

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

# BİNGÖL'DEN TEMİN EDİLEN BALLARDA ICP-MS İLE BAZI TEMEL VE TOKSİK ELEMENTLERİN ANALİZİ

## Analysis of Some Essential and Toxic Elements by ICP-MS in Honey Obtained from Bingol

Aydın Şükrü BENGÜ<sup>1</sup>, Mehmet Ali KUTLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bingöl Üniversitesi Sağlık Hizmetleri MYO, TÜRKİYE, ORCID NO: 0000-0002-7635-4855, Yazışma yazarı /  
Corresponding author: E-mail: abengu@bingol.edu.tr

<sup>2</sup>Bingöl Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Arıcılık Programı, TÜRKİYE, ORCID NO: 0000-0003-0862-9690, E-posta: kutlular@hotmail.com

Geliş Tarihi / Received: 11.11.2019

Kabul Tarihi / Accepted: 28.01.2020

DOI: 10.31467/uluaricilik.648631

### ÖZET

Araştırma Bingöl'de 2019 yılı bal hasat sonrası elde edilen süzme ballardaki bazı elementlerin ve ağır metallerin tespitine yönelik olarak yapılmıştır. Bal üretim alanlarından temin edilen 11 adet süzme bal örneklerinde bazı elementlerin ve ağır metallerin düzeyleri ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) ile belirlenmiştir. Bal örneklerinde As, Cd, Cs, Hg, Li, Pb, Se elementlerine rastlanmamış olup diğer elementler ve ağır metaller ortalama; Al 14,10 ±12,68 ppb, Ca 157,69±42,40 ppb, Cr 2,51±0,58 ppb, Cu 0,98±0,38 ppb, Fe 28,84±12,92 ppb, K 3920,12±1806,12 ppb, Mg 128,66± 33,08 ppb, Mn 3,93±2,61 ppb, Na 138,98±61,21 ppb, Ni 2,02±0,65 ppb ve Zn 9,71±6,74 ppb olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonuçları bazı uluslararası limitlerle karşılaştırıldığında maksimum kalıntı limitlerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın yapıldığı ballar insan sağlığı açısından herhangi bir tehlike oluşturmayacağı sonucuna varılmıştır. Ayrıca ağır metallerin tespit edilmemesi de memnuniyet vericidir.

**Anahtar Kelimeler:** Bingöl, Bal, Ağır Metaller, Bazı Elementler, ICP-MS

### ABSTRACT

The research was carried out in Bingöl for the determination of some elements and heavy metals in the extracted honey obtained after 2019 honey harvest. The levels of some elements and heavy metals were determined by ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) in 11 extracted honey samples obtained from honey production areas. As, Cd, Cs, Hg, Li, Pb and Se were not found in honey samples. Other elements and heavy metals were found to have the following ranges: Al 14.10±12.68 ppb, Ca 12.79±42.40 ppb, Cr 2.51±0.58 ppb, Cu 0.98±0.38 ppb, Fe 28.84±12.92 ppb, K 3920.12±1806.12 ppb, Mg 128.66± 33.08 ppb, Mn 3.94±2.61 ppb, Na 140.62±61.21 ppb, Ni 2.02±0.65 ppb and Zn 9.71±6.74 ppb. When the results of the study were compared with some international limits for honey consumption. It was concluded that the honey in which the study tested would not pose any danger to human health from consumption. It is also comforting to find that no heavy metals have been detected in these honey samples.

**Key words:** Bingol, Honey, Heavy Metals, Some Elements, ICP-MS

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

### EXTENDED ABSTRACT

**Purpose:** Honey is a traditional and healing food that humans have consumed for centuries. Although most of the honey is sugar and its derivatives, it contains plenty of minerals that are extremely beneficial for human health. Minerals such as iron, copper, zinc, calcium, sodium, potassium are the most common found in honey and are important for human health. In addition to these extremely useful minerals, they can also contain heavy metals harmful to health caused by environmental factors such as pollution. Therefore, when analyzing the essential minerals in honey, it is more and more important as the environment becomes more polluted from development to also measure heavy metal content. Bingol is an unindustrialized province of eastern Anatolia and hosts a significant degree of apiculture. In recent years, parallel to the development of elemental analysis methods, more reliable results have been obtained for heavy metal analysis. ICP-MS technology is considered to be the most sensitive and reliable method for elemental analysis. For this reason, the ICP-MS technique was selected and used in the study. There were 11 different kinds of honey which acted as samples for this study that were obtained from Bingol.

