

**T.C  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARS VE ARDAHAN YÖRELERİNDE ÜRETİLEN VE  
SATIŞA SUNULAN BALLARDA NAFTALİN  
KALINTISININ ARAŞTIRILMASI**

**Vet. Hek. İnayet ARSLAN  
Biyokimya Anabilim Dalı**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Prof. Dr. Şaban MARAŞLI**

**2008 - KARS**

T.C  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Biyokimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı çerçevesinde **Vet. Hek. İnanet ARSLAN** tarafından hazırlanmış olan **Kars ve Ardahan Yörelerinde Üretilen ve Satışa Sunulan Ballarda Naftalin Kalıntısının Araştırılması** adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sonunda jüri üyeleri tarafından Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy...*Birlikçe*...ile kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: *03/03/2008*

Adı Soyadı

İmza

Başkan

*Prof. Dr. İnanç Marazlı*

Üye

*Doç. Dr. Ayta DİCAN*

Üye

*Doç. Dr. Sabri ULUKANLI*

Üye

.....

Üye

.....

*İnanç Marazlı*

*AYTA DİCAN*

*Sabri Ulukanlı*

Bu tezin kabulü, Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun *25.03.08* gün ve *20/144*.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Hakan KÖÇAMİŞ  
Enstitü Müdürü

*Hakan Köçamiş*

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa No</b>
Grafikler Dizini	IV
Tablolar Dizini	IV
Şekiller Dizini	V
ÖNSÖZ	1
1. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER	3
1.1. Balın Tanımı	3
1.1.1. Balın Meydana Gelişi	3
1.1.2. Balın Sınıflandırılması	4
1.1.2.1. Kaynağına Göre	4
1.1.2.1.1. Çiçek veya Nektar Balı	4
1.1.2.1.2. Salgı Balı	4
1.1.2.2. Üretim ve/veya Pazara Sunuluş Şekline Göre	4
1.1.2.2.1. Petekli Bal	4
1.1.2.2.2. Süzme Bal	5
1.1.2.2.3. Petekli Süzme Bal	5
1.1.2.2.4. Sızma Bal	5
1.1.2.2.5. Pres Balı	5
1.1.2.2.6. Filtre Edilmiş Bal	5
1.1.2.2.7. Fırıncılık Balı	6
1.1.3. Balın Fiziksel (Organoleptik ) ve Kimyasal Özellikleri	6
1.1.3.1 Rengi	6
1.1.3.2 Kokusu	6
1.1.3.3 Lezzet ve Aroması	7
1.1.3.4 Viskozitesi	7
1.1.3.5 Özgül Ağırlığı	7
1.1.3.6 Kırılma İndisi	8

1.1.3.7	Higroskopik Özelliği	8
1.1.3.8	Polarizasyonu	8
1.1.3.9	Kristalizasyonu	9
1.1.3.10	Fermantasyonu	10
1.1.4	Balın Bileşimi	10
1.1.4.1	Su	10
1.1.4.2	Karbonhidratlar	11
1.1.4.3	Proteinler	11
1.1.4.4	Asitler	12
1.1.4.5	Enzimler	12
1.1.4.6	Vitaminler	13
1.1.4.7	Mineral Maddeler	13
1.1.4.8	Diğer Maddeler	14
1.1.5	Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne Göre Ürün Özellikleri	15
1.1.6	Balın Pestisitler ile Kontaminasyonu	18
1.1.7	Balın Sağlık Açısından Önemi	19
1.2.	Naftalinin Tanımı (CAS NO. 91- 20- 3)	24
1.2.1.	Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	24
1.2.2.	Absorbsiyonu	25
1.2.3.	Dağılımı	25
1.2.4.	Eliminasyon ve Salınımı	25
1.2.5.	Naftalinin Sağlık Üzerine Toksik Etkileri	26
1.3.	GAZ KROMOTOGRAFİSİ (GC)	27
2	MATERYAL VE METOT	29
2.1	Materyal	29
2.2	Metot	29
2.2.1.	Analiz İçin Kullanılan Cihazlar	29
2.2.2.	Analizler İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
2.2.3.	Standart Çözeltinin Hazırlanması	30

### III

2.2.4. Örneklerin Hazırlanması	31
2.2.5. Örneklerin Gaz Kromatografisinde Ölçülmesi	31
3. BULGULAR	32
3.1. Hesaplama (Bal standardı)	34
3.2. Hesaplama (2 nolu bal numunesi)	36
3.3. Hesaplama (8 nolu bal numunesi)	38
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	41
5. ÖZET	46
6. SUMMARY	47
7. KAYNAKLAR	48
8. ÖZGEÇMİŞ	56
9. TEŞEKKÜR	57

<b>Grafikler Dizini</b>	<b>Sayfa No</b>
Grafik 1: Bal Standardı	33
Grafik 2: 2 nolu bal numunesi	35
Grafik 3: 8 nolu bal numunesi	37
Grafik 4: 45 nolu bal numunesi	39

<b>Tablolar Dizini</b>	<b>Sayfa No</b>
Tablo 1.1: Balın bileşimini oluşturan maddelerin % ortalama değerleri	14
Tablo 1.2: Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği' ne göre ürün özellikleri	16
Tablo 2.1: Bal standardı değerleri	33
Tablo 2.2: 2 nolu bal numunesine ait değerler	35
Tablo 2.3: 8 nolu bal numunesine ait değerler	37
Tablo 2.4: 45 nolu bal numunesine ait değerler	39

**Şekiller Dizini****Sayfa No**

Şekil 1: Balın pestisidler ile kontaminasyonu

18

Şekil 2: Naftalinin Kimyasal Yapısı

24

## ÖNSÖZ

Dünya ballı bitkiler florasının %75'ine sahip olmasından dolayı ve zengin florası, uygun ekolojisi, koloni varlığı ve arı popülasyonlarındaki genetik varyasyon bakımından Türkiye dünya ülkeleri arasında büyük bir arıcılık potansiyeline sahiptir. Özellikle Kars ve Ardahan illerinin, uygun hava koşullarına sahip olması, orman arazileri, açık otlaklar ve meralar, flora ve fauna bakımından zengin olması ve dünyada belli başlı dört gen merkezinden biri olan Kafkasya Gen Merkezinde bulunmasından dolayı bitki çeşitliliği oldukça fazladır. Bu nedenle de arıcılık için uygun bir ekolojiye sahiptirler.

İlk çağlardan günümüze kadar besin kaynağı olarak kullanılan ve sağlık açısından önemli özelliklere sahip olan balda Türk Gıda Kodeksi 2005/49 sayılı Bal Tebliği'ne göre; katkı maddeleri bulunamaz. Ayrıca balda naftalin kalıntısının 10 ppb'yi geçmemesi gerektiği gıda kodeksince belirtilmiştir. Ancak günümüzde 4 milyon koloni varlığı ve 63000 ton bal üretimine sahip olan ülkemizde ballarda yoğun bir şekilde kalıntı sorunu yaşanmaktadır. Özellikle arıcıların Bal Mumu Güvesine karşı ve zaman zamanda Varoa'ya karşı bilinçsizce bal peteklerinde naftalin kullanması bu sorunun nedenlerinden biridir.



Bir petrol ürünü olan naftalin, kanserojen bir maddedir. Uçucu bir özelliğe sahip olmasından dolayı bal ve balmumunda kalıntı bırakmaktadır. Bu da hem arılar üzerinde olumsuz etkiler bırakmakta hem de naftalinin özellikle toksik etkilerinden dolayı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle de balın dışa pazarlanması konusunda büyük sıkıntılar doğurmaktadır. Çeşitli zamanlarda Avrupa ülkelerine ihraç edilen ballarda; insan sağlığı için zararlı olan malathion, naftalin ve kenaz gibi böcek öldürücü maddelerin görülmesi nedeniyle bal ihracatı büyük bir sekteye uğramıştır.

Bu çalışmadaki amaç, bitki örtüsü ve ekolojisinden dolayı bal üretiminde büyük öneme sahip olan Kars ve Ardahan yörelerinde üretilen ve pazarlanan ballarda naftalin kalıntısı olup olmadığını araştırmak ve ortaya çıkacak sonuçlar doğrultusunda çözüm önerilerinde bulunmaktır.

## **2. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Balın Tanımı**

Türk Gıda Kodeksi 2005/49 sayılı Bal Tebliği ve Avrupa Birliği tarafından "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 birleştirilerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürün" bal olarak tanımlanmıştır (4,38).

#### **2.1.1. Balın Meydana Gelişi**

Evcil işçi arılar tarafından tarlacı arılardan alınan nektar (balözü) bal midesinde depo edilir. Daha sonra asıl mideden çeşitli enzimler salgılanarak nektarın yapısı değişir. Buradan petek gözlerine kusarlar. İlk anda su oranı yüksek olan bal evcil arılar tarafından suyu uçurularak belli bir süre sonunda üzeri sırlanır (70).

Çeşitli bitki türlerine göre % 30- 70 oranında su ihtiva eden nektar, bal haline dönüştüğünde koyulaşır ve su miktarı % 17- 18'e düşer. Bileşimindeki arıdan gelen enzimlerin etkisi ile bal olgunlaşır. Glikoz, sakkaroz ve fruktoza ayrışır. Isıtılmamış ballarda bu ayrışım depolama sırasında da çok yavaş olarak devam eder (25).

## **2.1.2. Balın Sınıflandırılması**

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği 2005/ 49'a göre bal; kaynağına göre ve üretim ve/veya pazara sunulmuş şekline göre sınıflandırılır (4).

### **1.1.2.2. Kaynağına Göre ;**

#### **1.1.2.1.1. Çiçek veya Nektar Balı:**

Bitki nektarından elde edilen baldır.

#### **1.1.2.1.3. Salgı Balı:**

Bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin (Hemiptera) salgılarından elde edilen balı ifade eder. Salgı balının kaynağı, özellikle kızılçamların üzerinde yaşayan çam pamuklu koşnili (*Marchalina hellenica*) adlı böceğin salgısıdır (4,21).

### **1.1.2.2. Üretim ve/veya Pazara Sunuluş Şekline Göre:**

#### **1.1.2.2.1. Petekli Bal:**

Kuluçka amaçlı kullanılmamış saf balmumundan hazırlanmış temel peteklerin veya arılar tarafından yapılmış peteklerin gözlerinde depolanmış ve tamamı veya büyük bölümü sırlanmış olarak satışa sunulmuş baldır.

**1.1.2.2.2. Süzme Bal:**

Sırları alınan yavrusuz peteklerden santrifüj yolu ile elde edilen baldır.

**1.1.2.2.3. Petekli Süzme Bal:**

Süzme bal içerisinde petekli bal parçaları ile hazırlanmış baldır.

**1.1.2.2.4. Sızma Bal:**

Süzme bal elde edilirken alınan sırlardan ve balı alınmış peteklerden sızdırılarak toplanan baldır.

**1.1.2.2.5. Pres Balı:**

Yavrusuz peteklerin doğrudan veya 45°C'yi aşmamak üzere ısıtılarak preslenmesi ile elde edilen baldır.

**1.1.2.2.6. Filtre Edilmiş Bal:**

Yabancı organik ve/ veya inorganik maddelerin filtrasyon yolu ile uzaklaştırılması sırasında polen içeriği önemli ölçüde azalmış baldır.

#### **1.1.2.2.7. Fırıncılık Balı:**

Kendine özgü doğal koku ve tada sahip olmayan, fermantasyona başlamış veya fermente olmuş, yüksek sıcaklıkta işlem görmüş, endüstriyel amaçlı kullanıma uygun ve diğer gıda maddelerinin üretiminde bileşen olarak kullanmaya uygun baldır (4).

#### **1.1.3. Balın Fiziksel (Organoleptik ) ve Kimyasal Özellikleri:**

##### **1.1.4.9 Rengi:**

Balın rengi su beyazından koyu amber renge kadar değişebilir. Bala renk veren maddeler, klorofil, karoten, ksantofil ve bileşimi bilinmeyen sarı ve yeşil rengi meydana getiren bitki pigmentleridir (4,5,25,70,75,76).

##### **1.1.4.10 Kokusu:**

Bal elde edildiği kaynağa dolayısı ile içindeki polene bağlı olarak kendine has kokuya sahiptir. Bala aromatik özelliği veren uçucu maddeler düşük zincirli alifatik aldehitler, ketonlar, alkoller ile alifatik ve aromatik asitlerin esterleridir. 200 volatil aroma maddesi tanımlanmıştır. Bunların en önemlileri beta-dameskenon ve fenilasetaldehidir. Bala doğal kokusunu veren maddenin siyah birada bulunan alfa- diketon gibi bir diasetol olduğu sanılmaktadır (5,25,70,76).

#### **1.1.4.11 Lezzet ve Aroması:**

Her balın kendine özgü bir lezzeti vardır. Narenciye balına kendine özgü lezzeti veren metilentirenilat'dır. Bala lezzet veren bileşimindeki glikoz, fruktoz, glikonik asit ve prolindir.

