerinin de yapılması tavsiye edilmiştir. Araştırmada örneklerin alındığı işletmelerin sayısı az olarak düşünülebilir. Ancak

Türkiye'nin değişik yörelerinden ve farklı tarihlerde alınan örneklerin tümünde naftalin kalıntısının saptanması önemli bir bulgudur.

Dünyanın birçok ülkesinde büyük mum güvesine karşı yaygın olarak paradiklorobenzen (PDCB) kullanılmaktadır (Wallner, 1992, Bogdanov *et al.*, 2004). PDCB balda ve peteklerde kalıntı bıraktığı, toksik etkileri nedeni ile başta Almanya olmak üzere birçok ülkede sağlık sorunlarına yol açtığı bildirilmektedir. Paradiklorobenzen yerine kükürt, asetik asit, formik asit. *Bacillus thuringiensis* gibi ürünlerin kullanıldığı yöntemler önerilmektedir.

Araştırma sonuçlarının da gösterdiği gibi başlangıçta ortalama  $21.48 \pm 3.657$  ppb olan naftalin miktarı bir odada havalandırıldıktan 60 gün sonra ortalama  $7.97 \pm 0.764$  ppb'ye düşmüştür. Çalışmada saptanan dikkate değer bir sonuç da başlangıçtaki naftalin miktarı çok yüksek olan grupta azalmanın daha fazla olmasıdır. Ancak havalandırma süresinin uzatılmasının naftalin miktarında önemli bir azalmaya neden olmadığı, 120. günde ortalama  $6.22 \pm 0.290$  ppb'ye 180 gün sonra ise  $5.41 \pm 0.332$  ppb'ye gerilediği saptanmıştır.

## 5. SONUÇ

Ülke topraklarının geniş tarım alanlarına sahip olması yanında ekonomisinin de tarıma dayalı olması, bu alanda yapılan her türlü faaliyetin de önemini artırmaktadır. Tarımsal alanda her geçen gün yeni teknik gelişmelerin uygulamaya konulması, tarımın önemli bir kolu olan arıcılık çalışmalarında da kendini göstermektedir. Bal arıları bitki polinasyonunda yoğun ve etkili olarak görev almaktadırlar. Tarımın mono kültür şeklinde yapılması, toprak işleme, anız yakma, ormanların tahrip edilmesi ve orman yangınlarının artması nedeniyle, yabancı polinatörlerin doğadaki yuvaları da tahrip olmaktadır. Doğanın bu şekilde bilinçsizce yağmalanması ve tahrip edilmesi, polinasyonda eksikliğe, dolayısıyla tarımsal ürünlerin verimliliğinde bir azalmaya neden olmaktadır. Günümüzde bu açık, denetimi ve yetiştiriciliği insan eliyle kolaylıkla yapılabilen bal arısı kolonileri ile karşılanabilmektedir. Bal arılarının bitkisel üretime olan katkıları, arı ürünlerinden elde edilen gelirden kıyaslanamayacak kadar fazladır. Bu açıdan tarımsal faaliyetin yoğun bir şekilde yapıldığı ülkemizde, arı kolonilerinin sayısının bilinçli olarak artırılması, tarımsal üretimde verim ve kaliteyi olumlu yönde etkileyen önemli bir faktör olmaktadır.

Yoğun ilaç kullanımının yol açtığı gıda kirlenmeleri içerisinde önemli bir yeri olan bal ve balmumunda kalıntı sorunu, ülkemiz için hala önemini korumaktadır. İlaçların biyolojik dengeyi bozması, çevre kirliliği yapması, hastalık etmenlerinin dayanıklılık oluşturması ve kalıntı yaparak insan sağlığına zararlı olması gibi pek çok dezavantajı bulunmaktadır. Ülkemizde balda ve diğer arı ürünlerinde kalite kontrol kriterine göre değerlendirmeden iç tüketime sunulduğundan bal kodeksi oluşturulmuştur. Fakat halen günümüzde kalıntı sorunu çözümlenememiştir.

Arı ürünlerinden özellikle balmumu kuvvetli çekici madde olduğundan dolayı naftalin gibi uçucu olan bir pestisit bir sünger gibi çekmektedir. Uçucu olan bu madde bal ve balmumu tarafından emilmekte ve kanser yapıcı düzeyde kalıntı bırakmaktadır. Günümüzde sürdürülebilir tarım ve gıda güvenliği kavramları önemli gündem maddeleridir. HACCP ve köken analizi gibi kurallar gıda üretiminde disiplinin sağlanması amacıyla geliştirilmektedir. Balda temel kirlilik kaynakları ne yazık ki arıcılık uygulamalarından kaynaklanmaktadır. Bunlar varroaya karşı kullanılan pestisitler, yavru hastalıklarına karşı kullanılan antibiyotikler ve büyük mum güvesine karşı kullanılan naftalindir. Bu çalışmayı yürüten araştırmacılara göre naftalin yalnız Türkiye’de

kullanılmakta, Avrupa'da kimyasal olarak daha çok paradiklorobenzen peteklerin korunmasında kullanılmaktadır. Bu çalışmada arıcılıkta, peteklerin saklanması sorun olan Büyük mum güvesine (*G. mellonella*), karşı kullanılan naftalinin temel petekteki kalıntı düzeyi belirlenmiş ve temel peteklerin belirli sürelerde havalandırılması gibi kültürel önlemlerle azaltılmasının olanaklı olduğu saptanmıştır.

