

## BALDA ANTİBİYOTİK KALINTISI SORUNU

### Problem of Antibiotic Residues in Honey

Aslı Elif Sunay

Ar&Ge ve Kalite Güvence Müdürü, Altıparmak Pazarlama Koll. Şti (Balparmak), İstanbul-Türkiye

**Özet:** Bu çalışmada, ülkemizde üretilen ballarda antibiyotik kalıntısı durumunun incelenmesi hedeflenmiştir. 2006 yılının ilk altı ayı içerisinde 22 farklı yöreden direkt arıcılardan toplanan numuneler üzerinde tetrasiklin, streptomisin ve sulfa grubu antibiyotiklerin kalıntıları araştırılmıştır. Analizler, ELISA ve yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak arıcıların %10-15'inin yasal olmamasına karşın halen, yavru çürüklüğü hastalığına karşı bu antibiyotikleri içeren ilaçlar kullandığı tespit edilmiştir. Kalıntı sorunu yörelere göre incelendiğinde sulfa ve tetra grubu antibiyotik kalıntılarının Muş, Bingöl, Şemdinli, Yüksekova bölgelerinde ve Marmaris Muğla bölgesinde yoğunlaştığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bal, antibiyotik, arıcılık, bal analizleri, kalıntı.

**Abstract:** The aim of this study is to determine the situation about antibiotic residues in Turkish honey. For this purpose, honey samples were collected from beekeepers from 22 different regions in Turkey. The samples were analyzed for residues of sulfonamides, tetracyclines and streptomycin group antibiotics which are not legally permitted to be used for beekeeping in Turkey. ELISA and high performance liquid chromatographic techniques were used for analyzing the compounds. Results showed that %10-15 of the beekeepers, are still using those antibiotics against foulbrood diseases. When the results are examined according to the geographical regions, residues of sulfo and tetra group antibiotics are mostly found in honey from Muş, Bingöl, Şemdinli, Yüksekova and Marmaris Muğla districts.

**Key Words:** Honey, antibiotics, beekeeping, honey analysis, residues.

### GİRİŞ

1997 yılında arı hastalıklarına karşı kullanılan bir antibiyotik olan streptomisin balda tespit edilmesinden sonra, kontaminasyon riski gündeme gelen bal, o tarihten itibaren komplike analizler gerektiren bir ticari ürün haline gelmiştir. Dolayısıyla, günümüzde, arıcılıkta ilaç kullanımı, gerek tüketicilerin, gerekse gıda kontrol otoritelerinin giderek daha fazla üzerinde durmaya başladıkları kritik bir konudur (Filodda ve diğ. 2002).

Ülkemizde arıcılık, yaygın olarak yapılan ve tüm dünyada olduğu gibi gelişme gösteren bir sektördür. Arıcılık faaliyetlerinin önemli sonucu olarak üretilen bal, polen, arı sütü ve propolis gibi ticari ürünler gerek iç piyasada gerekse dış piyasada pazar

bulabilmekte ve ülke ekonomisine önemli katkılar sağlamaktadır.

Ülkemizde bal üretimi yaklaşık olarak 50.000 ton ( $\pm 10.000$  ton) civarındadır (Öztürk, 2001). Bu rakam iklim şartlarına göre değişkenlik göstermektedir. Yurdumuzda üretilen balların kalitesi, aroma ve lezzeti, dünya da başka ülkelerde bulunmamaktadır. Çin ve Arjantin gibi yıllık toplam bal üretimi yüksek ülkelerde dahi çeşitlilik oldukça sınırlıdır.

Türk ballarının dünya piyasalarındaki yeri gelişme göstermekle birlikte bazı olumsuzlukları da taşımaktadır. Bu olumsuzlukların başında, balda veteriner ilaçlarının kalıntısı problemi gelmektedir ki ihracatta da önemli engel teşkil etmektedir. Bal arılarında görülen çeşitli hastalıkların önlenmesi

## ARI BİLİMİ / BEE SCIENCE

maksadıyla, kullanılan çeşitli ilaçların bal örneklerinde kalıntı problemine neden olduğu bilinmektedir. Bu durum, ülkemizin özellikle Avrupa ve Amerika'ya bal ihracatında çok önemli bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır (Sunay ve diğ., 2003)

Maksimum Kalıntı Limiti (MRL) bir gıda maddesinde, veteriner ilaçlarından kaynaklanan bulunabilecek maksimum kalıntı konsantrasyonudur (mg/kg). MRL değerleri dünya standardı olarak kabul edilir.