#### **1.1.4.12 Viskozitesi:**

Viskozite akıcılığa karşı koyabilme özelliği olup arıcılıkta bünye kelimesinin karşılığıdır. Koyu renkli, yavaş akan, sıkı yapılı balların viskozitesi yüksek; açık renkli, gevşek yapılı ballarda ise viskozite azdır. Balın viskozitesinin 2,652-2,914 arasında olduğu belirtilmiştir.

#### **1.1.4.13 Özgül Ağırlığı:**

Balın özgül ağırlığı, içerisindeki su miktarı ve sıcaklığa bağlı olup, 20° C de 1,41-1,45 g/ cm<sup>3</sup> arasında değişmektedir. Ortalama olarak 1,4225 g/cm<sup>3</sup> tür (25,76).

#### **1.1.4.14 Kırılma İndisi:**

20°C'de refraktometre ile ölçülen bir özelliktir. Bu özellikten faydalanılarak balın içerisindeki rutubet miktarı tayin edilmektedir [(25).

#### **1.1.4.15 Higroskopik Özelliği:**

Bal higroskopik bir madde olup, bulunduğu ortamdaki havanın nemini çekme özelliğine sahiptir. Balın havadan nem alması, özel yapısına, şeker oranına ve içerisindeki su miktarına bağlı olarak değişir (5,25).

#### **1.1.4.16 Polarizasyonu:**

Balın polarize ışığı çevirme yönü ve miktarı bal çeşitlerine göre değişmektedir. Çiçek balları polarize ışığı sola, salgı balları ise polarize ışığı sağa çevirir. Normal ve olgunlaşmış baldan hazırlanan taze solüsyonlar polarize ışığı sola çevirirken, sakkarozu fazla ballar ile dekstrince zengin olan bal özü ise polarize ışığı sağa çevirirler. Sakkarozdan yapılmış suni balın tespitinde balın bu özelliğinden faydalanılmaktadır (25,70). Birçok arıcılık organizasyonu ballarda nem oranının balların kalite sınıfına göre maksimum değerinin 17.5-18.5g/g olduğunu göstermektedir (9).

#### 1.1.4.17 Kristalizasyonu:

Balın kristalizasyonu; balda bulunan şekerlerin zamanla doyma noktasına ulaşarak dibe çökmesi olayıdır. Çiçek balları zamanla kristalize olur. Kristalizasyon balın su içeriği ile bünyesindeki fruktoz ve glikoz arasındaki oranla ilgilidir. Genellikle bal içindeki fruktoz, glikozdan fazla olup, fruktoz/ glikoz oranı büyüdükçe balın şekerlenme eğilimi azalır. Son yapılan çalışmalarda şekerlenme eğilimin belirlenmesinde daha çok glikoz / su oranı üzerinde durulmaktadır. Buna göre glikoz/su oranı 1.7'den daha düşük balların şekerlenmediği, 2.1'den daha yüksek olan balların ise kısa sürede şekerlendiği bildirilmektedir.

Balın şekerlenmesi bozulma olayı olmayıp, balın kaynağına göre değişebilen doğal bir olaydır. Su içeriği düşük olan ballar daha geç kristalize olurlar. Bu nedenle petekli ballarda kristalizasyon geç başlar veya hiç görülmez. Ayçiçeği, yonca, kavun, karahindiba, pamuk balları çok çabuk şekerlenirken; akasya, hardal, orman gülü ve salgı balları geç şekerlenir. Ada çayı balı yıllarca şekerlenmeden kalabilir (3,5,70).



#### **1.1.4.18 Fermantasyonu:**

Balın mayalanması veya bozulması anlamına gelir. Su oranı yüksek olan ballarda şekere dayanıklı mayalar şekeri parçalayarak alkol ve karbondioksit oluşturur ve bal köpürür. Sırlanmış ve olgunlaşmış balların su oranı daha az olduğu için fermantasyonu daha zordur (5,70).

#### **1.1.5 Balın Bileşimi**

Balın bileşimi üretimin yapıldığı yöredeki bitki türlerine ve üretimin yapıldığı zamana göre değişmektedir. Genel ortalama olarak balın % 80'i 15 çeşit şekerden, % 17'si sudan meydana gelir. Geriye kalan % 3'lük kısım başta enzimler olmak üzere, balı yapan ve balı değerli kılan maddelerden oluşur (3,5,36).

##### **1.1.5.1 Su**

Baldaki su miktarı balın olgunlaşma durumuna bağlı olarak farklılık gösterir. Normal olarak olgunlaşmış ballar % 17 dolayında su içerirler. Baldaki su oranının yüksek olması balın daha kolay bozulmasına neden olur. Bu nedenle süzme bal, tamamen veya en azından yarısı sırlanmış peteklerden elde edilmelidir (25).

### 1.1.5.2 Karbonhidratlar

Bal kaynağına ve bal özünü bala çeviren arıların salgı bezlerinin salgıladıkları enzimlerin aktivitelerine bağlı olarak yaklaşık 15 çeşit şeker içerir (3,25). Balda en fazla glikoz ve fruktoz bulunmakta ve bala tat veren bu iki monosakkaridin bitki öz sularında fazla miktarda bulunan sakkarozun invertaz enzimi ile inversiyona uğraması sonucu meydana geldiği bilinmektedir. Balın tatlılık, nem kapma, enerji değeri ve diğer fiziksel özellikleri bu iki şekerden ileri gelmektedir. Genelde bütün ballarda fruktoz miktarı fazla iken, kolza (*Braspicanapus*) ve karahindiba çiçeği (*Taraxacum afficinale*) gibi bazı bitkilerden elde edilen ballarda glikoz oranı daha yüksektir (25). Fruktoz/glikoz oranı ve sakaroz konsantrasyonları, çeşitli unifloral balların farklılıkları için iyi bir kriterdir (9).

### 1.1.5.3 Proteinler

Azotlu maddeler, çiçek ballarında yaklaşık % 0.3, salgı ballarında ise % 1 civarındadır. Çiçek ballarında azotlu maddelerin yüksek çıkması, salgı balı ile karıştırıldığını göstermektedir. Balda yaklaşık 15 amino asit saptanmıştır. Tirozin ve triptofan koyu renkli ballarda bulunurken, açık renkli ballarda tespit edilmemiştir. Ballarda miktar yönünden sırası ile en fazla prolin, lizin ve glutamik asit bulunur. Bunları histidin, arjinin, treonin, serin, glisin, valin, metiyonin, lözin, alanin, fenilalanin izler (25).

#### 1.1.5.4 Asitler

Asitler, bala kendine has kokuyu veren maddeler olup balın asidik yapıda olmasını sağlar. Balın pH değeri değişik şartlar altında 3.4 ile 6.1 (ortalama olarak 3.9) arasında değişmektedir (3). Balda en fazla bulunan asit komponenti glikozoksidaz enziminin faaliyeti sonucu meydana gelen glikonik asittir. Balın asitliği mikroorganizmalara karşı stabilitesini artırırken, arılar bala formik asit ilave ederek balın olgunlaşmasına yardım ederler. Balın düşük pH değerinden sorumlu olan asit miktarının, bal gözleri sırlanmadan önce arıların bu gözlelere enjekte ettikleri formik asitten ileri geldiği bildirilmiştir. Balda yüksek asit değerinin varlığı, zamanla fermantasyona uğradığını, sonuçta alkolün bakteriyel etkiler ile asetik aside dönüştüğünü göstermektedir. Balda asetik, bütirik, sitrik, formik, laktik, malik, süksinik, glikonik, oksalik, kaprik, tannik, tartarik ve valarik asitler bulunmaktadır. Asitliği % 0.4'ten fazla olan ballar şüpheli ve sakıncalı olarak belirtilmiştir (25).

#### 1.1.5.5 Enzimler

Balda bir kısmı bitkilerden bir kısmı da arının salgı bezlerinden gelen değişik enzimler bulunur. Bilinen başlıca bal enzimleri; amilaz (diastaz), invertaz (sakkaraz), katalaz, fosfataz ve ayrıca askorbit asit ve glikozu yükseltgeyen glikosazidas enzimleridir (35,36).

Baldaki amilazlar, alfa ve beta amilaz olmak üzere iki gruba ayrılır. Alfa amilaz nişastaya etki ederek alfa 1,4 glikozidik bağlarını parçalar, dekstrin ve çok az

miktarda maltoz oluşur. Uzun süreli etkiye sonunda dekstrin maltoza ve izomaltoza parçalanır. Beta amilaz ise polisakkaritlerin indirgen olmayan ucunda her defasında bir maltoz birimini oluşturmak üzere  $\alpha$ -1,4 glikozit bağlarını hidrolize ederler. Alfa amilazın optimum pH sı 22-30 °C 5, 45-50 °C 5.3 olarak belirlenmiştir. Beta amilazın pH sı ise alfa amilazda belirtilen sıcaklıkların aynısında 5.3 tür. Buna göre bal diastazının optimum pH'sı 5.3 tür. İnvvertaz enzimi; nektarın bala dönüşmesindeki kimyasal değişikliklerin çoğundan sorumlu olup, nektardaki sakarozun glikoz ve fruktoza çevrilmesini sağlamaktadır. Glikozoksidaz enzimi, glikoz üzerine etki ederek hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ve glikonolaktan oluşturmaktadır. Balın antibakteriyal etkisi de  $H_2O_2$ 'den kaynaklanmaktadır. Katalaz enzimi de  $H_2O_2$  'i oksijen ve suya dönüştürmektedir. Gıda maddeleri tüzüğüne göre amilaz sayısı (diastaz sayısı) 8'den az olmakla birlikte 40 °C 1saatte 1g baldaki enzim tarafından hidrolize edilebilen %1'lik nişasta çözeltisinin mililitresi olarak tanımlanmaktadır (25).

#### **1.1.5.6 Vitaminler**

Bal, kaynağına ve içerisindeki polenlerin miktar ve çeşidine bağlı olarak B, C, E ve K vitaminlerini içerir. Ballarda çeşitli miktarlarda olmak üzere tiamin, ribofilavin, askorbik asit, niasin, biyotin ve folik asit belirlenmiştir (3,25).

#### **1.1.5.7 Mineral Maddeler**

Baldaki mineral madde miktarı % 0,02- % 1,0 arasında değişiklik gösterir. Bal içerisinde en fazla potasyum, kalsiyum, fosfor ve daha az miktarlarda da sodyum, klor, kükürt, magnezyum, silis, mangan, bakır, iyot, demir ve çinko bulunmaktadır (25,65).

### 1.1.5.8 Diğer Maddeler

Yukarıda belirtilenler dışında balda ısı etkisi sonucunda hidroksimetilfurfural oluşurken, ayrıca bazı toksik maddeler, lipitler, karboniller, esterler ve biyolojik aktivite gösteren mikroorganizmalarda bulunabilmektedir (25). Ayrıca bal ve propolis flavonoidler ve sinnamik asit türevlerini kapsayan 150'den fazla polifenolik bileşik içerir (14).

**Tablo 1.1:** Balın Bileşimini Oluşturan Maddelerin % Ortalama Değerleri (3,5,22,36,80).

		%
Su		17.20
Şekerler		79.59
	Fruktoz	38.19
	Glikoz	31.28
	Sakaroz	1.31
	Maltoz (disakkaritler)	7.31
	Yüksek Şekerler	1.50
Asitler		0.57
Protein		0.26
Kül		0.17
İz Elementler		2.21

Bu tabloda verilenlerin dışında pigmentler, tat ve aroma maddeleri, şeker alkolleri, teninler, enzimler ve vitaminlerde bulunmaktadır.