Bu çalışmada her işletmeye ait başlangıç naftalin düzeyleri Türk Gıda Kodeksi - Bal Tebliği'ne göre 10 ppb sınırının üzerinde bulunmuş, iki aylık bir havalandırma ile tüm işletmelerin naftalin düzeyleri 10 ppb'nin altına düşmüştür. Buradan yola çıkarak, arıcılara temel petekleri çerçevelere taktıktan sonra yaklaşık iki ay havalandırmayla kolonilere verilmesi durumunda, naftalin düzeyinin Türk Gıda Kodeksine göre kabul edilebilir sınırlar içinde olduğundan dolayı önerilebilir.

## **KAYNAKLAR**

- Ahmad, M. 1984. Biological control of greater wax moth, *Galleria mellonella* L. **Journal of Apicultural Research** (Pakistan), 32 (3) 319-323.
- Anonymous, 2002a. The Intergovernmental Panel of climate Change. IPCC Technical Paper [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch)
- Anonymous, 2002b. 28.04.2002 tarih ve 24739 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan “Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği” ne göre hazırlanmıştır. Tebliğ no 2002/30.
- Anonymous, 2006. <http://www.fao.org>.
- Bogdonav, S., Kilchenmann, V., Imdorf A. 1998. Acaricide Residue in some Bee Products. **J. Apic. Res.** 37: 57-67.
- Bogdanov, S., Kilchenmann, V. and Bütikofer, U. 2003. Determination of acaricide residues in beeswax: collaborative study. *Apiacta* 38 (2003). P: 235-245.
- Bogdonav, S. 2004. Quality and Standards of Polen and Beeswax. *Apiacta* 38 (2004). Page: 334-341.
- Bogdonav, S., Kilchenmann, V., Seiler, K., Pfefferlı, H., Frey, Th., Roux, B., Wenk, P. and Noser, J. 2004. Residues of para-diclorobenzene in honey and beeswax. **Journal of Apicultural Research** 43 (1): 14-16 (2004).
- Bogdonav, S., Fluri, P., Imdorf, A., Charriere, J.D. and Kilchenmann, V. 2005. Self Control System for the Production of High Quality Honey: The Swiss Example. *Apiacta* 40 (2005). Page: 28-33.
- Boşgelmez, A., Çakmakçı, L., Gürkan, B., Gürkan, F., Çetinkaya, G. 1983. Büyük mum güvesi, *Galleria mellonella* (L.) (Lep.: Galleridae) üzerinde *Bacillus thuringiensis*’in etkisi. *Mikrobiyoloji Bölümü.*, 17 (4): 233-242.
- Bulakeri, N. ve Tufan, G. 1986. İzmir ve Çevresindeki Ballarda Pestisit Kalıntılarının Saptanması. *İzmir Gıda Kont. ve Arş. Ens. 1985 Yılı Raporları*, 34-48s.
- Charriere, J.D., Imdorf, A. 1999. Protection of honey combs from wax moth damage. **American Bee Journal**, 139 (8): 627-630.
- Crane, E. 1983. Global Apiculture: a New Outlook. *Outlook on Apiculture* 12(3): 135-141.
- Durmuşoğlu, E. ve Çelik, C. 2001. Türkiye’de Pestisit Kalıntıları Üzerindeki Araştırmalar. **Türkiye Entomoloji Dergisi**, 25 (1): 65-80.
- Ertuğrul, M., Akman, N. ve Barıtçı, İ. 2006. Hayvansal Üretim. *Dünya Gıda Günü*, 13-14 Ekim 2006, s:64.
- European Commission, Food and Veterinary Office, 2001. Final report of a Mission carried out in Turkey from 8 to 12 October, 2001 in order to evaluate the control of residues in live animals and animal products. Report Nr. 3389. **EC Food and Veterinary Office**; Brussels, Belgium.
- European Commission, Food and Veterinary Office, 2007. Final report of a Mission carried out in Turkey from 1 to 10 October, 2007 in order to evaluate the control of residues in live animals and animal products. Report Nr. 7323. **EC Food and Veterinary Office**; Brussels, Belgium.
- Fernandez, M., Lozano, J. 1993. Gas Chromatographic- mass spectrometric method for the simultaneous determination of Amitraz, Bromopropylate, Coumpos, cymiazole and fulvalinate residue in honey. *Analyst*, 118 (12): 1519-1522.
- Fıratlı, Ç., Genç, F., Karacaoğlu, M. ve Genç, H. V. 2000. **Türkiye Ziraat Mühendisliği 5. Teknik Kongresi**, Ankara. 811-826.