Avrupa Birliği (AB) yasalarında (2001/700/EC), birliğe üye olmayan ülkeler "üçüncü" ülkeler olarak adlandırılmaktadır. Bu tebliğde verilen listede Türkiye'nin de içinde bulunduğu, Avrupa Birliği'ne bal ihraç edebilecek ülkelerin bir listesi vardır. Bu listede yer alan her ülkeden, tarım ve hayvancılık alanında düzenli olarak kalıntı düzeylerini tespit ve kontrol etmeleri ve ihraç ettikleri ürünlerin Avrupa Birliği yasalarına uygunluğunu garanti etmeleri beklenmektedir.

Avrupa Birliği, onaylanmış birtakım anti-varroa ilaçlarının dışındaki hiç bir ilacın arıcılıkta kullanımına izin vermemektedir. Dolayısıyla AB'de lisanslı olan bu ilaçların dışındaki hiçbir ilaç için belirlenmiş Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL) yoktur ve kalıntılarının balda ve diğer arıcılık ürünlerinde bulunmasına müsaade edilmemektedir AB'ye bal ihracatı yapan ülkelerin ürünlerinde sürekli olarak kalıntı problemi yaşanması halinde, AB bu ülkeyi listesinden çıkartmakta ve bu ülkeden AB'ye bal ihracatını yasaklamaktadır (Martin ve diğ., 2002).

Avrupa Birliği Komisyonu Bal Direktifi ile uyumlaştırılmış (2001/110/EC) Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde (2005/49) bal ve petekte kalıntılarla ilgili düzenlemeler verilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde atıfta bulunulan, Hayvansal Gıdalarda Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği de (No.2002/30) Avrupa Birliği Komisyonu'nun ilgili direktifi (2377/90 ECC) ile uyumlaştırılmıştır. Ülkemizde piyasaya arz edilen her ürün bu yasal düzenlemelere uygun olmak zorundadır.

Tablo 1.de Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne (2005/49) göre pestisitler ve veteriner ilaçlarıyla ilgili kalıntı limitlerinin bir özeti verilmiştir. Tebliğde atıfta bulunulan, **Hayvansal Gıdalarda Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği'nde** (2002/30) hayvancılık sektöründe kullanılacak tüm

farmakolojik aktif maddeler için kriterler belirlenmiştir. Tebliğin dört eki bulunmaktadır;

- Ek-1'de MRL belirlenmiş,
- Ek-II de MRL belirlenmemiş,
- Ek-III de MRL değerleri geçici olarak belirlenmiş ve
- Ek-IV'de de kullanımı kesinlikle yasaklanmış maddeler yer almaktadır.

Ek-IV'de yer alan yasaklanmış maddelerin kalıntılarının gıdalarda hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmemektedir.

Eğer bir veteriner ilacı için belirlenmiş bir Maksimum Kalıntı Limiti (MRL) yok ise bu durumda bu ilacın kalıntısının balda veya petekte bulunmaması gerekir. Bu da günümüz teknolojisinin tespit limitleri ile ilgilidir. Avrupa Birliği'nin bu konudaki yaklaşımı şöyledir. Avrupa Birliği'ne bal ihracatı yapan ülkelerin, MRL belirtilmemiş ilaçların kalıntıları için, günümüz teknolojisinde genel kabul edilen tespit limiti olan 10µg/kg (ppb) sınırına uymaları önerilmektedir (Martin, 2002; Martin ve diğ, 2002).

Bu çalışmada, ülkemizde üretilen ballarda, ihracatımızı da etkileyen bir konu olan, antibiyotik kalıntısı durumunun incelenmesi hedeflenmiştir. Böylece kalıntı problemi yaşanan yörelerin tespiti ve bu yörelerdeki arıcılık uygulamaları için düzeltici eylemler oluşturmak mümkün olabilecektir.

### GEREÇ VE YÖNTEM

Çalışma kapsamında, 2006 yılının ilk altı ayında, Türkiye'nin 6 farklı bölgesinde bulunan ve yaygın olarak arıcılık yapılan 22 farklı yöreden direkt olarak arıcılardan, peteklerinden süzölmüş olarak numuneler toplanmıştır. Numuneler cam kavanozlarla alınmış ve ısı, ışık ve nemden korunarak kapalı bir ortamda saklanmıştır.

Numunelerde yapılan tüm analizler, balın üretildiği yıl içerisinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerde hile ve orijin kontrolü de yapılmıştır. Hile tespit edilen ya da hileden şüphelenilen numuneler çalışma dışında bırakılmıştır ve sadece saflığından ve orijininin emin olunan numunelerle çalışılmıştır.