### 2.2.5 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne Göre Ürün Özellikleri

- a) Bala gıda katkı maddeleri de dahil olmak üzere dışarıdan hiçbir madde katılamaz. Bal doğal bileşiminde bulunmayan organik ve/ veya inorganik maddelerden ari olmalıdır. Fırıncılık balı dışında bal; bala ait olmayan yabancı tat ve kokuda, fermantasyonu başlamış, asitliği yapay olarak değiştirilmiş veya içerdiği doğal enzimleri parçalayacak ya da önemli düzeyde inaktive edecek şekilde ısıtılmış olmamalıdır.
- b) Balda; insan sağlığını tehdit eden hiçbir patojen mikroorganizma, parazit ve / veya parazit yumurtası, ayrıca *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, kendine özgü koku ve tada sahip olmalıdır.
- d) Balın rengi su beyazından koyu amber rengine 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 orjin 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 orjini belirtilen ballarda bu özellikleri polen analizi ile belirlenir.

i) Ballara ait diğer özellikler;

**Tablo 1 2:** Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre ürün özellikleri (4).

	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
<b>Nem (en fazla)</b>	% 20 % 23 (püren- <i>Calluna</i> ballarında)	% 20	% 20	% 23 % 25 (püren- <i>Calluna</i> kaynaklı fırıncılık ballarında)
<b>Sakaroz (en fazla)</b>	5 g/100g 15 g/100g (Yalancı akasya – <i>Robinia pseudoacacia</i> , adi yonca- <i>Medicago sativa</i> , <i>Banksia mezei</i> çiçek balı, tatlı yonca- <i>Hedysarum</i> , kırmızı okaliptüs- <i>Eucalyptus camadulensis</i> , meşin ağacı- <i>Eucryphia lucida</i> - <i>Eucryphia milliganii</i> , narenciye ballarında) 10 g/100g (Lavanta çiçeği- <i>Lavandula spp.</i> , <i>Boraga officinalis</i> ballarında)	5 g/100g 10 g/100g (Kızıl çam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından elde edilen salgı ballarında)	5 g/100g	5 g/100g
<b>Fruktoz +Glikoz (en az)</b>	60g/ 100g	45g/ 100g	45g/ 100g	-
<b>Fruktoz / Glikoz</b>	0,9 - 1,4	1,0 - 1,4	1,0 - 1,4	-
<b>Suda çözünmeyen madde (en fazla)*</b>	0,1 g/100g	0,1 g/100g	0,1 g/100g	0,1 g/100g
<b>Serbest asitlik (en fazla)</b>	50 meq/kg	50 meq/kg	50 meq/kg	80 meq/kg
<b>Elektrik iletkenliği</b>	En fazla 0.8 mS/cm (Kocayemiş- <i>Arbutus unedo</i> , çan otu- <i>Erica</i> , okaliptüs, ıhlamur- <i>Tilia spp.</i> , süpürge çalı- <i>Calluna vulgaris</i> , okyanus mersini- <i>Leptospermum</i> ve çay ağacı- <i>Melaleuca spp'</i> den elde edilenler hariç olmak üzere) En az 0.8 mS/cm	En AZ 0.8 mS/cm	En fazla 0.8 mS/cm En az 0.8 mS/cm (kestane balı ve salgı balı karışımlarında)	En fazla 0.8 mS/cm

	(Kestane balında)			
<b>Diastaz sayısı (en az)</b>	8 3 Narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim bulunan ve doğal olarak Hidroksimetilfurfural miktarı 15 mg/kg'dan fazla olmayan balda	8	8	-
<b>Hidroksi metilfurfural (en fazla)**</b>	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg	-
<b>Balda protein ve ham bal delta C13 değerleri arasındaki fark</b>	-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
<b>Balda protein ve ham bal delta C13 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı (en fazla)</b>	%7%10 (Kızılçam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	%7 %10 (Kızılçam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	%7	%7
<b>Prolin miktarı (en az)</b>	180 mg/kg	180 mg/kg	180 mg/kg	180 mg/kg
<b>Naftalin miktarı (en fazla)***</b>	10 ppb	10 ppb	10 ppb	10 ppb

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

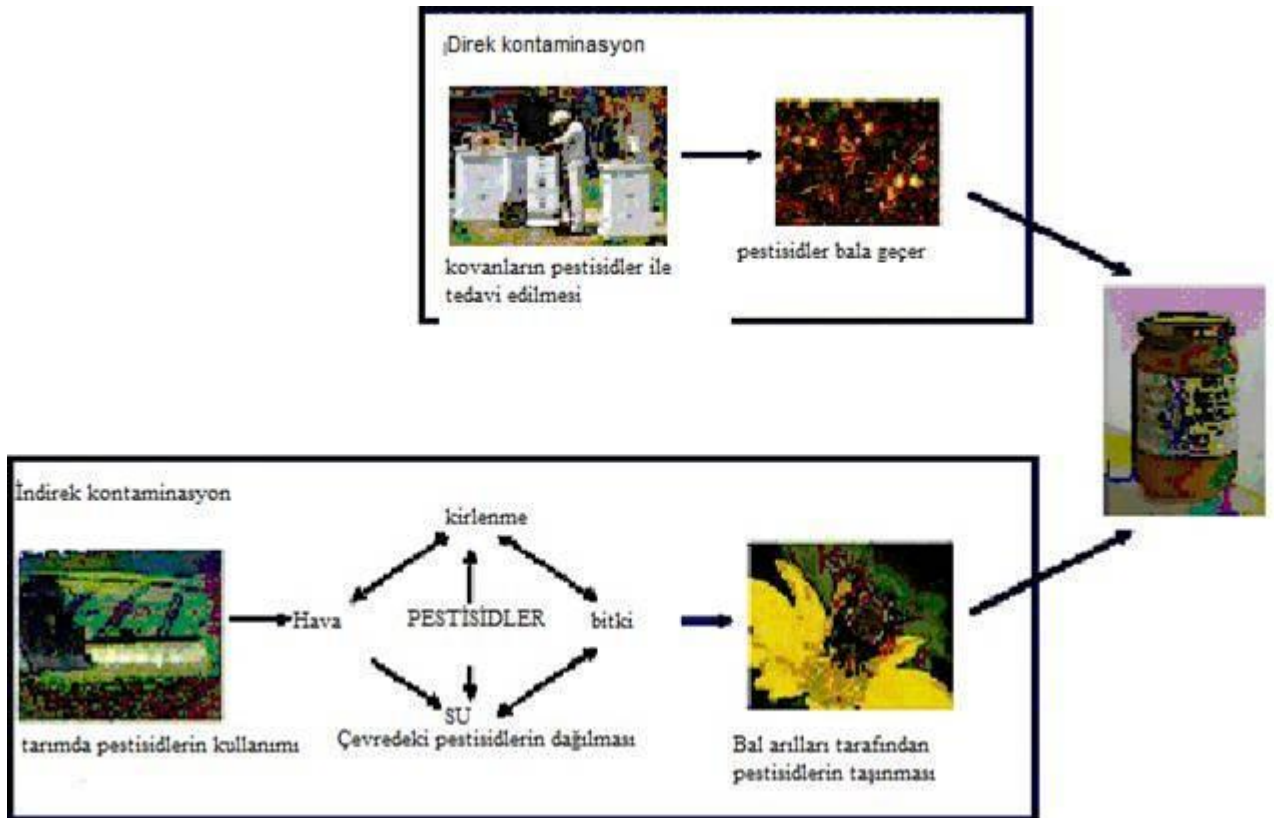
\*\* Üretildiği bölge etiketinde belirtilmek koşulu ile tropikal iklim bölgeleri kaynaklı ballarda HMF miktarı en çok 80 mg/kg olmalıdır.

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



## 2.2.6 Balın Pestisitler ile Kontaminasyonu

Bal pestisitler ile direkt veya dolaylı olarak kontamine olur. Direkt kontaminasyon kovanların pestisitler ile tedavi edilmesiyle oluşur. Böylece pestisitler bala geçer. Dolaylı kontaminasyon ise; tarımda kullanılan pestisitlerin hava yolu ile kirlenmeye neden olması böylece bitkilere bulaşması, ya da hava yolu ile suya geçmesi ve buradan da bitkilere bulaşması sonucunda bal arıları tarafından bu pestisitlerin alınması sonucu oluşur (54).



**Şekil 1:** Balın pestisitler ile kontaminasyonu (54).

### 1.1.7 Balın Sağlık Açısından Önemi

Bal, kan dolaşımına yardımcı olan bir üründür. Uykusuzluk ve sinirlilik gibi durumlarda sakinleştirici etki yapmakta, bakteriyel hastalıklara, yara ve yanıklara, sindirim sistemi hastalıklarına, üst solunum yolu enfeksiyonlarına karşı tedavi amacı ile kullanılmaktadır (66).

Yapılan çalışmalarda balın antibakteriyel etkisi ortaya konmuştur. Bu etki balın pH'sı, içerdiği H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozmotik etkisi ve içeriğinde bulunan fitokimyasal ajanlardan kaynaklanmaktadır. Bu etkilerinden dolayı yara iyileşmesini sağlar ve sistemik antibiyotik kullanımına gerek kalmadan bakterileri elimine eder. Bu nedenle geniş ve infekte yaraların tedavisinde bal kullanılması etkili ve ekonomiktir (20,32,52,58,60,78). Ayrıca bal, gastroenteritis, peptik ülser ve tineaların tedavisinde ve sütçü hayvanlarda mastitis tedavisinde kullanılabilir (33).

Ballarda iki tip antibakteriyel ajan vardır. Bunlardan biri balların ışık altında depolanması ve ısıtılması ile yıkımlanan peroksit ajandır, bir diğeri ise ısıtma ve depolamada stabil olan nonperoksit ajandır. Nonperoksit antibakteriyel aktivite arı orijinlidir (10). Yapılan bir çalışmada antibakteriyel aktivitenin bir kısmının bitki orijinli olabileceği, bal özsuynunun antibakteriyel aktivitesinin büyük bir bölümünün arı orijinli olduğu bildirilmiştir (12).

Balın antibakteriyel aktivitesi ayrıca doğal olarak meydana gelen glikoz oksidaz ve fenolik içerikler tarafından üretilen  $H_2O_2$  ile, bunun dışında yüksek molarite, düşük rutubet ve balın asidik karakteri ile de ilişkilendirilmiştir (63). Ancak Snow ve ark. (61), Manuka balındaki non-peroksit antibakteriyel aktivitenin  $H_2O_2$  kalıntısına bağlı olmadığını bildirmiştir. Taormina ve ark. (67), *E. coli*, *S. typhimurium*, *S. sonnei*, *L. monocytogenes*, *S. aureus* ve *B. cereus* gibi besin kaynaklı patojenlere karşı, koyu renkli balların açık renkli ballardan daha inhibe edici olduğunu göstermişlerdir. Koyu renkli balların antimikrobiyal aktivitesi katalaz muamelesi ile elimine edilemediğinden dolayı, antioksidanlar gibi nonperoksit komponentler bazı besin kaynaklı patojenlerin kontrolüne katkıda bulunabildikleri bildirilmiştir.

Balın yüksek viskozitesinden dolayı, fiziksel bir bariyer ve enzim katalizinin oluşumunu şekillendirir. Yüksek besin içeriği lokal çevrede epitelizasyonu ve angiogenezi kolaylaştırır. Balın bu özellikleri yanık vakalarının tedavisinde etkili ve idealdir (48).

Bazı ticari balların içeriklerindeki alfa- tokoferoller ve askorbik asitten dolayı antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir (47).

Nagai ve ark. (46), özellikle Karabuğday balının çok daha fazla antioksidan aktiviteye sahip olduğunu, karışık tip balların ve Çin arısı ballarının aktivite yönünden Karabuğday balını takip ettiğini bildirmişlerdir.

Al-Mamary ve ark. (1), Yemen balının terapotik potansiyele sahip olan, fenolik antioksidanların önemli kaynağını içerdiğini bildirmiştir.

Yüksek fenolik antioksidan içeriğinden dolayı ballar insan sağlığı için koruyucu bir öneme sahiptir, kalp hastalıklarını ve kanser riskini azaltıcı etki gösterirler (32,57).

*E. coli*, *Enterobacter aerogenes*, *S.aureus* vb. patojen bakteri ve *Candida albicans* üzerinde yapılan çalışma sonucunda, patojen bakteriden 12'si bal ile inhibe edildiği, ancak *Candida albicans*'ın inhibe edilemediği kaydedilmiştir (37). *Candida albicans* üzerinde yapılan bir başka çalışmada; üç çeşit Güney Afrika balının etkisi araştırılmış ve artan bal konsantrasyonunun *C.albicans*'ın gelişimini azalttığı bildirilmiştir (71). Antibiyotiklere karşı dirençli olan Meticiline'e dirençli *Staphylococcus aureus* bakterisinin bal içerisinde yıkımlandığı bildirilmiştir (39).

Bal ve propolis ekstraktlarının gram (-) ve gram (+) bakterilere karşı antibakteriyel ve mantarlara karşıda antifungal aktivitelerinin olduğu bildirilmiştir (2,27,50). Yaralardan izole edilen Vanomisine dirençli gram pozitif bakteriler ile vanomisine duyarlı entereocların bala hassasiyetinin aynı olduğu bildirilmiştir (18).

Klinik araştırmalar balın; kronik yaraların iyileşmesinde başlatıcı veya hızlandırıcı olabileceğini göstermektedir. Balın yara iyileşmesi üzerindeki

etkisinin, kısmen doku onarımı ve monosit hücrelerinden yangı sitokinlerinin uyarılmasına bağlı olabileceği gösterilmiştir. Yaralara bal pansumanı uygulandığında yangı ödem ve ağrıyı azalttığı, kötü kokuyu ortadan kaldırdığı, enfeksiyonu temizlediği, aynı zamanda nemli bir yara ortamı oluşturarak, yara iyileşmesinde yeni doku oluşturduğu bildirilmiştir (28,40,72).

Visavadia ve ark.'ı (77), kronik yara enfeksiyonlu iki vaka çalışmasında Manuka Balının tedavi edici özelliğini ortaya koymuşlardır. İnfekte yaralarda balın antibakteriyel etkisi tamamen yüksek ozmolaritesine bağlı değildir. Pastörize balların antimikrobiyal etkisi kanda ve dokuda katalaz aktivitesi ile üretilebilen, in vivo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin salınımına bağlıdır (17).