**Material and Methods:** Honey produced in the Bingol center and the surrounding districts were used in this study. A total of 11 honey samples were obtained in July of 2019 from the Karlıova and Solhan plateaus, which are known to be important in honey production. In this study, 18 minerals were analyzed in addition to the heavy metals. The analysis was performed using a Perkin Elmer Axion 2000 model ICP-MS device at the Bingol University Central Research Laboratory. Honey samples were burned in acid with a microwave and then analyzed after necessary dilution. After daily calibration tests, the ICP-MS device was ready for analysis and samples were quantified using a standard curve.

**Results and Conclusion:** In Bingöl honey As, Cd, Cs, Hg, Li, Pb, Se were not detected. It is comforting that the heavy metals Pb, Hg, Cd and As were not detected. This was somewhat surprising given that Bingol is becoming an industrialized city. Mean and standard deviation values of other minerals in the honey were as follows: Al 14.10 ± 12.68, Ca 157.69 ± 42.40, Cr 2.51 ± 0.58, Cu 0.98 ± 0.38, Fe 28.84 ± 12.92, K 3920.12 ± 1806.12, Mg 128.66 ± 33.08, Mn 3.93 ± 2.61, Na 138.98 ± 61.21, Ni 2.02 ± 0.65 and Zn at 9.71 ± 6.74 ppb levels. When compared with

the results of Yılmaz v.d. (1999), Ca, Mn, Fe were found to be at similar levels, but K and Na were found to be at significantly different levels. Because Na and K are the minerals most affected by soil diversity, this difference was considered to be due to difference in geographic origin. Relatively speaking, Bingol honey is rich in terms of Fe and Zn content which is very important for human health. We were pleased to find that there were no heavy metals in any of the honey samples.

### GİRİŞ

Çevre kirliliğinin günümüzde küresel bir sorun haline geldiği ve etkilerini de her geçen gün artırarak devam ettiği tehlikeli bir boyuta ulaşmaktadır. Doğayı kirleten başlıca etmenler, ağır metaller, zirai amaçla kullanılan çeşitli pestisitler ve organik bileşikler ve radyoaktif hidrokarbon yanma ürünleridir (Doelsch v.d. 2005). Ağır metaller topraktan bitki dokularına geçerek birikim yapmakta ve uzun yıllar yok olmadan kirletici olarak varlığını sürdürmektedir. Nüfus artışına paralel olarak yeni yerleşim birimlerinin oluşması, sanayileşme, tarımsal üretimde kullanılan alanlardan fazla ürün elde edebilmek adına kimyasal kullanımı sorunun boyutlarını artırmaktadır. Gıdalarda bulunan toksik maddeler içerisinde insan sağlığına en fazla zarar veren grup ağır metallerdir. Limitin üzerinde alınımı söz konusu olduğunda toksik etki göstererek canlı da kanserojen, mutajenik ve teratojenik etkileri gözlenmiştir (Rether 2002). Ağır metaller insanın vücuduna solunum ve sindirim yoluyla girmektedir.

Bal, TS 3036 Bal Standardı'na göre; "Bitkilerin çiçeklerinde ya da diğer canlı kısımlarında bulunan nektar bezlerinden salgılanan nektarın ve bitki üzerinde yaşayan bazı böceklerin, bitkilerin canlı kısımlarından yararlanarak salgıladığı tali maddelerin, bal arıları (*Apis mellifera* L.) tarafından toplanması, vücutlarında bileşimlerinin değiştirilip petek gözlerine depo edilmesi ve buralarda olgunlaşması sonucunda meydana gelen tatlı bir ürün" olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2010).