**Tablo 1.** Arıcılık ürünlerinde pestisitler ve veteriner ilaçlarıyla ilgili kalıntı limitleri

Madde	MRL( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Kodeks İlgili Tebliğ
Naftalin	10	Bal Tebliği
Pestisitler (toplam)	10	Bal Tebliği
Coumafos	100	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Amitraz	200	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Flumethrin	Limit belirlenmemiş	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Aristolochia spp. ve bundan hazırlananlar	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Chloramphenicol	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Chloroform	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Chlorpromazin	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Colchicin	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Dapson	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Dimetridazol	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Metronidazol	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Nitrofurane ve furazolidone	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği

İçerisinde petek, kovan parçaları veya arı olan ballar, AOAC 920.180 (2000) metoduna uygun olarak, süzülüp temizlendikten sonra analize alınmıştır.

Numunelerde analiz edilen veteriner ilaçları, kullanılan metotlar ve tespit limitleri Tablo 2'de verilmiştir. Numunelerde antibiyotik analizleri,

ELISA ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kromatografik yöntemde, Thermo Finnigan Spectra model HPLC, Thermo Finnigan Spectra UV-6000LP model UV dedektör ve SHIMADZU RF-10AXL model floresans detektör ile gerçekleştirilmiştir. Antibiyotiklerin baldan ekstraksiyonu, için katı faz

## ARI BİLİMİ / BEE SCIENCE

ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Yöntemde iç standart ile çalışılmış ve geri verime göre, pik alanlarından miktar hesabı yapılmıştır. ELISA için R-Biopharm Ridascreen antibiyotik hazır test kiti kullanılmıştır.

Tablo 2: Analiz edilen veteriner ilaçları, kullanılan metotlar ve tespit limitleri

Veteriner İlaçları	Metot	Tespit Limiti
Sulfa Grubu	HPLC-RF	10
Tetra Grubu	ELISA / HPLC-UV	10
Strepto Grubu	ELISA / HPLC-RF	10

Sulfa grubu antibiyotikler sadece HPLC-RF yöntemi ile analiz edilmiş ve toplam 12 antibiyotik numunelerde araştırılmıştır. Bunlardan sadece sulfamethazine (sulfadimidin) ilişkin pozitif neticeler elde edilmiş, diğer antibiyotiklerin kalıntılarında rastlanmamıştır. İncelenen sulfa grubu antibiyotikler şöyledir;

Sulfaguanidin  
Sulfanilamid  
Sulfacetamid  
Sulfadiazin  
Sulfathiazol  
Sulfamerazin  
Sulfmethoxypridazin  
Sulfadoxin  
Sulfamethoxazol  
Sulfadimethoxin

Sulfaquinoxalin

Sulfamethazin (sulfadimidin)

Tetra ve strepto grubu antibiyotikler numunelerde ELISA yöntemi ile taranmış ve pozitif neticeler HPLC-UV ve HPLC-RF ile doğrulanmıştır. Doğrulanmış numunelerde tetra grubu antibiyotiklerden tetrasiklin ve oksitetrasiklin kalıntılarında, strepto grubu antibiyotiklerden ise genellikle streptomisin kalıntılarında rastlanmıştır.

### SONUÇLAR

Sonuçlar Tablo-3'de verilmiştir. Tablo'dan da görüldüğü gibi ülkemizde üretilen balların bir kısmında arıcılıkta kullanımlarına yasal olarak izin verilmediği halde, sulfadimidin, tetrasiklin ve streptomisin gibi bazı ilaçların kalıntılarında rastlanmaktadır. Buna karşılık balların %75'inde sulfa, tetra veya strepto grubu antibiyotiklerin kalıntıları bulunmamaktadır. Özellikle strepto grubu antibiyotiklere balların %90'ında rastlanmamıştır. Ballarda sıklıkla sulfa ve tetra grubu antibiyotikler tespit edilmiş ve bazı numunelerde her iki antibiyotiğin kalıntısı birlikte belirlenmiştir. Bu sonuç, arıcılıkta kullanılan bazı ilaçların, hem sulfa hem de tetra olmak üzere, iki etken maddesi olabileceğini düşündürmektedir.

Kalıntı sorunu yörelere göre incelendiğinde sulfa ve tetra grubu antibiyotik kalıntılarının Muş, Bingöl, Şemdinli, Yüksekova bölgelerinde ve Marmaris Muğla bölgesinde yoğunlaştığını görmek mümkündür. Yine sulfa ve tetra grubu antibiyotiklerin kalıntılarında birlikte rastlanan numunelerin de bu bölgelerde yoğunlaştığı gözlemlenmiştir. Bu bölgelerde arıcılıkta kullanılan, iki etken maddeli bir ilacın bu sonuçlara yol açmış olması muhtemeldir.