Kutaneöz leishmaniasis'li hastalarda yapılan bir çalışmada da topikal balın tedavide yardımcı olduğu bildirilmiştir (48).

Gürdal ve ark.'larının (29), ratlarda yaptıkları bir çalışmada, bal ile pansuman yapılan ratlarda enfeksiyon gözlenmediği, greft ve flep aralarında nekroz gelişmediği ve 10- 12 günde iyileşme olduğu gözlenirken, klasik pansuman yapılan grupta ise iyileşme süresinin 12- 14 günde olduğu kaydedilmiştir. Ayrıca bir ratta greft nekrozu, bir ratta da cilt altı enfekte sinüs geliştiği kaydedilmiştir.

Çelimli (19), tarafından 4 kedi ve 2 köpekteki farklı türdeki yaraların sağaltımında bal kullanılması ile ilgili yapılan bir çalışmada, olgularda yara iyileşmesinin gerçekleştiği bildirilmiş ve yanık yarası olan bir olguda ise aynı ebattaki iki

yaradan birine silver sülfadiazin, diğere ise balın sağaltım amacıyla kullanıldığı ve bal kullanılan yaranın silver sülfadiazin kullanılan yaraya göre daha hızlı iyileştiği bildirilmiştir.

Diabete bağlı olarak gelişen bir ayak ülseri vakasında, topikal bal ile yapılan tedavinin 2. haftasında granülasyon dokusunun geliştiği görölmüş ve 6- 12 ayda ülserlerin giderildiği bildirilmiştir (24). Başka bir çalışmada da, her iki bacağında ayak ülseri olan obez bir kadında bal tedavisi ile 5 haftada önemli bir iyileşme gerçekleştiği, MRSA ( Multi Resistant *S. aureus*) bakterisinin elimine edildiği ve ayak ülserinin 8 haftada tamamen iyileştiği bildirilmiştir (23).

Venezuela balının lipid peroksidasyon sürecinde üretilen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve malondialdehit konsantrasyonlarını önemli derecede arttırma kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir (53).

Balın insanlarda düşük dansiteli lipoproteinlerin (LDL) peroksidasyonun baskılanmasında etkili olduğu bildirilmiştir (31).

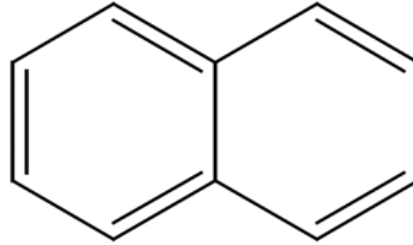
Tümör implantasyonunun operasyon öncesi ve sonrası bal uygulaması ile önemli derecede azaltılabileceği ve laparoskopik ve diğer onkolojik cerrahi alanlarında pneumo peritoneum esnasında tümör implantasyonuna karşı bir yara bariyeri olarak kullanılabilir (30).

## 1.2. Naftalinin Tanımı (CAS NO. 91- 20- 3)

Naftalin  $C_{10}H_8$  kimyasal formüllü ve 128,16 molekül ağırlıklı bisiklik aromatik bir hidrokarbondur. Saf naftalin, beyaz, 0.078 mmHg buhar basıncında oda ısısında suda çözünmeyen bir katıdır. Naftalin petrol ya da katran kömür fraksiyonu ve distilasyonu ile üretilir (13).

Naftalin fitalik anhidrit (13), fitalik ve anthranilik asitler, naftoller, naftelaminler, 1-naphtil- n- metilkarbamat insektisit, beta- naftol, naftalin sülfanatları, sentetik reçineler, sellüloid, lamba isi, dumansız barut, anthraquinon, çivit mavisi, perilin ve hidronaftalinlerin üretiminde kullanılmaktadır (45).

### 1.2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri



**Şekil 2:** Naftalinin Kimyasal Yapısı

Tür	Beyaz kristal toz
Molekül formülü	$C_{10}H_8$
Molekül ağırlığı	128,6 g/mol

Yoğunluk	4,42 g/cm <sup>3</sup> 20 °C de
Kaynama noktası	218 °C
Erime noktası	80.5 °C
Buharlaşıma basıncı	25 °C'de 0.078 torr, 27 °C'de 0.10 torr
Değişme faktörü	25 °C'de ppb 'de 5.26 µg/ m <sup>3</sup> (43,44,45).

### 1.2.2. Absorbsiyonu:

Naftalin, gastro- intestinal sistem, solunum sistemi ve deri yolu ile absorbe edilir (45,80).

### 1.2.3. Dağılımı:

Absorbe edilmiş naftalin ve / veya metabolitleri vücut içerisinde kan yolu ile karaciğer ve diğer organlara geçer (45,80). Domuz, tavuk ve ineklerde yapılan bir çalışmada, 31 gün ağız yolu ile maruz kalmayı takiben, naftalin ya da metabolitlerinin en yüksek konsantrasyonları akciğer, karaciğer, böbrek, kalp ve dalakta oluşmuştur (45).

### 1.2.4. Eliminasyon ve Salınımı

Absorbe edilen naftalinin büyük çoğunluğu, çeşitli formlarda metabolitler, idrarla, küçük bir miktarı dışkı ile elimine edilir (80). Konjuge glukuronid naftalinin önemli bir üriner metaboliti olarak gösterilir. 1- Naftol naftoquinonlar'a (1, 2- ve 1,4-naftoquinonlar) da metabolize olabilir, bu dönüşümü gerçekleştirmek için çeşitli enzim sistemleri önerilir. Naftoquinonlar hücresel makromoleküllere kovalent olarak bağlamak ve hücresel oksidatif stres üretmek hem de sitotoksiteyi potansiyel olarak idare etmek için düşünülür. Naftalinden 1- naftol formasyonu



premercapturik asitler ve barsak mikroflora metabolizması enterohepatik sirkülasyon aracılığı ile meydana gelebilir. Naftalin- glutatyon konjugatları idrar yada safrada salınımından önce premercapturik ve merkapturik aside katabolize olurlar (45).

### **1.2.5. Naftalinin Sağlık Üzerine Toksik Etkileri**

Naftalin deri, göz, burun ve boğazı irrite edebilir (42,44). Karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemini etkileyebilir, ciddi vakalarda komaya ve ölüme neden olabilir, sarılık, dermatit ve damarlarda hemoliz meydana getirebilir. Naftalinin solunum sistemi için akut değeri 200 ug/ m<sup>3</sup>, kronik değeri ise 9ug/ m<sup>3</sup> olarak bildirilmiştir (44). Büyük miktarda naftaline maruz kalma kırmızı kan hücrelerine zarar verebilir veya tahrip edebilir. Böylece hemolitik anemi meydana gelir. Tavşan, fare, domuz ve ratlara yüksek seviyelerde naftalin yutturulduğunda çoğu kez gözlerinde katarakt geliştiği bildirilmiştir (42,43,59,80). Fare ve ratlar naftalin buharını soludukları zaman burun ya da akciğer zarlarındaki hücrelerde hasarlar hatta tümörler dahi oluşabilir. Naftaline maruz kalan gruplarda nazal olfaktor hücrelerinde atipik hiperplasi geliştiği bildirilmiştir (11). IARC; naftalinin hayvanlarda kansere neden olduğuna dair yeterli deliller olduğundan dolayı, insanda da karsinogenik olabileceğini bildirmiştir, ancak insanlardaki etkileri hakkında yeteri kadar bilgi yoktur (43). Araştırmalara göre çocuk akciğeri erişkin akciğerine göre naftalinden daha fazla zarar görebilir (80). Naftaline maruz kalan ineklerin sütlerine ve tavukların yumurtalarına naftalin geçebilir. Naftalin bazı hücre sınırlarında sitotoksositeye neden olur ve Çin hamsteri ovaryum hücrelerinde, insan lymphoblastoid hücre sınırlarında ve preimplante fare embriyolarında glastojeniteye neden olur (56). Yapılan çalışmalar naftalinin bu toksik etkilerine karşı, antioksidant ajanların koruyucu olabildiklerini göstermiştir (64).

### 1.3. GAZ KROMOTOGRAFİSİ (GC)

Uçucu organik bileşiklerin tespitinde yaygın olarak kullanılan bir cihazdır. GC'de analizi yapılacak bileşiğin buharlaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle GC cihazı toplam 6 ana parçadan oluşmaktadır. Bunlar taşıyıcı gazın basınç ayarını yapacak bir regülatör ve valf ünitesi, enjeksiyon sistemi, ayırma kolonu, detektör, detektörün içine konduğu ve sabit sıcaklığı sağlayan bölge ve bir kaydediciden oluşmaktadır. Taşıyıcı gaz genellikle helyum, hidrojen veya azottur. GC yönteminde karışımın çok küçük bir miktarını analiz etmek mümkündür. Genellikle numunenin seyreltik bir çözeltisinin 1,0 µl'lik ya da daha az miktarının şırınga ile GC'nin ısıtılan kısmına verilmesiyle başlar. Numune hızlı bir şekilde buharlaştırılarak gaz fazına dönüştürülür. Böylece taşıyıcı gaz ile birlikte kolon içinde sürüklenir. Kolon boyunca kolon içinde ilk olarak absorbe edilen madde sonradan gelen gaz ile tekrar desorbe edilir ve böylece kolonun değişik noktalarında ve değişik zamanlarda kolon içinde ortaya çıkan gazdaki kirlenici parametresi bir detektör yardımı ile kaydedilir. Çıkışlar kaydedicide pik şeklinde grafiğe dökülür. Her bir pik kirlenici parametreyi, her bir pikin alanı kirlenici konsantrasyonu değerini ifade eder. Kaynama noktası ve durağan faza ilgisi yüksek olan moleküller kolonu daha uzun bir sürede geçerken, kaynama noktası düşük ve polar olmayan moleküller kolonu çok daha çabuk geçer. Kromatografi kolonları genelde cam veya metal tüplerden yapılmış dolgulu kolonlardır. Dolgu malzemeleri, ya inert katı maddelerden veya silikon yağı ve polietilen glikol gibi sıvılardan oluşmaktadır. Kolonların boyları 1- 10 m , çapları ise 3-6 mm arasında değişir. Son zamanlarda çapları 0,2- 0,4 mm, boyları ise 20- 30 m'ye kadar çıkabilen kapiller kolonlar da kullanılmaktadır. Bu kolonlar; oldukça kompleks bileşiklerdeki çok sayıda kirlenici parametrelerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Kolonun iç kısmının duvarında katı bir malzeme vardır. Kolon

boyunun uzun olması özellikle fiziksel karakteristikleri birbirine benzeyen parametrelerin birbirinden ayrıştırılmasında daha iyi sonuç vermektedir. Numune, enjeksiyon bölümünde buharlaşır ve bir soy gazla kapiller kolona taşınır. Gaz kromatografisinde; anaerobik gazların analizinde *Termal İletkenlik Detektörleri (TCD)*, yüksek hassasiyetteki inorganik ve organik bileşiklerin tespitinde *Alev İyonizasyon Detektörleri (FID)*, çift bağlı küçük organik moleküllerin tespitinde *Foto İyonizasyon Detektörleri (PID)*, pestisit, trihalometan ve µg mertebesinde bulunan klorlu solventlerin tespitinde ise *Elektron Yakalama Detektörleri (ECD)* ve *Elektrik İletkenlik Detektörleri* kullanılmaktadır (81,62)

### **3 MATERYAL VE METOT**

#### **3.1 Materyal**

Çalışmada materyal olarak Ardahan ilinden 20 ve Kars ilinden 24 adet olmak üzere, toplam 44 adet süzme bal kullanıldı. Ballar oda ısısında muhafaza edildi.

#### **3.2 Metot**

##### **2.2.1. Analiz İçin Kullanılan Cihazlar**

Gaz kromatografisi (GC): Agilent Techonologies 6850 Network GC System

Gaz Kromatografisi Kolon: 19091z-4 HP-1 Model. 30mx 0,32mmx 0,25µm

Su banyosu : GFL 1083

Otomatik pipetler: 10- 100µl, 100- 100µl

Hassas terazi: UWE, NJW- 600 Capacity: 600gx 0,02g

Vorteks

Saf su cihazı: Nüve NS104

Balon joje(10ml)

### **2.2.2. Analizler İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Styrene (Aldrich)

Aseton (Merc)

Naftalin

### **2.2.3. Standart özeltinin Hazırlanması:**

Standart özeltisinin hazırlanmasında; Tananaki ve ark.'nın (68) standart bal çözeltisi hazırlama metodu kullanıldı. Daha önceden GC ile analizi yapılan ve naftalin kalıntısı olmadığı tespit edilen bir bal örneğinden 1 g alınarak kuru ve temiz cam tüplerde tartıldı, üzerine 500 µl distile su eklenerek dilue edildi. Diğer taraftan 10 ml'lik bir balon joje içerisine 990 µl styrene çözeltisinden eklenerek aseton ile 10 ml'ye tamamlandı. Daha sonra ayrı bir tüp içerisinde 10 ml aseton içerisinde 2 mg naftalin katılarak çözelti hazırlandı. Bal özeltisi içerisine hazırlanan styrene çözeltisinden 25 µl ve naftalin çözeltisinden 75 µl eklendi ve 30 sn vorteks ile karıştırılıp homojenize edilerek standart çözeltisi hazırlandı. Bu standart çözeltinin toplam hacmi 1200 µl dir.