İçeriğinde 200 civarında bileşeni bir arada bulunduran bal, mineral maddeler, vitaminler, asitler ve enzimler sebebiyle oldukça zengin bir gıdadır. Her yaş grubu tarafından severek tüketilen bal, bu özelliklerinin yanı sıra, kolay sindirilebilmesi ve çeşitli hastalıklara karşı koruyucu ve iyileştirmeye katkı sağlaması açısından fonksiyonel bir arıcılık ürünüdür (Özmen ve Alkın 2006). Bal, insan yaşamı için

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

önemli olan fosfor, sodyum, potasyum, magnezyum, demir, mangan, iyot, klor ve kükürt gibi mineral maddeleri içeren bir besin maddesidir. Bal Tebliği'ne (2012/58) göre bal; kendine özgü tat ve kokuya sahip, herhangi bir katkı maddesi içermeyen, yapısında bulunan polen ve bala özgü maddeler içeren nitelikte olmalıdır (Karadal ve Yıldırım 2012, Anonim 2012, Cengiz v.d. 2018). Arılar ağır metalleri, nektar alımı sırasında bitkilerden almaktadırlar. Bitkilere ağır metaller buldukları toprak yapısından, bitkilere uygulanan tarımsal mücadele ilaçlarından, verim artırıcı kimyasallardan ve bölgede bulunan ağır sanayi atıklarından bulaşmaktadır. Metaller sadece kovanın dışındaki çevreden değil aynı zamanda teknolojik işleme esnasında metal yüzeylerin ve tel ile peteğin teması sonucu da bala geçebilir (Özcan ve Juhaimi 2012). Ayrıca depolama ve taşınma esnasında plastik veya galvanize metal eşyanın kullanımı durumunda da metaller bala geçebilir.

Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda balda ağır metaller rastlanmaktadır. Bunların canlı tarafından belirli bir konsantrasyonun üzerinde alınması durumunda hücre metabolizmasına ve gelişimine zarar verdiği, toksik etki yaptığı bildirilmiştir (Rether 2002). İnsanlar tarafından böyle arı ürünlerin tüketilmesi halk sağlığı için bir risk oluşturur.

Bu çalışmanın amacı, Bingöl ili ve ilçelerinde üretilen balların bazı faydalı mineral maddeler ve zararlı ağır metal düzeyleri açısından incelenmesidir.

### GEREÇ ve YÖNTEM

#### Örneklerin Toplanması

Bu çalışmada Bingöl ili ve ilçelerinde üretimi yapılan ballar kullanılmıştır. Bu amaçla, bal üretiminde önemli yeri olan Karlıova ve Solhan yaylaları başta olmak üzere diğer alanlardan toplamda 11 adet bal örneği 2019 yılı temmuz ayında temin edilmiştir. Bu çalışmada ağır metallerin yanı sıra toplamda 18 adet mineral maddenin tespiti de yapılmıştır.

#### ICP-MS için Numune Hazırlama ve Analiz Metodu

Yapılan çalışmada numunelerin element analizleri için quarz nebulizer gazlaştırıcı, cyclonic spray chamber ve entegre bir auto-sampler bulduran ICP-MS NexION 2000 (PerkinElmer Inc., USA) cihazı kullanıldı. Human Power I cihazından elde edilen 18,3 MΩ ultra saf su kullanılarak %1 hidroklorik asit-ultra saf su içeren yıkama çözeltisi hazırlanarak ICP-MS metodu, numune hazırlanmasında bal numunelerinden yaklaşık 0,5 gram tartılarak Cem marka Mars 6 One Touch (USA) mikro dalga fırının teflon kaplarına aktararak her bir numunenin üzerine derişik 10 mL nitrik asit eklenerek mikro dalgada hazırlandı. ICP-MS kalibrasyon çözeltileri ticari olarak satılan çoklu element standartları %1'lik (nitrik asit-ultra saf su) ile seyreltilerek tablo 1'de belirtilen konsantrasyonlarda hazırlandı. Ayrıca, her ölçümden önce ICP-MS kalibrasyonu yapıldı. Element analizlerinin kontrolü için 100 ppb <sup>45</sup>Sc, <sup>89</sup>Y, <sup>209</sup>Pb internal standart olarak kullanılmıştır.