- Fıratlı, Ç., Karacaoğlu, M., Gençer, H.V. ve Koç, A. 2005. Türkiye arıcılığına ilişkin değerlendirmeler ve öneriler. **TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, VI. Teknik Kongresi**, 3-7 Ocak 2005, 2. Cilt 743-752, Milli Kütüphane, Ankara.
- Garcia, M.A. , Fernandez, M.I. , Herrero, L.C. , Melgar, M.J. 1996. Acaricide residue determination in honey. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 56, p. 881-887, Springer - Verlag New York Inc.
- Gülşahin, H. 1995. Balarısı Hastalık ve Zararlıları. T.C. Ziraat Vekaleti, Neşriyat ve Haberler Md. Teknik Enformasyon Serv., Sayı: 721. Gürsoy Basımevi, Ankara. s:85.
- Güvener, A., Çifter, F., Türker, O., Körtimur, G. 1977. Gıda maddelerinde tarımsal ilaç bakiyelerinin araştırılması. **VI. Bilim Kongresi** Tarım ve Ormancılık Araştırma Grubu Tebliğleri, TÜBİTAK Yayınları, No:407, 229-237.
- Hammerling, B., Augustyniak, Risto, C.H. 1991. Gesamt-Amitraz rückstande in Bienenhonigen. *Die Nahrung*. 35 (10):1047-1052.
- Imdorf, A., Kilchenmann, V., Kuhn, R. and Bogdanov, S. 2003. Beeswax replacement in organic beekeeping is there a risk of contamination by residues in hive walls? *Apiacta* 38 (2003). P: 178- .
- Jimenez, J. J., Bernal, L. J., Del Nozal, M. J., Martini, M. T., Mayorga, A. L. 1997. Characterisation and monitoring of amitraz degradation product in honey. **J. High Resol. Chromatogr.**, 64. p. 81-84.
- Karacaoğlu, M. ve Uçak Koç, A. 2007. Ege bölgesi arıcılığında kısıtlar ve fırsatlar. **Ege Bölgesi Arıcılık Semineri**, 15-16 Şubat 2007, s:25-32.
- Kolankaya, D., Koçak, O., Sorgun, K., Erkmen, B. 2001. Varroa Hastalığına Karşı Kullanılan Pestisitlerin Dozu, Uygulama Yöntemleri Ve Kalıntı Analizleri Proje No:5.
- Kongpitak, P., Poglár, G. and Heine, J. 2008. The Efficacy of Bayvarol® and CheckMite+® in the Control of *Tropilaelaps mercedesae* in the European Honey Bee (*Apis mellifera*) in Thailand. *Apiacta* 43 (2008). Page: 12-16.
- Korkmaz, A. 2001. Ülkemiz Ballarında Kalıntı Sorunu ve İnsan Sağlığı Açısından Önemi. **Türkiye 2. Ekolojik Tarım Sempozyumu**, 14 – 16 Kasım 2001, s: 209-217. Antalya.
- Krieg, A. 1974. Possibilities of microbiological control of the greater wax moth *Galleria mellonella* L. *Z. Angew Entomol.* 74: 337- 343.
- Krell, R. 1996. Value Added Products From Beekeeping. *FAO Agricultural Services Bulletin*.
- Kumova, U. 2000. Ülke Arıcılığını Çağdaşlaştırma Konusunda Öneriler. **Teknik Arıcılık Dergisi**. Sayı 70.
- Kudchaker, A.P., Kudchadker, S.A., and Wilhoit, R.C. 1978. Naphthalene, *API Monograph Ser. 707, American Petroleum Institute*, Washington, D.C., 1978.
- Lee, M. L., Choi, K. S. 1991. Effects of controlling *Galleria mellonella* in honey be combs with aluminium phosphide, its residues and safety to honey bees. **Korean Journal of Apiculture**, 6 (1): 12-15. *CAB Abstracts* (1992), AN:920231447.
- Madra, Ö. 2007. Niçin Daha Fazla Bekleyemeyiz: Küresel Isınma ve İklim Krizi, Söyleşi: Ümit Şahin, Agora kitaplığı, s:363, İstanbul.
- Makhloufi, C., Schweitzer, P., Azouzi, B., Oddo, P.L., Choukri A., Hocine, L. and D'Albore, G.R. 2007. Some Properties of Algerian Honey. *Apiacta* (42) 2007. Pages: 73-80.
- Mckee, B. 2003. Prevention of residues in honey: A Future Perspective. *Apiacta* 38 (2003). P: 173-177.