#### **2.2.4. Örneklerin Hazırlanması:**

Örneklerin hazırlanmasında; Tananaki ve ark.'nın (68) bal çözeltisi hazırlama metodu kullanıldı. Toplanan numuneler benmariye konarak kristalizasyonu giderildi. Numuneler temiz ve kuru cam tüplere 1 gr olacak şekilde tartılarak konuldu. Daha sonra her bir örnek üzerine 500 µl distile su eklenerek örnekler dilue edildi. Diğer taraftan aseton içerisinde 990 µl stryene çözeltisinden eklenerek 10 ml'ye tamamlandı ve hazırlanan bu çözeltiden her bir numuneye 25 µl eklenerek 30 sn vortekste karıştırılarak homojenize edildi.

#### **2.2.5. Örneklerin Gaz Kromatografisinde Ölçülmesi**

Örneklerin ölçülmesinde Tananaki ve ark.'nın (68) ölçüm yöntemi temel alınmıştır. Enjektör ısı 220 °C'ye, kolon ısı başlangıçta 40 °C'ye getirilip 5 dk beklendikten sonra, 1°C/ dk'da 55°C'ye, 10 °C/ dk'da 120 °C'ye ve 20 °C/ dk'da 280 °C'ye gelecek şekilde ayarlandı. Daha sonra tüm numuneler 2 ml akış hızı ile cihaza enjekte edildi.

#### 4 BULGULAR

Gaz kromatografisi ile ölçümü yapılan 44 bal numunesinden yalnızca 2 ve 8 numaralı numunelerde naftalin kalıntısına rastlanmıştır. Standart grafiği, 2 ve 8 numaralı bal numunelerinin grafikleri ve naftalin kalıntısı bulunmayan örneklerden birinin (45 nolu numune) grafiği, ayrıca bunların tablosal değerleri ve sonuçları sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

Hazırladığımız toplam 1200 µl hacimde olan standart çözeltisinden ve numunelerden cihaza sırası ile 1 µl enjekte edilmiştir. Ancak cihaz enjekte edilen miktarın 1/50 sini algılamaktadır. Hesaplamalar bu koşullar göz önünde bulundurularak yapıldı. Standart çözelti içerisine 10 ml aseton içerisinde çözdürülen 2mg naftalin çözeltisinden 75 µl katılmıştır.

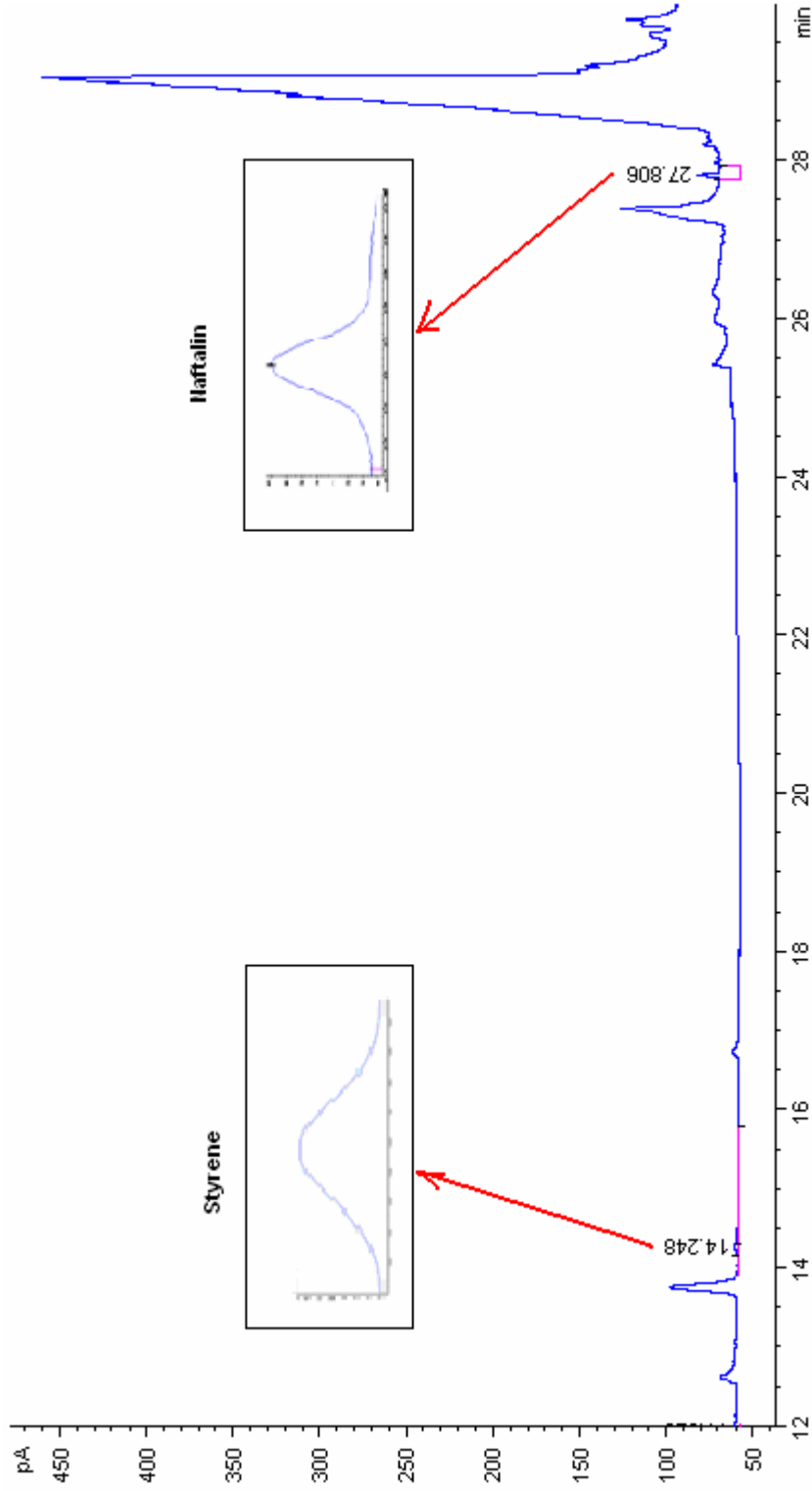
Buna göre;

Standart çözeltideki naftalin miktarı:  $\frac{\text{Çözünen miktarı} \times \text{Standardda eklenen çözelti mikt.}}{\text{Çözelti miktarı}}$

hesaplaması ile;

$$\begin{aligned} \text{Standart çözeltideki naftalin miktarı} &= \frac{2000 \mu\text{g} (20\text{mg}) \times 75\mu\text{l}}{1000\mu\text{l}} \\ &= 15 \mu\text{g} \text{ olarak hesaplanmıştır.} \end{aligned}$$

Standart çözeltideki naftalin miktarından yola çıkılarak naftalin tespit edilen numunelerdeki naftalin miktarları hesaplanmıştır.



Grafik 1: Bal Standardı

#	Zaman	Alan	Yükseklik	Genişlik	% Alan	Simetri
1	14.248	15.3	2.5	0.0817	9.590	1.464
2	27.806	144.5	24.3	0.0773	90.410	0.621

Tablo 2.1: Bal standardı değerleri



**3.1. Hesaplama (Bal standardı);**

Analizi yapılan standart numunede 14.248. dakikada styrene piki, 27.806. dakikada ise naftalin piki elde edilmiştir.

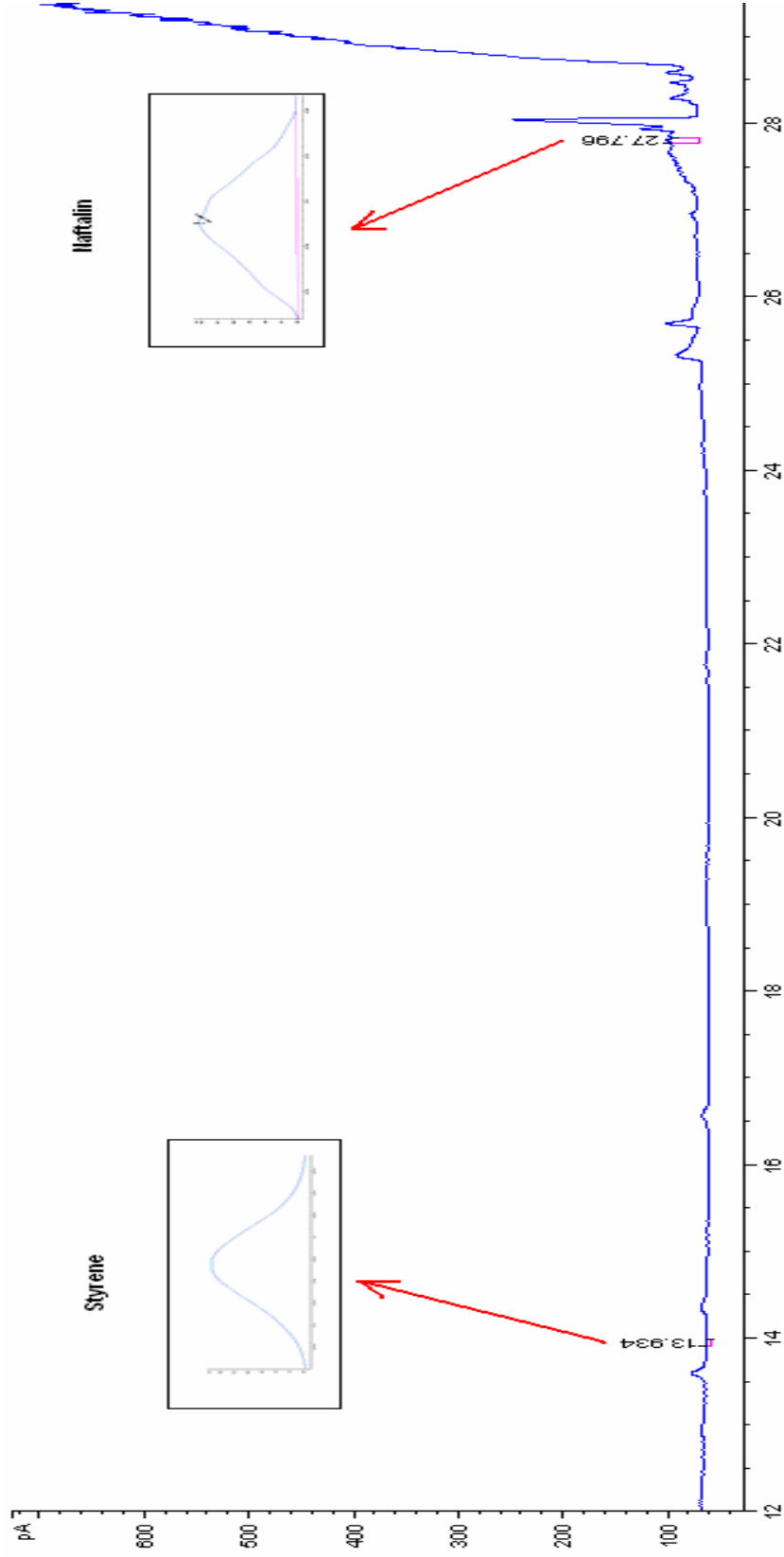
Çözeltiden cihaza enjekte edilen standarttaki naftalin miktarı, toplam standart çözelti hacmi ve cihazın okuma oranına bölünerek hesaplanmıştır.

GC' DE OKUNAN NAFTALİN MİKTARI = Standarttaki Naftalin Miktarı : Toplam Standart Çözelti Hacmi : Gc' nin 1 µl Çözelti İçerisinde Algıladığı Oran

$$= 15:1200:50$$

$$= 2,5 \times 10^{-4} \mu\text{l}$$

Olarak hesaplanmıştır.