Tablo 1. Kalibrasyon standartları

Table 1. Calibration standards

	1.Standart 0,1 (ppb)	2.Standart 1 (ppb)	3.Standart 10 (ppb)	4.Standart 50 (ppb)	5.Standart 125 (ppb)	6.Standart 250 (ppb)	7.Standart 500(ppb)	Internal standart
Analitler	<sup>7</sup> Li, <sup>23</sup> Na, <sup>24</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>39</sup> K, <sup>43</sup> Ca, <sup>52</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>56</sup> Fe, <sup>63</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn, <sup>69</sup> Ni							<sup>45</sup> Sc
	<sup>75</sup> As, <sup>79</sup> Se, <sup>111</sup> Cd, <sup>133</sup> Cs							<sup>89</sup> Y
	<sup>202</sup> Hg, <sup>208</sup> Pb							<sup>209</sup> Pb

Bir peristaltik pompa yardımıyla numuneler argon gazı akışı ile cyclonic spray chamber'e gönderildi. Ölçümlerde ayarlama, girişimler, veri toplama ve veri analizi dahil üzere cihazı kontrol etmek için

ICP-MS NexION cihaz yazılımı kullanıldı. Girişimleri önlemek için argon gazına ek olarak yüksek oranda helyum gazı kullanıldı. ICP-MS cihazının çalışma koşulları aşağıdaki Tabloda gösterilmiştir.

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

**Tablo 2.** ICP-MS cihazının çalışma koşulları

**Table 2.** Operating conditions of the ICP-MS

Parametre	Açıklama/ Değer
Nebulizatör	Cam Tip C
Sprey Odası ve Sıcaklığı	Cam, 2 °C
Enjektör	2.0 mm i.d.
Nebulizatör Akışı	< 2% oksit için optimize
RF Gücü	1600 W
Konlar	Ni
Tekrar Sayısı	3
Bekleme Süresi	50 ms
Aerosol Dilüsyon	Set to 2.5x
Numune Dağıtım Hızı	350 µL/min
Durulama Süresi	45 saniye
Nebulizatör Gaz Akış Hızı	0,93 L/min
Deflektör Gerilimi	-12 V
Analog Kademe Gerilimi	-1750 V
Sinyal Kademe Gerilimi	1100 V
Ayrımcı Eşiği	26
Alternatif akım (AC) Çubuk Ofseti	-4

## BULGULAR

**Tablo 3.** 2019 yılı Bingöl ballarında elementel analiz sonuçları

**Table 3.** Elemental analysis results of Bingöl honey in 2019

Sıra no	As (ppb)	Cd (ppb)	Cs (ppb)	Hg (ppb)	Li (ppb)	Pb (ppb)	Se (ppb)	Al (ppb)	Ca (ppb)
1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	30,76	<b>199,97</b>
2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	<b>1,56</b>	110,59
3	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	10,68	129,77
4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	9,75	187,58
5	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	27,50	150,44
6	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	5,93	98,50
7	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	3,34	104,78
8	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	5,68	111,61
9	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	<b>36,84</b>	162,46
10	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	21,02	126,01
11	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2,04	<b>52,90</b>
<b>Ortalama</b>	-	-	-	-	-	-	-	<b>14,10</b>	<b>157,69</b>
<b>Standart sapma</b>	-	-	-	-	-	-	-	12,68	42,40

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Sıra no	Cr (ppb)	Cu (ppb)	Fe (ppb)	K (ppb)	Mg (ppb)	Mn (ppb)	Na (ppb)	Ni (ppb)	Zn (ppb)
1	3,86	1,47	35,67	3654,28	165,72	7,573	132,45	3,80	7,52
2	1,72	0,30	10,90	3189,33	117,13	1,71	279,10	1,25	3,49
3	2,79	1,66	30,45	6870,67	166,32	2,89	196,62	2,18	4,04
4	2,15	0,97	21,51	5339,06	117,05	9,88	89,47	1,75	2,24
5	2,92	1,08	61,15	2919,15	143,81	4,13	190,67	1,97	3,79
6	2,83	0,86	30,25	2186,95	93,13	2,45	111,37	1,90	21,22
7	2,16	1,20	19,24	2769,23	121,12	3,90	99,13	1,69	9,25
8	2,50	0,57	22,83	1947,14	107,03	3,21	100,05	1,82	17,85
9	2,49	0,77	33,18	3511,83	179,91	4,18	129,06	1,84	7,09
10	2,05	0,92	22,79	7128,76	132,45	1,8	135,16	1,71	18,56
11	2,13	1,02	24,69	2611,95	71,84	1,46	65,70	2,32	11,72
<b>Ortalama</b>	<b>2,51</b>	<b>0,98</b>	<b>28,84</b>	<b>3920,12</b>	<b>128,66</b>	<b>3,93</b>	<b>138,98</b>	<b>2,02</b>	<b>9,71</b>
<b>Standart sapma</b>	<b>0,58</b>	<b>0,38</b>	<b>12,92</b>	<b>1806,39</b>	<b>33,08</b>	<b>2,61</b>	<b>61,21</b>	<b>0,65</b>	<b>6,74</b>