- Moosbeckhofer, R., Wallner, K., Pechhacker, H., Luh., M., Womastek, R. 1995. Residue Level in Honey. Wax and Propolis After Ten Years of Varroa Treatment in Austria. The XXXIVth **International Apicultural Congress**. 15-19 August 1995. Lausanne, Switzerland.
- Morse, R. A. 1980. Honey Bee Pests, Predators and Diseases. Comstock Publishing Associates a Division of Cornell University pres. Ithaca and London, 430 pp.
- Otaçlı C., Tuğlular, P., Turhan, K., Barkın, S., Ertuğrul, G. 1971. Sebzelelerde parathion bakiyeleri. Bit. Kor. Bül. 12 (2): 124-128.
- Pekel, E., Doğaroğlu, M., Kumova, U. 1982. Varroa Savaşımında Naftalin Kullanımı Üzerine Bir Araştırma. Hayvansal Üretim. Sayı: 19-20. 33-37.
- Posyniak, A., Zmudzki, J., Niedzielska, J., Sniegocki, T. and Grzebalska, A. 2003. Sulfonamide residues in honey. Control and development of analytical procedure. *Apiacta* 38 (2003). P: 249-256.
- Reybroeck, W. 2003. Residues of antibiotics and sulphonamides in honey on the Belgian market. *Apiacta* 38 (2003). P: 23-30.
- Ritter, W., Perschil, F., Vogel, R. 1992. Comparison of the effect of various methods for the control of wax moths. *Allgemeine Deutsche Imkerzeitung*, 26 (1): 11-13. CAB Abstracts (1993-1994), AN: 930234018.
- Ruijter, A., Matheson, A. 1994. Issues in the control of varroa infestation. *New Perspectives on varroa*, 24-26.
- Salter, R. 2003. Charm II System – Comprehensive Residue Analysis System For Honey. *Apiacta* 38 (2003). P: 198-206.
- Sattigi, H.N., Lingappa, S., Kulkarni, K.A. 1993. Management of greater wax moth, *G. Mellonella (L.)* by using lime sulphur. *Karnataka journal of Apicultural Sciences*, 6 (3): 301-303. CAB Abstracts (1995), AN: 951115858.
- Schmidt, J. O. and Buchmann, S. L. 1997. Other products of the hive , In Graham, J. M. Ed. *The Hive and the Honey Bee*. Dadant and Sons, Hamilton, Illinois. Publishers of the *American Bee Journal* p.1324.
- Şekerden, Y. 2000. Mum Güvesi (*Galleria mellonella L.*)'ne Karşı Kullanılan Naftalin (PDCB)'nin Sakıncaları. **Teknik Arıcılık Dergisi**. Sayı:68.
- Tolon, B., Altan, Ö. 1999. Arı Ürünlerinin Dış Alım- Satımında Yaşanan Sorun ve Çözüm Önerileri. **Uluslararası Hayvancılık Kongresi**. 21- 24 Eylül 1999. İzmir.596 -601.
- Tsigouri, A., Spiroudi, U.M., Thrasyvoulou, A. and Diamantidis, G. 2003. Fluvalinate Residues in Greek Honey and Beeswax. *Apiacta* 38 (2003). P: 50-53.
- Tulloch, A. 1980. Beeswax-Composition and Analysis. *Bee World* 61, 47-62.
- Tutkun, E. ve İnci, A. 1992. Bal Arısı Zararlıları ve Tedavi Yöntemleri (Teşhisten Tedaviye ). Demircioğlu Matbaacılık, Ankara, 156s.
- Tutkun, E. ve Boşgelmez, A. 2003. Bal Arısı Zararlıları ve Hastalıkları Teşhis ve Tedavi Yöntemleri. Ankara.
- Tüze, Ş. 2004. Balarısı ( *Apis mellifera L.* ) (Hymenoptera: Apidae)'nda zararlı olan Varroa Jacobsoni Oudemans ( Balarısı Akarı) (Acarina: Varroidae)'ye karşı Kullanılan Amitraz (Varroaset)'in Ballarındaki Kalıntısının Araştırılması. Ankara Üniversitesi Bitki Koruma Ana Bilim Dalı, 2004.

- Uçak Koç, A. 2008. Kafkas (*Apis mellifera caucasica*), İtalyan (*Apis mellifera ligustica*) Irkları ve Anadolu Arısı Ege Ekotipi (*Apis mellifera anatoliaca*) ile bazı melezlerinin Ege Bölgesi Koşullarında Koloni Gelişimleri, 2008. s:5.
- Uğurlu, S. 2000. Zirai Mücadele İlaçlarının İnsanve Çevreye Etkileri. Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Sunumlar, Ankara.
- Wallner, K. 1995. The Use of Varoacides and their Influence on the Quality of Bee Products. **The XXXIVth International Apicultural Congress**. 15-19 August 1995. Lausanne, Switzerland.
- Wallner, K. 1992. The residues of p-diclorobenzene in wax and honey. **American Bee Journal** 132 (8): 538-541.
- Wallner, K. 1999. Varroacides and their residues in bee products. *Apidologie* 30 235-248.
- Weigel, S. Gatermann, R. and Harder, W. 2005. Screening of honey for residues of antibiotics by an optical biosensor. *Apiacta* 40 (2005). P: 63-69.
- Wilczynska, A. and Przybylowski, P. 2007. Residues of Organochlorine Pesticides in Polish Honeys. *Apiacta* 42 (2007). P: 16-24.