Grifik 2: 2 nolu bal numunesi

#	Zaman	Alan	Yükseklik	Genişlik	% Alan	Simetri
1	13.934	17.7	4.1	0.0531	16.535	0.583
2	27.796	89.4	32	0.0376	83.465	0.937

Tablo 2.2 : 2 nolu bal numunesine ait değerler

### 3.2. Hesaplama (2 nolu bal numunesi);

Analizini yaptığımız 2 nolu bal numunesinde grafikte görüldüğü gibi 27.796. dakikada bir naftalin piki elde edilmiştir. Bu pikin alanı 89, 4'tür. Standart grafiğindeki naftalin piki karşılık gelen alan ise 144,5' dur. Bu alana denk gelen naftalin miktarını daha önce  $2,5 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g}$  olarak hesaplanmıştır. Buradan yola çıkarak bir oran hesaplaması yaparsak ;

144, 5  $\mu\text{l}$  alana  $2,5 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g}$  naftalin denk geliyorsa

X

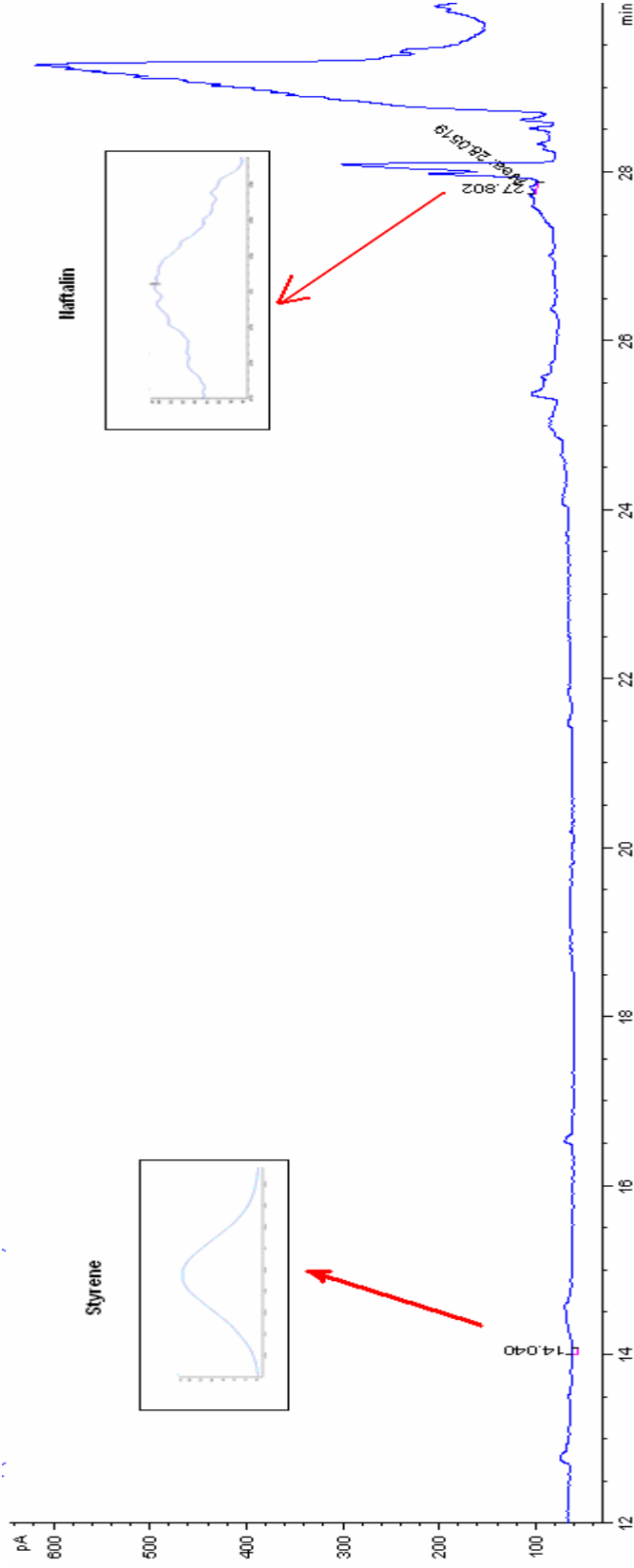
89, 4'lük alana ?  $\mu\text{g}$  naftalin

=  $1,54 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g}$  naftalin

Bulunan bu miktar GC'e enjekte edilen 1  $\mu\text{l}$  miktarındaki numunede bulunan naftalin miktarıdır. Bu nedenle bir 1g baldaki naftalin miktarı hesaplamak için GC nin algılama miktarı ve toplam hacim ile 1  $\mu\text{l}$  çözeltide hesaplanan naftalin miktarı çarpılır.

$50 \times 1200 \times 1,54 \times 10^{-4} = 0,0092$  mg/g bu da 9,2 ppb'ye karşılık gelmektedir.

Sonuç olarak 2 nolu numunede, 9.2 ppb naftalin bulunmuştur.



Grafik 3: 8 nolu bal numunesi

#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	14.04	28.6	6.3	0.0582	50.457	0.942
2	27.802	28.1	6.2	0.0752	49.543	0.91

Tablo 2.3: 8 nolu bal numunesi degerleri

### 3.3. Hesaplama (8 nolu bal numunesi);

Analizini yaptığımız 8 nolu bal numunesinde grafikte görüldüğü gibi 27.802. dakikada bir naftalin piki elde edilmiştir. Bu pike karşılık gelen alan 28,1'dir. Standart grafiğindeki naftalin piki karşılık gelen alan ise 144,5' dur. Bu alana denk gelen naftalin miktarını daha önce  $2,5 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g}$  olarak hesaplanmıştı. Buradan yola çıkarak 2 nolu numunedeki gibi bir oran hesaplaması yaparsak ;

144, 5  $\mu\text{l}$  alana  $2,5 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g}$  naftalin denk geliyorsa

X

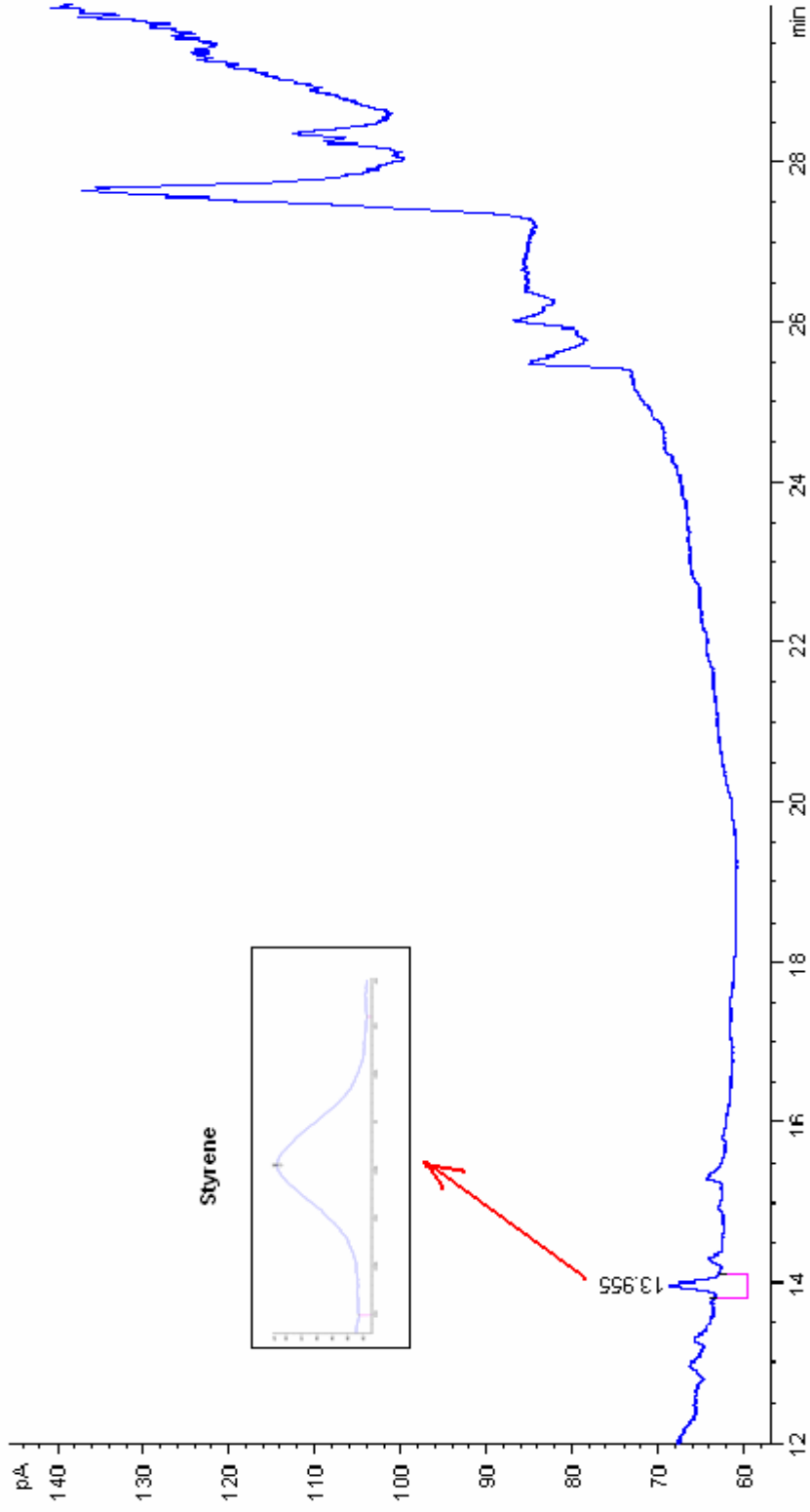
28,1' lik alana ?  $\mu\text{g}$  naftalin

=  $0,48 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g}$  naftalin

Bulunan bu miktar GC'e enjekte edilen 1  $\mu\text{l}$  miktarındaki numunede bulunan naftalin miktarıdır. Bu nedenle bir 1g baldaki naftalin miktarı hesaplamak için GC nin algılama miktarı ve toplam hacim ile 1  $\mu\text{l}$  çözeltilde hesaplanan naftalin miktarı çarpılır.

$50 \times 1200 \times 0,48 \times 10^{-4} = 0,0028$  mg/g bu da 2,8 ppb'ye karşılık gelmektedir.

Sonuç olarak 8 nolu numunede, 2,8 ppb naftalin bulunmuştur.



Grafik 4: 45 nolu bal numunesi

#	Zaman	Alan	Yükseklik	Genişlik	% Alan	Simetri
1	13.955	98.2	9	0.1401	100.000	1.039

Tablo 2.4: 45 nolu bal numunesi değerleri

2 ve 8. bal numuneleri dışındaki diğer numunelerde naftalin için belirlenen dakikalarda bir pik görülmemiştir. Bu numunelerden 45 nolu bal numunesi grafiği örnek olarak gösterilmiştir.

## 5 TARTIŞMA VE SONUÇ

Toplanan bal numunelerinde Gaz Kromatografisi cihazı kullanılarak naftalin kalıntısının varlığı tespit edilmeye çalışıldı. Hazırlanan standart çözelti dışında naftalin piklerinin tam olarak yerini yani piklerin çıktığı zaman aralığını bulmak için deneme yanılma yolu ile farklı konsantrasyonlarda naftalin çözeltileri hazırlanarak cihazda ölçüldü. Naftalin piklerinin ~ 27.8. dakikalarda görüldüğü saptandı.

Ayrıca yapılan bu çalışmada elde edilen verilerin daha net bir şekilde görülebilmesi ve hata riskinin minimuma indirilebilmesi için hazırlanan her bir örnekten başka tüplere bir miktar alındı ve üzerlerine aseton içerisinde çözdürülmüş naftalin çözeltisinden bir miktar alınarak eklendi. Bu örnekler de gaz kromatografisinde incelendi. Böylece Naftalin kalıntısının var olup olmadığı belirlendi.

Bizim yaptığımız çalışmada toplam 44 numunenin 2 tanesinde kalıntıya rastlanmış, diğer numunelerde kalıntı bulunmamıştır. Kalıntı bulunan 2 ve 8 nolu numuneler Kars ilinden alınan numunelerdir. 2 nolu numunede naftalin miktarı 9,2 ppb, 8 nolu numunede ise 2,8 ppb olarak hesaplanmıştır. Bu miktarlarda göstermektedir ki ballardaki naftalin kalıntısı Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde (4), belirtilen yasal sınırın yani 10 ppb'nin altındadır .

Tsimeli ve ark. (73), ballarda 1,2- dibromoetan, 1,4- diklorobenzen, ve naftalin kalıntısını araştırmak için GC- MS ile birleştirilmiş HS-SPME kullanarak



yaptıkları bir çalışmada; p- DCB, naftalin ve 1,2- DBE için sırasıyla baldaki sınırlarının; 1, 0.1 ve 2µg/kg olarak bulunduğunu bildirmişlerdir.

Castle ve ark. (16), GC-MS ile pazara sunulan 49 bal örneğinde bal arılarında akar kontrolü ve tedavisinde kullanılan nitrobenzen ve toluen,  $\alpha$ - ksilen, etilbenzen naftalin petrol ürünlerinin varlığının tespiti için yaptıkları bir çalışmada; , hiçbir örnekte nitrobenzen ya da petrol kalıntılarının olmadığını, 2 bal örneğinde düşük seviyelerde toluen (19 ve 62 µg/kg) ve bu iki örnekten birinde de  $\alpha$ - ksilen (2 µg/kg) tespit edildiğini bildirmişlerdir.