Tablo 3’de görüldüğü gibi çalışılan Bingöl ballarında; As, Cd, Cs, Hg, Li, Pb, Se elementlerine rastlanmadı. Bulunmayan bu elementlerin özelliklerine bakıldığında; Arsenik (As) atom numarası 33 olan elementtir. Birçok mineralin yapısında saf bir element kristali olarak bulunduğu gibi diğer minerallerle bir arada da bulunabilmektedir. Kadmiyum (Cd) yumuşak, mavimsi bir metaldir. Nemli havada yavaş yavaş oksitlenir, oksit kararlı olup, metali kaplar. Atom numarası 48 ve atom ağırlığı 112,40’tır. Kadmiyum mineralleri yer kabuğunun yaklaşık %0,01’den azını teşkil eder. Sezyum (Cs) periyodik cetvelin 1A grubunda yer alan atom numarası 55 olan gümüş beyazı renkte alkali metal elementtir. Doğada başlıca polüsit mineralinde bulunur ve sezyum klorürün indirgenmesiyle elde edilir. Cıva sembolü “Hg” ve atom numarası 80 olan kimyasal element. Cıva, hava, su ve toprakta birkaç şekilde bulunur. En tehlikeli ağır metallere dendir. Lityum (Li) atom numarası 3 olan kimyasal elementtir. Alkali metal olarak bulunur ve yoğunluğu en düşük olan metaldir. Lityum doğada saf halde bulunmaz. Yumuşak ve gümüşümsü beyaz metaldir. Kurşun (Pb) atom numarası 82 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir ve ağır metal olarak son derece zararlıdır. Selenyum (Se) atom numarası 34, kütle numarası 78.96 olan elementtir.

### TARTIŞMA

Alüminyum (Al) Atom numarası 13 olup renk olarak gümüş görünümlüdür. Yapılan bu çalışmada ortalama  $14,10 \pm 12,68$  ppb seviyesinde tespit edilmiştir. Oksidasyona karşı yüksek direnç gösteren bu element boksit cevheri şeklinde bulunmaktadır. Bir ağır metaldir ve vücuda içme suyu veya diğer kaynaklardan alınması sonucu Alzheimer hastalığına yakalanma ihtimali artar. Alzheimer hastalarında beyindeki alüminyum oranının arttığı tespit edilmiştir (Dissanayake ve Chandrajith 1999). Akciğerler ve sinir sistemi üzerinde de olumsuz etkileri tespit edilmiştir (Nordberg ve Cherian 2005). Bazı antiasit ilaçlar ve ter önleyici ürünlerde bulunan alüminyuma karşı gelişen alerjik reaksiyonlar da bildirilmiştir.

Kalsiyum (Ca) toprak alkalileri grubundan metalik bir elementtir. Yapılan bu çalışmada ortalama  $157,69 \pm 42,40$  ppb düzeyinde tespit edilmiştir. Kalsiyum; kas fonksiyonları ve sinir sistemi düzenlenmesinde görev almasının yanı sıra kemik ve dişlerde yapıtaşı olarak bulunur. Kan pıhtılaşmasında protrombinin trombine dönüşümünü aktive eder. Enzim aktivasyonunda hayati bir rol oynar. Kalsiyum, adenozin trifosfat (ATPase), süksinik dehidrojenaz, lipaz vb. gibi çok sayıda enzimi aktive eder. Ayrıca kasılma, sinir uyarılarının normal iletimi ve nöromusküler eksitabilite kasta yer