Tablo 3: İncelenen numunelerde kalıntı sonuçları\*

Veteriner İlaçları	Sulfamethazin (Sulfadimidin)	Tetrasiklin Grubu	Streptomisin Grubu
Ortalama	13.7	7.0	3.4
Standart Sapma	101.1	18.5	10.9
Ortanca (50%)	TLA	TLA	TLA
%75'inci değer	TLA	TLA	TLA
%90'inci değer	11	13.65	TLA
%95'inci değer	30.7	24.9	17.7
Toplam numune sayısı	1714	1425	91

\*Tablodaki sonuçlar µg/kg (ppb) olarak verilmiştir. TLA: Tespit limiti altında.

### TARTIŞMA

**Sulfa Grubu Antibiyotikler:** Numunelerde sulfa grubuna ait 12 farklı antibiyotik aranmıştır. Bunlardan Sulfaguanidine, Sulfanilamid, Sulfacetamid, Sulfadiazine, Sulfathiazol, Sulfamerazine, Sulfmethoxypridazine, Sulfadoxine, Sulfamethoxazol, Sulfadimethoxine ve Sulfaquinoxaline'de hiç pozitif neticeye rastlanmamıştır. Ülkemiz ballarında rastlanan tek sulfa grubu antibiyotik yalnızca sulfadimidindir. 2006 yılının ilk yarısında analiz edilen 1714 adet numunenin sonucuna göre arıcıların %10'u halen sulfadimidin içerikli antibiyotik kullanmaktadır ve bu arıcıların ballarındaki kalıntı miktarı aşırı yüksek (>200 ppb.) çıkmaktadır. Bu aşırı yüksek sonuçlar dönem ortalamasını yükseltmektedir ve ortalama 10 ppb. den yüksek çıkmaktadır ancak genele bakıldığında balların %90'ı 11 ppb. den daha düşük oranlarda sulfadimidin içermektedir. Analizlerde balların %75'inde sulfadimidin kalıntısına rastlanmamıştır.

**Tetra Grubu Antibiyotikler:** "Balda Yörelere göre Kalıntı, Hile ve Orijin Tespiti Ar-Ge Projesi" kapsamında yürütülen arıcılık eğitim çalışmaları esnasında bazı arıcıların özellikle tavukçuluk sektöründe kullanılan ve hem tetrasiklin hem de sulfadimidin içeren bir ilacı arı hastalıklarına karşı kullandıkları tespit edilmiştir (Doğaroğlu ve Samancı, 2006). Bu son derece yanlış uygulama ülkemiz ballarında tetrasiklin grubu antibiyotik kalıntılarının artmasına neden olmaktadır. 2006 yılının ilk yarısında analiz edilen 1425 adet numunenin neticelerinin ortalaması 10 ppb.nin altındadır. Arıcıların %10-15'i tetrasiklin içeren antibiyotik kullanmaktadır ve ballarındaki kalıntı miktarı aşırı yüksek (>200 ppb.) çıkmaktadır. Genele bakıldığında balların %90'ı 13.65 ppb. den daha düşük oranlarda tetrasiklin içermektedir. Analizlerde balların %75'inde tetrasiklin kalıntısına rastlanmamıştır.

**Strepto Grubu Antibiyotikler:** 2006 yılının ilk yarısında analiz edilen 91 numuneden %5'inde 17,7 ppb. den yüksek oranlarda streptomisin kalıntısına rastlanmıştır. Arıcıların %5-10'u halen streptomisin veya dihidrostreptomisin içeren antibiyotik kullanmaktadır ve ballarındaki kalıntı miktarı aşırı yüksek (>200 ppb.) çıkmaktadır. Genele bakıldığında balların %90'ı 10 ppb. den daha düşük oranlarda streptomisin içermektedir. Analizlerde balların %75'inde streptomisin kalıntısına rastlanmamıştır.

Sonuçlar ülkemizde bazı arıcıların arı hastalıklarına karşı (Yavru çürüklüğü hastalıkları) antibiyotik kullanmaya devam ettiğini göstermektedir.