## EK 1.

### Türk Gıda Kodeksi - Bal Tebliği (Tebliğ No: 2005/49)

17.12.2005 tarih ve 26026 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren Bal Tebliği’nin amacı ; balın, tekniğine uygun ve hijyenik şekilde hazırlanması, işlenmesi, depolanması, nakledilmesi ve pazarlanması aşamalarında taşınması gereken özelliklerini belirlemektir. Bu Tebliğ bal arısı, Apis mellifera, tarafından üretilen balı kapsar.

Tanımlar : a) Bal: Bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı Apis mellifera tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürünü,

b) Kaynağına göre;

-Çiçek veya nektar balı: Bitki nektarından elde edilen balı,

-Salgı balı: Bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin -Hemiptera- salgılarından elde edilen balı,

c) Üretim ve/veya pazara sunuluş şekline göre;

-Petekli bal: Kuluçka amaçlı kullanılmamış olan saf balmumundan hazırlanmış temel peteklerin veya arılar tarafından yapılmış peteklerin gözlerinde depolanmış ve tamamı veya büyük bölümü sızdırılmış olarak satışa sunulan balı,

-Süzme bal: Sırları alınan yavrusuz peteklerden santrifuj yolu ile elde edilen balı,

-Petekli süzme bal: Süzme bal içerisinde petekli bal parçaları ile hazırlanmış balı,

-Sızma bal: Süzme bal elde edilirken alınan sırlardan ve balı alınmış peteklerden sızdırılarak toplanan balı,

-Pres balı: Yavrusuz peteklerin doğrudan veya 45°C’ yi aşmamak üzere ısıtılarak preslenmesi ile elde edilen balı,

-Filtre edilmiş bal: Yabancı organik ve/veya inorganik maddelerin filtrasyon yolu ile uzaklaştırılması sırasında polen içeriği önemli ölçüde azalmış balı,

d) Fırıncılık balı: Kendine özgü doğal koku ve tada sahip olmayan veya fermantasyona başlamış veya fermente olmuş veya yüksek sıcaklıkta işlem görmüş, endüstriyel amaçlı kullanıma uygun veya diğer gıda maddelerinin üretiminde bileşen olarak kullanmaya uygun balı,

e) Çerçeve: Arıların doğrudan petek yaptığı veya içine temel peteklerin yerleştirildiği malzemeyi, ifade eder.

#### Balın Ürün özellikleri

Bal Kodeksi kapsamında piyasaya sunulan veya insan tüketimi amacıyla herhangi bir gıda maddesinde bileşen olarak kullanılan bala ait özellikler aşağıda verilmiştir.

a) Bala gıda katkı maddeleri de dahil olmak üzere dışarıdan hiçbir madde katılamaz. Bal doğal bileşiminde bulunmayan organik ve/veya inorganik maddelerden arı olmalıdır. Fırıncılık balı dışında bal; bala ait olmayan yabancı tat ve kokuda, fermantasyonu başlamış, asitliği yapay olarak değiştirilmiş veya içerdiği doğal enzimleri parçalayacak ya da önemli düzeyde inaktive edecek şekilde ısıtılmış olmamalıdır.

Filtre edilmiş bal ile ilgili hükümler saklı kalmak kaydıyla yabancı organik veya inorganik maddelerin ayrılması sırasında kaçınılmaz olan kayıplar dışında balda (n) polen veya diğer bala özgü bileşenler uzaklaştırılmaz.

b) Balda;

- İnsan sağlığını tehdit eden hiçbir patojen mikroorganizma, parazit ve/veya parazit yumurtası bulunamaz,

- Clostridium botulinum bulunamaz,

- Türk Gıda Kodeksi Şeker Tebliğinde yer alan şekerleri içeremez.

c) Balın tadı ve aroması, balın kaynağına ve üretildiği bitkinin türüne bağlı olarak değişmekle birlikte, bal kendine özgü koku ve tada sahip olmalıdır.

d) Balın rengi su beyazından koyu amber renge kadar değişebilir. Salgı balının rengi pfund skalaya göre en az 60 olmalıdır.

e) Temel petekte balmumunun doğal yapısında bulunmayan, parafin, serezin, iç yağı, reçine, oksalik asit gibi organik maddeler ile ağartıcı maddeler gibi inorganik maddeler bulunamaz.

f) Etiketinde orijin aldığı çiçek, bitki, bölge veya coğrafya belirtilen ballara filtre bal ilave edilemez.

g) Petekli ballarda, peteğin en az %80'i sırlanmış olması gerekmektedir.

h) Etiketinde botanik orijini belirtilen ballarda bu özellikleri polen analizi ile belirlenir.

i) Ballara ait diğer özellikler aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Ayrıca; Bala hiç bir katkı maddesi katılamaz. Bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünlerde bulunabilecek pestisit kalıntı miktarları Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nin Pestisit Kalıntıları bölümüne uygun olmalıdır. Bu kurallara ek olarak balda maksimum pestisit kalıntı limiti en fazla 0.01 mg/kg olmalıdır.