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

alan membran geçirgenliği için de gereklidir. Kanda kalsiyum düzeylerinin azalması sinir sisteminde birçok olumsuzluğu beraberinde getirir (Hays ve Swenson 1985, Malhotra 1998, Murray v.d. 2000). Kalsiyum eksikliği, büyüme çağındaki çocuklarda kemiklerin kalsiyum fosfat ile yetersiz kalsifikasyon nedeniyle raşitizme sebep olur. Kemikler bu nedenle yumuşak kalır ve vücut ağırlığı ile deforme olur. Yetişkinlerde, kemiklerin genel bir demineralizasyonu olan osteomalaziye sebep olur. Aynı zamanda, kalsiyumun kemiklerden çekildiği ve kemiklerin zayıf ve gözenekli hale geldiği ve sonra kırıldığı durum osteoporozda da katkıda bulunabilir. (Hays ve Swenson 1985). Kalsiyum kaynakları süt ve ürünleri, mercimek, fasulye, fındık, yapraklı sebzeler, sardalya gibi küçük balıklar sayılabilir.

Krom (Cr) Atom numarası 24 olan metalik bir elementtir. Çalışmamızda ortalama  $2,51 \pm 0,58$  ppb seviyesinde bulunmuştur. Krom, hayvanlar ve insanlar için vazgeçilmez bir unsurdur (Frieden 1984). Sığır karaciğerinden izole edilen nükleoproteinlerde ve ayrıca RNA preparatlarında bulunmuştur (Uppala v.d. 2005). Kromun özellikle RNA molekülünün konfigürasyonunun korunmasında ve kollajenin çapraz bağlama maddesi olarak rol oynadığı gösterilmiştir (Eastmond v.d. 2008). Krom eksikliğinin lipid metabolizmasını olumsuz etkileyerek ateroskleroz oluşumuna sebep olduğuna dair insan ve hayvan çalışmaları vardır (Frieden 1984). Cr eksiklikleri özellikle çocuklarda protein kalorili malnütrisyona sebep olabilir (Mertz 1974). Gıda maddelerinin Cr içeriği geniş çeşitlilik gösterir ve küçük bir organik molekül olan glikoz tolerans faktörü ile kombinasyon halinde bulunur. İnsanlarda krom zehirlenmesi, genellikle kromik asit veya kromatların yanlılıkla yutulması ile sınırlıdır. Böbrek, karaciğer, sinir sistemi ve kan için toksisite en önemli ölüm nedenleridir (Langard 1980). Kaynaklar arasında et, karaciğer, bira mayası, kepekli tahıllar, fındık ve peynir sayılabilir.

Bakır (Cu) atom numarası 29 olan elementtir. Yapılan bu çalışmada ortalama  $0,98 \pm 0,38$  ppb düzeylerinde tespit edilmiştir. Bakır, sitokrom c oksidaz, amin oksidaz, katalaz, peroksidaz, askorbik asit oksidaz, sitokrom oksidaz, plazma monoamin oksidaz, eritrokuprin (seruloplazmin), laktaz, ürikaz, tirozinaz, sitozol süperozid diseroz, vb. enzimlerin yapısına katılır ve demir emiliminde rol alır (Chandra 1990). Cu, hematolojik ve nörolojik sistemler için gerekli temel bir mikro besindir. (Tan v.d. 2006). Kemik oluşumu ve büyümesi, sinir sistemlerinde miyelin kılıflarının oluşumu, hemoglobine demirin

dahil edilmesine yardımcı olur. Ayrıca demirin gastrointestinal sistemden (GIT) emilimine ve dokulardan demirin plazmaya transferinde görev alır (Malhotra 1998, Murray vd. 2000). Albümin tarafından taşınarak seruloplazmine bağlanır. Seruloplazmin, oksidaz aktivitesine sahiptir ve böylece ferrik demirin transferrine dahil edilmesini kolaylaştırır. Cu içeren kaynaklar arasında karaciğer, kepekli tahıllar, melas, baklagiller, kabuklu yemişler ve deniz ürünleri bulunur.