Tananaki ve ark. (69), *Galleria mellonella L.* (bal mumu güvesi)'dan bal arısı peteklerinin korunması için kullanılan kimyasalların kalıntısı araştırmak için 115 ticari ve arıcılardan toplanan 1060 adet bal örneğinde GC-MS analizi ile yaptıkları bir çalışmada, çalışmanın ilk yılında ticari balların p-DCB kalıntısının 10 µg/kg üst sınırını %82.9, ikinci yıl %53.6, üçüncü yıl %30 aştığını, arıcılardan alınan bal örneklerinde ise 3 yılda sırası ile bu sınırı %46.6, %34.7 ve %39.8 aştığını, DBE kalıntısının çalışmanın üç yılında arıcılardan alınan örneklerin 10 µg/kg sınırını %9.9'u aşarken, ticari ballarda yalnızca biri bu sınırı aştığını, Naftalinin ise ilk yılda ticari ballarda, arıcılardan toplanan bal örneklerinden daha fazla olduğu, ancak son iki yılda düştüğünü bildirmişlerdir.

13 adet yerli ve 19 adet yabancı olmak üzere toplam 32 bal numunesinde PDCB, timol, naftalin, fenilasetaldehit, nitrobenzen, fenol ve benzaldehit kalıntılarının GC ile araştırıldığı bir çalışmada, timol konsantrasyonunun belirlenen sınırı aşmadığı (<0.08 mg/kg), naftalin kalıntısını sadece bir örnekte ve düşük seviyede bulunduğu (0.003mg/kg), naftalin, fenol ve nitrobenzen kalıntılarının diğer örneklerin hiçbirinde bulunmadığı, örneklerin üçte birinde

benzaldehit kalıntısı 0.1 mg/kg dan düşük iken; üçte ikisinde ise benzaldehit kalıntısı 01- 09 mg/kg oranında bulunduğu, fenilasetaldehitin ise en yüksek konsantrasyonlarının (9 ve 6 mg/ kg) 2 bal numunesinde bulunduğu bildirmiştir (34).

Bogdanov (7), ballarda fenol, nitrobenzen, güve kovucu olarak bilinen paradiklorobenzen ve naftalin gibi akarisit ve pestisit kalıntılarının tespitinde GC metodunun yaygın bir şekilde kullanıldığını bildirmiştir.

Erdoğrul (26), Kahramanmaraş ilinden alınan 9 bal numunesinde GC-ECD ve GC-MS kullanarak 32 pestisit kalıntısını araştırdığı bir çalışmada; genel olarak ballarda pestisit seviyelerinin düşük olduğunu bildirmiştir. Tüm bal örneklerinde  $\gamma$ - HCH ve PCB'nin ölçüldüğünü, malathion, bromophos metil, *cis*-HCE, chlordan, endrin, *p,p'*- DDE, ve *o, p'*- DDD'nin bulunmadığını;  $\alpha$ -HCH ve  $\beta$ -HCH'in ortalama değerlerinin 0.60 ve 0.52 ng/g olduğunu, HCB,  $\alpha$ - klordan, *trans*-nonaklor, *cis*-nonaklor, Heptaklor,aldrin,bromophosetil, *trans*-HCE,  $\alpha$ -endosülfan,  $\beta$ -endosülfan ve dieldrin'in ortalama değerleri sırasıyla 0.30, 0.05, 0.14, 0.84, 0.04, 0.06, 2.74, 0.03, 0.09, 0.27 ve 0.36 ng/g olarak bildirmiştir.

Bogdanov ve ark. (8), 1997 ve 2002 yılları arasında 173 Swiss balı ve 287 adet dışa pazarlanan balda SPME-GC-MS yöntemiyle, balmumu güvesinden korunma amacı ile kullanılan PDCB kalıntısının ballardaki kalıntısını araştırmak için yaptıkları çalışmada, Swiss ballarında PDCB kalıntısının %30, dışa pazarlanan ballarda ise %7 olduğunu bildirmişlerdir.

Rial-Otero ve ark. (55), GC-MS ve SPME (solid phase micro-extraction) analizi ile Portekiz'den alınan 11 ticari bal örneğinde akarisit aranması ile ilgili yaptıkları çalışmada, 11 örneğin ikisinde 15 ng/g'dan daha düşük seviyelerde coumaphos kalıntısı, 3 örnekte belirlenen sınırdan (4ng/g) daha az seviyelerde bromopropilat kalıntısının tespit edildiği ve örneklerin hiçbirinde amitraz ve fluvalinat tespit edilmediğini bildirmişlerdir.

Nozal ve ark. (49), GC- FID (Gaz kromatografisi- flame ionization dedector) ile ballarda ve balmumunda timol, ökaliptul, mentol ve kâfur kalıntılarının tespiti için yaptıkları bir çalışmada, mentol ve kâfur kalıntılarının örneklerin hiçbirinde bulunmazken, timol kalıntısının tüm örneklerde görüldüğünü ve ökaliptul kalıntılarının ise sadece üç kovanda görüldüğünü bildirmişlerdir.

Botitsi ve ark. (6), 310 adet bal örneğinde quadropole MS (QMS) ve ion-trap MS (ITMS) dedektörleri kullanarak 2 farklı GC-MS sistemi ile 1,4- diklorobenzen kalıntılarını araştırmak için yaptıkları çalışmada bu iki sistem arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık olmadığını enstrümantel belirleme sınırının GC-ITMS de 1µg/kg ve GC-QMS sistemde de 0.6 µg/kg olduğunu bildirmişlerdir.

Zhen ve ark. (79), ballarda birçok kalıntının araştırılmasında GC-EI/MS ( Gaz kromatografisi- elektron iyonlaşma etkisi- kütle spektrometresi) kullanarak yaptıkları bir çalışmada, çeşitli bal örneklerinde 23 pestisit kalıntısını araştırmış ve bu kalıntıların çoğunun fenobukarb, karbofuran, diazinon, pirimikarb, metilparathion, malathion, bifenitrin, fenpropatrin ve permetrin olarak bulunduğunu bildirmişlerdir.

Campillo ve ark.(15), ballarda 16 farklı pestisit kalıntısının tespitinde atomik yayma ile birlikte katı faz mikroekstraksiyon ve gaz kromatografisi kullanarak yaptıkları bir çalışmada ısının 300 °C' ye arttırılması ile p,p'- DDD, p,p'- DDT, bromopropilat, tetradifon, azinfos- metil, coumaphos, lambda- cyhalotrin, ve deltametrin kalıntılarının tespit edildiği bildirilmiştir.

Sonuç olarak; bal mumu güvesine karşı kullanılan naftalinin bir petrol ürünü olmasından ve kalıntı bırakmasından kaynaklanan koloni problemleri ve kanserojen etkilerinden dolayı, ayrıca dışa satımda çıkan güçlüklerden dolayı, arıcılar tarafından balmumu güvesine karşı naftalin yerine farklı yöntemlerin kullanımı tercih edilmelidir.

Peteklerin -12 °C de 3 saat veya -15 °C de 2 saat bekletilmesi peteklerdeki yumurta dönemi de dahil olmak üzere güvelerin tümünü öldürür. Ayrıca kimyasal mücadele olarak da peteklerin saklandığı odalarda 1 m<sup>3</sup> lük alana 50 g kükürt yakılarak güve larva, erişkin ve pupaları yok edilebilir, ancak yumurtalarında yok edilebilmesi için birkaç kez tekrarlanması gerekir. Birde ülkemizde daha uygulamaya geçmemiş biyolojik bir yöntem vardır bundada *Bacillus thuringiensis* adlı bakterinin temel peteklere katılması ile önlem alınabilir (74).

## 5. ÖZET

Günümüzde sağlıklı gıda tüketimine olan eğilimin paralelinde gıda tüketimine verilen önem artmaktadır. Bu nedenle özellikle antimikrobiyal özelliklerinden dolayı bal, önemli sağlıklı gıda maddelerinden biri olarak düşünülür. Ancak kanserojen özelliğe sahip olan ve bir petrol ürünü olan naftalinin arıcılar tarafından yaygın şekilde Bal Mumu Güvesi ve Varoa'ya karşı kullanılması balın tüketimi ve pazarlanmasında büyük bir problem ve risk meydana getirmektedir. Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, bu çalışmada Türkiye' de arıcılıkta büyük bir rol oynayan Kars ve Ardahan bölgelerinde üretilen ballarda naftalin kalıntısının saptanması amaçlanmıştır.

Gaz kromatografisinde, ölçülen 44 bal örneğinin yalnızca 2. ve 8. örneklerde naftalin kalıntısı ortaya çıktı.

## 6. SUMMARY

At the present time there is an increase for the attention to the food consumption in parallel to an inclination to the healthy food consumption. For this reason, honey, particularly its antimicrobial characteristics, is considered as one of important healthy foodstuffs. However, naphthalene which is a petrol byproduct and has a carcinogenic characteristics, is widely used by the beekeepers against beeswax moth and varoa diseases which constitutes a great problem and risk for the honey consumption and marketing of the honey. In the present study, for these reasons mentioned above, it was aimed to determine naphthalene residues in the honey produced in the Kars and Ardahan regions which play an important role for the apiculture in Turkey.

Gas Chromatography revealed naphthalene residues in only 2. and 8. samples of the 44 honey samples examined.

## 7. KAYNAKLAR

1. Al-Mamary, M., Al-Meer, A., Al-Habori, M.: Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutr. Res.* 22: 1041–1047, 2002.
2. Aksoy, Z., Dıġrak M.: Bingöl yöresinde toplanan bal ve propolisin antimikrobiyal etkisi üzerinde in vitro araştırmalar. *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Derg.* 18 (4): 471-478, 2006
3. Arıcılık. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Teşkilatlanma ve Destekleme Genel Müdürlüğü, Çiftçi Eğitimi ve Yayım Serisi. No: 33, 2001
4. Bal Tebliği. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Yayımlandığı R.Gazete: 17.12.2005/26026, Tebliğ No:2005/49
5. Balın Özellikleri <http://www.yentebali.com>
6. Botitsi, E.V., Kormail, P.N., Kontou, S.N., Economou,A., Tsiipi, D.F.: development and validation of a new analytical method for the determination of 1,4- dichlorobenzene in honey by gas chromatography- isotope dilution mass spectrometry after steam- distillation. *Analytica Chimica Acta* 579: 53-60, 2006.
7. Bogdanov, St.: Current state of analytical methods for the detection of residues in bee products, *Trakia J. Sci.*, 1( 3): 19-22, 2003.
8. Bogdanov, S., Kilchenmann, V., Seiler, K., Prefferlı, H., Frey, TH., Roux, B., Wenk, P., and Noser, J.: Residues of para-dichlorobenzene in honey and beeswax. *J.Apicultural Res.* 43(1): 14–16, 2004.
9. Bogdanov , S., Lüllmann , C., Martin, P., Ohe, W., Russmann, H., Vorwohl, G., Oddo, L.P., Sabatini, A.G., Marcazzan, G.L., Piro, R., Flamini, C., Morlot, M., Lhéritier, J., Borneck, R., Marioleas, P., Tsigouri, A., Kerkvliet, J., Ortiz , A., Ivanov , T., D'Arcy, B., Mossel, B. and Vit, P.: Honey Quality and

International Regulatory Standards. Drafts for Codex Alimentarius and EU Honey Standards.

10. Bogdanov, S.: Antibacterial substances in honey. Swiss Bee Research Center 1997.
11. Bogen, T. K., Benson, J.M, Yost, G.S., Morris, J.B., Dahl, A.R., Clewell, H.J., Krishnan, K., Omiecinski, C.J.: Naphthalene metabolism in relation to target tissue anatomy, physiology, cytotoxicity and tumorigenic mechanism of action. *Regul. Toxicol. and Pharmacol.* 2008
12. Bogdanov, S.: Nature and origin of the antibacterial substances in honey. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol*, 30: 748–753, 1997.
13. Bruce, R. M., Haber, L., McClure, P.: Toxicological Review of Naphthalene. Integrated Risk Information System (IRIS). 1998
14. Buratti, S., Benedetti, S., Cosio, M.S.: Evaluation of the antioxidant power of honey, propolis and royal jelly by amperometric flow injection analysis. *Talanta* 71: 1387- 1392, 2007.
15. Campillo, N., Peñalver, R., Aguinaga, N., Hernández- Córdoba, M.: Solid phase microextraction and gas chromatography with atomic emission detection for multiresidue determination of pesticides in honey. *Analytica Chimica Acta* 562: 9-15, 2006.
16. Castle, L., Philo, M.R., Sharman, M.: The analysis of honey samples for residues of nitrobenzene and petroleum from the possible use of frow mixture in hives, *Food Chem.* 84: 643- 649, 2004.
17. Cooper, R.A., Molan, P.C., Harding, K.G.: Antibacterial activity of honey against strains of *Staphylococcus aureus* from infected wounds. *Journal of the Royal Society of Medicine* 92: 1999.
18. Cooper, R.A., Molan, P.C. and Harding, K.G.: The sensitivity to honey of Gram-positive cocci of clinical significance isolated from wounds. *Journal of Applied Microbiology* 93: 857–863, 2002.
19. Çelimli, N.: Kedi ve Köpeklerde Yara Sagaltımında Bal Kullanılması, *Veteriner Cerrahi Dergisi* 11(1-2-3-4): 10-14, 2005.