Ambalajlama, etiketleme ve işaretleme : Bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünler Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nin Ambalajlama ve Etiketleme-İşaretleme bölümünde yer alan genel kurallara uygun olarak ambalajlanmalı, etiketlenmeli ve işaretlenmelidir. Bu genel kurallara ek olan kurallar aşağıda verilmiştir:

a) Çerçevesiz balda net miktara "çerçeve ağırlığı" dahil değildir. Çerçevelere arıcıların işletme tescil numaraları yazılmalıdır.

b) Etiketinde balın orijini; salgı balı veya çiçek balı olduğu, bal ifadesinin yanında aynı punto ile belirtilecektir.

c) Etiketinde balın hasat yılı; üretim tarihi olarak, balın ambalajlandığı tarih; dolum tarihi olarak ifade edilecektir.

d) Bu Tebliğ kapsamındaki ürünler 5 inci maddenin (b), (c) ve (d) bentlerinde tanımlanan şekilde satışa sunulur. Ancak filtre edilmiş bal, petekli bal, petekli süzme bal ve fırıncılık balı haricindeki diğer ballar sadece "bal" ifadesi ile satışa sunulabilir.

e) Filtre edilmiş ballar ve fırıncılık balları hariç olmak üzere, balın kaynağı belirli bir çiçek veya bitki ise ve bal bu bitki veya çiçeğe ait duyusal, fiziksel, kimyasal ve mikroskopik özellikleri belirgin şekilde taşıyorsa, ürün ismi "ayçiçeği balı, ıhlamur balı" gibi orijin aldığı çiçek veya bitkinin adı ile desteklenebilir.

f) Filtre edilmiş ballar ve fırıncılık balları hariç olmak üzere, bala üretildiği bölgenin florasına ait özellikleri belirgin şekilde taşıdığı sürece o bölgenin bölgesel, coğrafi veya topografik adı ürün ismi ile birlikte kullanılabilir.

g) Fırıncılık ballarının etiketinde "sadece pişirme amaçlı" ifadesi ürün ismine yakın ve kolayca görülebilir bir şekilde yer almalıdır.

h) Fırıncılık ballarının bileşen olarak kullanıldığı bileşik bir gıda maddesinde "bal" ifadesi "fırıncılık balı" yerine bileşik gıda maddesinin isminde kullanılabilir. Ancak, ürünün bileşenler listesinde "fırıncılık balı" olarak yer almalıdır.

ı) Filtre balların bu özelliği ve bu ballarda polen miktarının büyük ölçüde alındığı etikette belirtilecektir.

— Bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünleri üreten ve satan işyerleri; tescil ve izin, ithalat işlemleri, kontrol ve denetim sırasında bu Tebliğ hükümlerine uymak zorundadır. Bu hükümlere uymayan işyerleri hakkında 5179 sayılı Gıdaların Üretimi, Tüketimi ve Denetlenmesine Dair Kanun Hükmünde Kararnamenin Değiştirilerek Kabulü Hakkında Kanun hükümlerine göre yasal işlem yapılır.

Bu Tebliğ ile; 22/10/2000 tarihli ve 24208 sayılı Resmî Gazete' de yayımlanan, "Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği" (Tebliğ No: 2000/39) yürürlükten kaldırılmıştır.

Halen faaliyet gösteren ve bu Tebliğ kapsamındaki ürünleri üreten ve satan işyerleri bu Tebliğ' in yayımı tarihinden itibaren 3 ay içinde bu Tebliğ hükümlerine uymak zorundadır.

	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Nem (en fazla)	% 20 % 23 (püren- <i>Calluna</i> ballarında)	% 20	% 20	% 23 % 25 (püren- <i>Calluna</i> kaynaklı fırıncılık ballarında)
Sakaroz (en fazla)	5 g/100g	5 g/100g 10 g/100g (Kızıl çam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	5 g/100g	5 g/100g
Fruktoz +Glukoz (en az)	100g'da 60 gram	100g'da 45 gram	100g'da 45 gram	-
Fruktoz / Glukoz	0,9 - 1,4	1,0 - 1,4	1,0 - 1,4	-
Suda çözünmeyen madde (en fazla)*	0,1 g/100g	0,1 g/100g	0,1 g/100g	0,1 g/100g
Serbest asitlik (en fazla)	50 meq/kg	50 meq/kg	50 meq/kg	80 meq/kg
Diastaz sayısı (en az)	8 3 (Narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim bulunan ve doğal olarak HMF miktarı 15 mg/kg'dan fazla olmayan balda)	8	8	-
HMF (en fazla)**	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg	-
Balda protein ve ham bal delta C13 değerleri arasındaki fark	-1.0 veya daha pozitif	-1.0 veya daha pozitif -1,6 veya daha pozitif (Kızılçam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	-1.0 veya daha pozitif	-1.0 veya daha pozitif
Balda protein ve ham bal delta C13 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı (en fazla)	%7	%7 %10 (Kızılçam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	%7	%7
Prolin miktarı (en az)	180 mg/kg	180 mg/kg	180 mg/kg	180 mg/kg
Naftalin miktarı (en fazla)***	10 ppb	10 ppb	10 ppb	10 ppb

\* Pres balında suda çözünmeyen madde miktarı 0.5 g/100g'ı geçemez.