Kalıntı sorunu yörelere göre incelendiğinde sulfa ve tetra grubu antibiyotik kalıntılarının Muş, Bingöl, Şemdinli, Yüksekova bölgelerinde ve Marmaris Muğla bölgesinde yoğunlaşması dikkat çekicidir. Bu bölgelerde gezginci arıcılığın yaygın olarak yapıldığı bilinmektedir (Doğaroğlu ve Samancı, 2006). Bölge arıcılarının yavru çürüklüğü hastalıklarına karşı kullandıkları ilaçlara dikkat etmesi ve bu hastalıkla mücadele için ilaç kullanımı dışındaki yöntemleri tercih etmesi sorunun çözümü açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle kanatlı hayvancılıkta (tavuk, hindi vb.) kullanıldığı bilinen bazı ilaçların, arıcılar tarafından kullanımının kalıntı sorunlarına yol açtığı tahmin edilmektedir. Bu bakımdan arıcıların, kullandıkları ilaçların arıcılıkta kullanımına yasal olarak izin verilmiş olmasına dikkat etmeleri önerilir.

Avrupa Birliği çerçevesinde uygulanan kontrol ve buna ilişkin yaptırımlara göre sorunların devam etmesi halinde Avrupa Birliği tarafından ülkemizden bal ithalatına yasak getirilebileceği nedeniyle konu, ülkemiz bal üretimi ve ihracatının geleceği açısından oldukça hassas ve önemlidir.

Kaliteli bal üretiminin anahtarı arıcıların elinde bulunmaktadır. Ticaret ve endüstrideki insanlar balı sadece kontrol edebilirler ancak kalitesini iyileştiremezler. Bu nedenle arıcıların kalite konularıyla daha fazla ilgilenmeleri gereklidir. Arıcılık uygulamaları antibiyotik kullanımını azaltmak ya da tamamen durdurmak amacıyla geliştirilmelidir.

Arıcılıkta özellikle çok yanlış bir uygulama olan ve bazı arıcılarımızın halen yapmakta olduğu "arı sağlığını koruma maksadı ile antibiyotik kullanımı"na hemen son verilmelidir. Bu uygulama kalıntı sorununa sebep olmanın yanı sıra, arıların bağışıklık sistemini zayıflatmakta ve hastalık yapıcı bakterilerin antibiyotiklere direnç kazanmasına sebep olmaktadır (Doğaroğlu ve Samancı, 2006).

### KAYNAKLAR

2001/110/ECC, 2001. Council Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 relating to honey, European Community Council, Bruxelles.

## ARI BİLİMİ / BEE SCIENCE

- 2001/700/ECC, 2001. Commission decision of 17 september 2001 amending decision 94/278/EC drawing up a list of third countries from which member states authorise imports of certain products to council directive 92/118/EEC, with respect to imports of honey, European Community Council, Bruxelles.
- 2377/90/ECC, 1990. Council regulation (EEC) No: of 26 June decision of 1990 laying down a community procedure for the establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin, European Community Council, Bruxelles.
- AOAC 920.180, 2000. Official Method: Honey (Liquid, strained or comb) preparation of test sample, AOAC International 17th edition, Gaithersburg.
- Doğaroğlu, M. ve Samancı, T., 2006. Balda yörelere göre kalıntı hile ve orijin tespit projesi, Teknoloji ve Yenilik Destek Programları Başkanlığı (TEYDEB) arıcılık raporu, Ankara, Türkiye.
- Filodda, F., Kirsch, R., Smidt, J., Tüchel, P., 2002. "Use of antibiotics in the production of honey—Risks and perspectives for the honey importers and honey industry", Preventing Residues in Honey. APIMONDIA Symposium. 10–11. Oct. Celle. Germany.
- Martin, P. Chem, C., Chem, M.A. 2002. "Imports into the EU from third countries, veterinary and other requirements", European Federation of Honey Packers and Distributors. Third Caribbean Beekeeping Congress.
- Martin, P., 2002. "Veterinary Drug Residues in Honey", Preventing Residues in Honey. APIMONDIA Symposium. 10–11. Oct. Celle. Germany.
- Öztürk, A.İ., 2001. Arıcılık, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Teşkilatlanma ve Destekleme Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Sunay, A., Altıparmak Ö., Doğaroğlu M. ve Gökçen J., 2004. Türkiye'de ve Dünyada bal üretimi, ticareti ve karşılaşılan sorunlar, içindedir II. Marmara Arıcılık Kongresi Bildiri Kitabı, pp.151-183, Eds. Aydın, L., Çakmak, İ. ve Güneş, N., Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa.
- Türk Gıda Kodeksi 2005/49, 2005. Türk Gıda Kodeksi-Bal Tebliği, Resmi Gazete 26026, Ankara.
- Türk Gıda Kodeksi, 2002/30, 2002. Hayvansal Kökenli Gıdalarda Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği, Resmi Gazete 24739, Ankara.