20. Çelimli, N.: Veteriner hekimlikte yara sagaltımında bal kullanımı, Vet. Cerrahi Derg. 10 (3-4): 73-77, 2004.
21. Çeliker, S.A.: Arıcılık. T.E.A.E- BAKIŞ Sayı:1, Nüsha:9, Aralık 2007
22. Definition of Honey and Honey Products Approved by the National Honey Board ,1996.
23. Dunford, C. et al.: The use of honey in wound management. Nursing Standart. 15:11, 63-68, 2000.
24. Eddy, J. J., and Gideonsen, M. D. : Topical honey for diabetic foot ulcers. The Journal of Family Practice 54: 6 ,2005.
25. Erdoğan, A.T.: Bal ve Balda Kalite Kavramları <http://www.gidabilimi.com>
26. Erdoğan, Ö., Levels of selected pesticides in honey samples from Kahramanmaraş, Turkey. Food Control 18: 866-871, 2007
27. [George, N. M., Cutting, K. F.:](#) Antibacterial Honey(Medihoney™): in-vitro Activity Against Clinical Isolates of MRSA, VRE, and Other Multiresistant Gram-negative Organisms Including Pseudomonas aeruginosa. Wounds 19: 9, 231 – 236, 2007.
28. Güneş, Ü. Y.: Balın Yara Bakımında Etkinliği, C.Ü. Hemşirelik Yüksek Okulu Dergisi, 9
29. Gürdal, M., Kireççi, S., Pirinççi, N., Sakız, D., Karaman, M.İ.: Greft ve Flep Tedavisinde Doğal Balın Yara İyileşmesindeki Etkisi, Türk Üroloji Dergisi: 29 (3): 245-249, 2003
30. Hamzaoglu, İ., Sarıbeyoglu, K., Durak, H., Karahasanoglu, T., Bayrak, İ., Altug, T., Sirin, F., Sarıyar, M.: Protective Covering of Surgical Wounds With Honey Impedes Tumor Implantation. Arch Surg. 135:1414-1417, 2000.
31. Hegazi, A. G. and Abd El-Hady, F. K.: Influence of Honey on the Suppression of Human Low Density Lipoprotein (LDL) Peroxidation (In vitro). 1- 9, 2007.
32. Honey, Caribbean Food and Nutrition Institute. Nyam News. 1&2, 2006
33. Honey as an Antimicrobial Agent. Waikito Honey Research Unit. The University of Waikito \_

34. Honey / residues of antiparasitics and beekeeping auxiliary agents, declaration Joint campaign by Basel City (priority laboratory) and Basel Country .State Laboratory of the Canton Basel –City. 1-3, 2003
35. Honey-Health and Therapeutic Qualities. National Honey Board [www.biologiq.nl.pdf](http://www.biologiq.nl.pdf)
36. Karaömerlioğlu, S., Kaçar, A.: Balın Kimyasal Özellikleri. Koruma Kontrol GenelMüdürlüğü.
37. Lusby, P. E., Coombes, A. L., and Wilkinson, J. M.: Bactericidal Activity of Different Honeys against Pathogenic Bacteria. Archives of Medical Research 36 : 464–467, 2005.
38. Martin, P.: Honey Quality. A speech given at the Annual Meeting of the UK Bee Farmers Association, 2005.
39. Miorin, P.L., Junior, N.C. L., Custodio, A.R., Bretz, W.A. and Marcucci, M.C.: Antibacterial activity of honey and propolis from Apis mellifera and Tetragonisca angustula against Staphylococcus aureus. Journal of Applied Mikrobiology 95: 913- 920, 2003.
40. Molan, P. C.: The Evidence Supporting the Use of Honey as a Wound Dressing. Int J Low Extrem Wounds 5: 40, 2006.
41. Naphthalene: Acute and Chronic Health-Based Values for Air. [Health Risk Assessment Unit](#), 651/201-4899.
42. Naphthalene. Persistent of Bioaccumulative and Toxic Chemicals. State of Ohio Enviromental Protection Agency 101, 2002.
43. Naphthalene. International Agency for Research on Cancer (IARC) - Summaries & Evaluations. 82: 367, 2002
44. Naphthalene.The International Programme on Chemical Safety ,Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations (IPCS-INCHEM).
45. Naphthalene. Chronic Toxicity Summary.
46. Nagai, T., Inoue, R., Kanamori, N., Suzuki, N., Nagashima, T.: Characterization of honey from different floral sources. Its functional properties and effects of honey species on storage of meat.

47. Nagai, T., Sakai, M., Inoue, R., Inoue, H., Suzuki, N.: Antioxidative Activities of Some Commercially Honeys, Royal Jelly, and Propolis, Elsevier, Food Chemistry 75 : 237- 240, 2001.
48. Nilforoushzadeh, M.A., Jaffary, F., Moradi, S., Derakhshan, R., and Haftbaradaran, E.: Effect of topical honey application along with intralesional injection of glucantime in the treatment of cutaneous leishmaniasis. BMC Complementary and Alternative Medicine 7:13, 2007.
49. Nozal, M.J., Bernal, J.L., Jiménez, J.J., González, M.J., Higes, M., Extraction of thymol, eucalyptol, menthol, and camphor residues from honey and beeswax. Determination by gas chromatography with flame ionization detection, Journal of Chromatography A, 954: 207-215, 2002
50. Osman, O.F., Mansour, I.S., El-Hakim, S.: Honey Compound for Wound Care: A Preliminary Report. Annals of Burns and Fire Disasters - vol. XVI - n. 3 - 2003
51. Orhun, F.: Gaz kromatografisi, taşıyıcı gazın akış hızının tesirleri üzerinde tecrübi araştırmalar ve metodun Türkiye'deki bazı tabii gazların hidrokarbon analizlerine tatbiki. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara
52. Özmen, N., Aklın, E.: Balın Antimikrobiyel Özellikleri ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri, Uludağ Arıcılık Dergisi-Kasım 2006
53. Pérez, E., Rodríguez-Malaver, A. J. and Vit, P.: Antioxidant Capacity of Venezuelan Honey in Wistar Rat Homogenates. Journal of Medicinal Food J Med Food 9 (4): 510–516, 2006.
54. Rial- Otero, R., Gaspar, E. M., Moura, I., Capelo, J.L.: Chromatographic – based methods for pesticide determination of honey. Talanta 71: 503- 514, 2007
55. Rial- Otero, R., Gaspar, E. M., Moura, I., Capelo, J.L.: Gas chromatography mass spectrometry determination of acaricides from honey after a new fast ultrasonic- based solid phase micro- extraction sample treatment. Talanta 71: 1906-1914, 2007

56. [Schreiner CA](#). Genetic toxicity of naphthalene: a review. [J Toxicol Environ Health B Crit Rev](#). 6(2):161-83, 2003.
57. Schramm, D. D., Karım, M., Schrader, H.R., Holt, R. R., Cardetti, M., and Keen, C. L.: Honey with High Levels of Antioxidants Can Provide Protection to Healthy Human Subjects. *J. Agric. Food Chem.* 51, 1732-1735, 2003.
58. Sıralı, B., Sıralı, R.: Arıcılık İlaç Tehditi Altında, *Ekoloji Magazin Dergisi*, 14, Nisan - Haziran 2007
59. Siddiqui, T.A., Zafar<sup>1</sup>, S., Iqbal<sup>1</sup>, N., Nadeem, A., Zaidi, Z., Alavi, S.H.: Effect of Kohl-Chikni Dawa – a compound ophthalmic formulation of Unani medicine on naphthalene-induced cataracts in rats. *BMC Complementary and Alternative Medicine* 2:13, 2002.
60. Simon, A., Traynor, K., Santos, K., Blaser, G., Bode, U., and Molan, P.: Medical Honey for Wound Care—Still the ‘Latest Resort’?. 1 – 9, 2007.
61. Snow, M.J., Manley-Harris, M., On the nature of non-peroxide antibacterial activity in New Zealand manuka honey, *Food Chemistry* 84: 145–147, 2004
62. Solomons, T.W, Fryhle, C.B: *Organic Chemsty. Organik Kimya*. 7. Basımdan Çeviri. Literatür Yayınları: 84
63. Sönmez, B.: Balın İnsan Sağlığındaki Yeri ve Önemi, *Uludag Arıcılık Dergisi* Augustos 2004.
64. Stohs, S.J., Ohia, S., Bagchi, D.: Naphthalene Toxicity and Antioxidant Nutrients. *Toxicology* 180: 97- 105, 2002.
65. Şahinler, N., Şahinler, S., Gül, Z.: Hatay yöresi ballarının bileşimi ve biyokimyasal analizi, *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi* 6(1-2): 93- 108, 2001
66. Şahinler, N.: Arı Ürünleri ve İnsan Sağlığı Açısından Önemi, *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi* 5 (1-2): 139-148, 2000.
67. Taormina, P. J., Niemira, B. A., Beuchat, L. R.: Inhibitory activity of honey against foodborne pathogens as influenced by the presence of hydrogen peroxide and level of antioxidant power. *International Journal of Food Microbiology* 69: 217–225, 2001

68. Tananaki, C., Zotou, A., and Thraysvoulou, A.: Determination of 1,2-dibromoethane, 1,4-dichlorobenzene and naphthalene residues in honey by gas chromatography- mass spectrometry using purge and trap thermal desorption extraction. *Journal of Chromatography A*, 1083 : 146-152, 2005
69. Tananaki, C., Thraysvoulou, A., Karazafiris, E., Zotou, A.: Contamination of honey by chemicals applied to protect honeybee combs from wax-moth (*Galleria mellonella* L.), *Food Additives & Contaminants*, 23: 2, 159 – 163, 2006
70. Teknik Arıcılık. <http://www.kemalpasa-tarim.gov.tr>
71. Theunissen, F., Grobler, S., Gedalia, I.: The Antifungal Action of Three South African Honeys on *Candida albicans*. *Apidologie* 32: 371–379, 2001.
72. Tonks, A.J., Cooper, R.A., Jones, K.P., Blair, S., Patron, J., Tonks, A.: Honey stimulates inflammatory cytokine production from monocytes. *Cytokine* 21: 242–247, 2003.
73. Tsimeli, K., Triantis, T.M., Dimotikali, D., Hiskia, A., Development of a rapid and sensitive method for the simultaneous determination of 1,2-dibromoethane, 1,4-dichlorobenzene and naphthalene residues in honey using HS-SPME coupled with GC–MS. *Analytica Chimica Acta* 617: 64-71, 2008.
74. Uygur, Ö.: Bal Arısı Zararlıları. Çiftçi Broşürü No: 131.
75. Ünal, C., Küplülü. Ö.: Chemical quality of strained honey consumed in Ankara, *Ankara Üniv Vet Fak Derg*, 53: 1-4, 2006.
76. Ünal, C.: Ankara’da Tüketime Sunulan Süzme Balların Kimyasal Kaliteleri, Ankara Üniv. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2004.
77. Visavadia , B. G., Honeysett, J., Danford, M. H.: Manuka honey dressing: An effective treatment for chronic wound infections, *British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* 46: 55–56, 2008.
78. Weston, R. J., Mitchell, K. R., Allen, K. L.: Antibacterial phenolic components of New Zealand manuka honey, *Food Chemistry* 64: 295-301, 1999.

79. Zhen, J., Zhuguang, L., Meiyu, C., Yu, M., Jun, T., Yulan, F., Jiachen, W., Zhobin, C., Fengzhang, T.: Determination of multiple pesticide residues in honey using Gas Chromatography- Electron Impact Ionization- Mass Spectrometry. *Chine Journal of Chromatography* 24: 5, 2006
80. [www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov)
81. Avşar, Y.: Kromotografik Metodlar. Yıldız Üniv., Ders Notları  
<http://www.cem.yildiz.edu.tr>

## **8. ÖZGEÇMİŞ**

1982 yılında Kars'ta doğdu. İlk öğrenimini Kars Fevzipaşa İlkokulu'nda, orta öğrenimini Kars Gazi Kars Ortaokulu'nda ve lise öğrenimini Kars Alpaslan Lisesi'nde tamamladı. 1999 yılında girdiği Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi'nden 2004 yılında mezun oldu. 2005 yılında Kafkas Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyokimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

## 9. TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Eğitimim süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danışman hocam Prof. Dr. Şaban MARAŞLI 'ya, eğitimim sırasında daima yardımlarını gördüğüm hocalarımız; Doç. Dr. Ayla ÖZCAN, Yrd. Doç. Dr. Mahmut KARAPEHLİVAN ve Yrd. Doç. Dr. Emine ATAKİŞİ'ye, tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Doç. Dr. Sabri ULUKANLI, değerli eşi Doç. Dr. Zeynep ULUKANLI, Dr. Onur ATAKİŞİ, Araş. Gör. Dr. Metin ÖĞÜN ve Araş. Gör. Oğuz Merhan'a, Doktora öğrencisi Şemistan KARABUGA ve Yüksek lisans öğrencisi Murat BEYTUR'a, ayrıca Yrd. Doç. Dr. Mahmut SÖZMEN ve Rahşan YUCAYURT KOÇER' e ve eğitimim sırasında her zaman desteklerini gördüğüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.