\*\* Üretildiği bölge etiketinde belirtilmek koşulu ile tropikal iklim bölgeleri kaynaklı ballarda HMF miktarı en çok 80 mg/kg olmalıdır.

\*\*\* Balmumunda naftalin miktarı 10 ppb'den fazla olamaz.

## EK 2.

### Türk Standartları Enstitüsü Balmumu Standartı

#### 0 - KONU, TANIM, KAPSAM

##### 0.1 - KONU

Bu standard, balmumunun tanımına, sınıflandırma ve özelliklerine, numune alma, muayene ve deneylerine, piyasaya arz şekli ile denetleme esaslarına dairdir.

##### 0.2.1 -

##### TANIMLA

##### R Balmumu

Balmumu, balırsı *Apis Mellifica* - *Apis mellifera*'nın, yaptığı peteğin eritilmesi ve yabancı maddelerden ayrılması ile elde olunan mumdur.

##### 0.2.2 - Ağartılmış Beyaz Balmumu

Ağartılmış beyaz balmumu, güneş altında bırakılarak veya kimyasal işlemlerle ağartılmış olan balmumdur.

##### 0.2.3 - Naturel Beyaz Balmumu

Naturel beyaz balmumu, renkleri beyaz ile çok açık krem arasında değişen naturel balmumdur.

##### 0.2.4 - Naturel Sarı Balmumu

Naturel sarı balmumu, renkleri sandan kahverengi ve kırmızıya kadar değişen naturel balmumdur.

##### 0.2.5. Koyu Renkli Balmumu

Koyu renkli balmumu, renkleri koyu kahverengi ve koyu kahverengi siyaha kadar değişen balmumdur.

##### 0.2.6 - Yabancı Madde

Yabancı madde, balmumu içerisinde bulunan parafin, serezin, ic yağı, reçine vb. gibi organik maddeler ile taş, toprak vb. madensel maddeler ve kendinden başka her türlü diğer maddelerdir.

##### 0.2.7 - Bozuk Balmumu

Bozuk balmumu, yüksek sıcaklıkta kendine özgü es-ekliğini ve rengini kaybetmiş olan ve kolaylıkla ufalanan balmumdur.

#### 0.3 - KAPSAM

Bu standard, Madde 0.2.1, 0.2.2, 0.2.3 ve 0.2.4'de tanımlanan balmumlarını kapsar. İşlenmiş balmumları bu standardın kapsamı dışındadır.

## 1 - SINIFLANDIRMA VE ÖZELLİKLER

### 1.1 - SINIFLANDIRMA

#### 1.1.1. - Sınıflar

Balmumları renklerine göre:

— Ağartılmış beyaz,

— Naturel beyaz,

— Naturel sarı

olmak üzere üç sınıfa ayrılır.



### 1.1.2 - ÖZELLİKLER

#### 1.2.1 - Genel Özellikler

Balmumları, kendine özgü koku ve görünüşte olmalı, içinde, bozuk balmumu bulunmamalı, organik yabancı maddelerle karıştırılmış olmamalı. İçindeki diğer yabancı maddeler Çizelge - 1'de sınıflar için belirtilen toleransları aşmamalı.

dir.

#### 1.3 - TOLERANSLAR

Balmumu sınıflarında bulunabilecek, yabancı madde, sınıf karışımı ve koyu renkli balmumu toleransları, ağırlıkça çizelge - 1'de gösterilmiştir.

### 2 - PİYASAYA ARZ

#### 2.1 - AMBALAJ

Balmumları, yeni, temiz, kuru, kokusuz, içindeki malın özelliklerini bozmayan malzemeden yapılmış ambalajlar içinde piyasaya arz edilir. Ambalajların net ağırlığı, 100 kg'ı geçemez.

#### 2.2 - İŞARETLEME

Balmumu ambalajların üzerine aşağıdaki bilgiler, okunaklı olarak silinmeyecek ve bozulmayacak şekilde yazılır veya basılır:

— Firmanın ticaret ünvanı veya kısa adı, adresi varsa tescilli markası,

— Bu standardın işareti ve numarası (TS 2906 şeklinde),

— Malın adı (Balmumu)

— Sınıfı,

— Parti numarası,

— Net ağırlığı,

ihraç mallarında bu bilgiler yabancı dille de yazılabilir.

### 3 - NUMUNE ALMA, MUAYENE VE DENEYLER

#### 3.1 - NUMUNE ALMA

Sınıfı ambalajların ve ambalaj ağırlıkları aynı olan ve bir defada muayeneye sunulan balmumları bir parti sayılır.

Muayene, balmumu partisi içerisinden, genişgüzel ve 3 ambalajdan az, 5 ambalajdan çok olmamak üzere, % 5 oranında ayrılacak ambalajların içindeki balmumları üzerinde yapılır. Muayenede ünite ambalajdır.

#### 3.2 - MUAYENE VE DENEYLER

##### 3.2.1 - Duyusal Muayeneler

Duyusal muayeneler, ambalajların her biri ve içlerindeki balmumları, gözle ve elle incelenerek, koklanarak yapılır ve sonuçların bu standard hükümlerine uyup uymadığına bakılır.

ÇİZELGE - 1 Toleranslar % En

Sınıflar	Yabancı Madde		Diğer Sınıflar	Koyu Renkli
	Organik	Diğer		
Ağartılmış Beyaz Balmumu	0	0	0	0
Naturel Beyaz Balmumu	0	1	2	1
Naturel Sarı Balmumu	0	2	3	2



### 3.2.2 - Organik Yabancı Madde Tayini

Numune olarak ayrılan ambalajlardan gelişigüzel alınacak 100'er g'lik parçalar, 70°C'daki su içinde eritilerek, donmağa bırakılır. Meydana gelen kitleden dilim halinde kesilecek, yaklaşık 250 g'lık kısım, laboratuvar numunesi olarak alınır.

#### 3.2.2.1 - Cihaz

Genel laboratuvar aletleri

#### 3.2.2.2 - Reaktifler

3.2.2.2.1 - KOH  
çözeltisi, katılarak  
hazırlanır.

3.2.2.2.2 - Etil alkol, % 96'lık.

#### 3.2.2.3 - İşlem

Yaklaşık olarak 0,1 g balmumu erlene konur, üzerine 5 ml KOH çözeltisi ve 25 ml etil alkol katılır. Erlenin ağzına bir dik soğutucu geçirilir ve kaynamakta olan bir su banyosu üzerine konur. Kaynama başladıktan sonra 10 dakika kaynatılmaya devam edilir. Sonra üzerine, 25 ml kaynar su katılır. Numunede bir beyaz bulanıklık meydana gelmezse, sonucun Madde 1.2.1.3'e uygun olduğu anlaşılır.

#### 3.2.3 - Diğer Yabancı Madde Tayini

Numune olarak ayrılan ambalajlardan, gelişigüzel alınacak balmumu parçaları, kırılır, 1 kg'lık deney numunesi oluşturulur. Bu numune daha küçük parçalara bölünerek bir tülbent torbaya konulur ve kaynamakta olan su içine daldırılır. Tülbent torba, içinden mum çıkmayınca kadar, kaynar suda tutulur. Torbada kalan tortu ile torbaya konulmuş olan balmumu ağırlıkları tartılarak % yabancı madde miktarı aşağıdaki formülle bulunur:

$$Y = \frac{M_2}{M_1} \times 100$$

Burada;

M<sub>1</sub>— Tülbent torbaya konulan balmumunun ağırlığı, g

M<sub>2</sub> = Süzildükten sonra torbada kalan tortunun ağırlığı, g dir.

### 3.3 - DEĞERLENDİRME

Muayene ve deney sonuçlarının her biri standarda uygunsa parti standarda uygun sayılır.

### 3.4 - MUAYENE VE DENEY RAPORU

Muayene ve deney raporunda en az aşağıdaki bilgiler bulunmalıdır:

—Muayenenin ve deneyin yapıldığı yerin ve laboratuvarın, muayeneyi ve deneyi yapanın ve/veya imzalayan yetkililerin adları, görev ve meslekleri,

—Muayene ve deney tarihi,

—Numunenin tanıtılması,

—Muayene ve deneyde uygulanan standardların numaraları,

—Muayene ve deney sonuçlarını değiştirebilecek etkenlerin sakıncalarını gidermek üzere alınan önlemler,

—Uygulanan muayene ve deney yöntemlerinde belirtilmeyen veya zorunlu gösterilmeyen, fakat muayene ve deneyde yer almış olan işlemler,

—Standarda uygun olup olmadığı,

—Rapor tarihi ve numarası.

### 4 - ÇEŞİTLİ HÜKÜMLER

4.1-Balmumu ve içinde balmumu bulunan ambalajlar, işleme yerlerinde, depolarda,

taşıtlarda rutubetli ve fena koku yayan veya bunları kirleten maddelerle bir arada bulundurulmamalıdır.

4.2-Balmumu ambalajlan yağmur altında bırakılmamalı ve bu koşullarda yükletilip boşaltılmamalıdır.

## **5. TÜRK STANDARDLARININ UYGULANMASI HAKKINDA TÜZÜK HÜKÜMLERİNE GÖRE YAPILACAK İŞLEM**

5.1-Denetleme görevi, duyuşal inceleme, tartma ve ölçme yoluyla muayene edilmek gerektiğinde Madde 3.2' deki deneyler yapılmak suretiyle yerine getirilir.

5.2-Denetleme görevi yapılırken numune alınması gerektiği hallerde, Madde 3.1'e göre 4 takım numune alınır ve tüzüğün bu yöne ilişkin hükümleri yerine getirilir.

5.3-Malın standarda uygun çıkması halinde adi geçen tüzük gereğince verilecek olan denetleme (kontrol) belgesinin geçerlik süresi 45 gündür.