Demir (Fe) yer kabuğunda en çok bulunan dördüncü mineral olup atom numarası 26 olan kimyasal elementtir. Yaptığımız çalışmada ortalama  $28,84 \pm 12,92$  ppb seviyelerinde bulunmuştur. Demir, oksijen taşınmasında hemoglobinin yapısında işlev görür. Hücre solunumunda, sitokrom c, c1, a1, vb. gibi biyolojik oksidasyona katılan enzimlerin temel bileşeni olarak işlev görür (Malhotra 1998). Fe, hemoglobin, miyoglobin ve sitokromlardaki *hemin* bir parçası olarak süksinat dehidrojenazın da önemli bir bileşenidir (Chandra 1990). Omurilik ve beyindeki serebellar kıvrımların beyaz maddesinin uygun şekilde miyelinlenmesi için demir gereklidir, ayrıca nörotransmitter sentezinde yer alan bir dizi enzim için de bir kofaktördür. Fe, nörotransmitterlerin sentezi ve paketlenmesi, bunların alımını ve diğer demir içeren proteinlere ayrışmasında rol oynayarak doğrudan veya dolaylı olarak beyin fonksiyonlarına etki etkiler (Larkin ve Rao 1990). Biyolojik olarak önemli demir bileşikleri hemoglobin, miyoglobin, sitokromlar, katalaz ve peroksidazdır. Adrenokortikal hormonlar (glukokortikoidler) plazma demir seviyesinin düzenlenmesinde rol oynar. Stres esnasında, hipotalamus, adenohipofiz ve adrenal korteks aktive edildiğinde plazma demiri azaltılır. Demirin ferröz formu ( $Fe^{+2}$ ), ferrik formu ( $Fe^{+3}$ )'na göre daha kolay çözülebilir ve absorblanabilir. Kandaki demir eksiliğine anemi, fazlalığına ise polisitemi denir. (Malhotra 1998; Murray v.d. 2000). Fe eksikliğinin beyin gelişiminde ve huzursuz bacak sendromunun patofizyolojisinde rol oynadığı bildirilmiştir. Ayrıca, Fe eksikliği, nörotransmitter metabolizması, protein sentezi, organogenez vb gibi aralarında beyin işlevini etkileyebilecek birçok metabolik süreçteki değişikliklerle de ilişkilidir (Sadrzadeh ve Saffari 2004). Demir kaynakları arasında kırmızı et, dalak, kalp, karaciğer, böbrek, balık, yumurta sarısı, fındık, baklagiller, pekmez, koyu yeşil yapraklı sebzeler bulunur.

Potasyum (K) atom numarası 19 olan yumuşak, alkali metaldir. Yapılan bu çalışmada ortalama  $3920,12 \pm 1806,39$  ppb düzeylerinde tespit edilmiştir.

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Potasyum, hücre içi sıvıdaki temel katyondur ve asit-baz dengesinde önemli işleve sahiptir. Ayrıca ozmotik basıncın düzenlenmesi, sinir impulslarının iletimi, kas kasılması (ve özellikle kalp kasılması), hücre zarı işlevi ve  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  ATPaz fonksiyonlarında önemli işlevler görür. Potasyum, glikojenez sırasında da gereklidir. Ayrıca ATP'den pirüvik aside fosfatın transferinde rol alır ve muhtemelen birçok diğer temel hücrel enzimatik reaksiyonlarda da görev alır. Potasyum metabolizması aldosteron hormonu tarafından düzenlenir. Serum potasyum seviyesinin arttığı durumlara hiperkalemi denir ve bu ilerlemiş kronik böbrek yetmezliği, şok ve dehidrasyon semptomları ile Addison hastalığında ortaya çıkar. Hipokalemi düşük serum potasyum düzeyidir ve bu ishal, metabolik alkaloz ve ailesel periyodik paralizlerde ortaya çıkar. Bitki ürünleri, sodyumdan çok daha fazla potasyum içerir. Potasyum kaynakları arasında sebzeler, meyveler ve fındık bulunur (Hays ve Swenson 1985, Malhotra 1998, Murray v.d. 2000).

Magnezyum (Mg) atom numarası 12 olan en hafif metallere biridir. Başka maddelerle karıştırılarak kullanılır. Yapılan bu çalışmada ortalama  $128,66 \pm 33,08$  ppb seviyesinde tespit edilmiştir. Magnezyum, timin pirofosfatın bir kofaktör olduğu çeşitli enzim sistemlerinin aktif bir bileşenidir. Magnezyum eksikliğinde oksidatif fosforilasyon büyük ölçüde azalır. Mg aynı zamanda fosfat transfer eden enzimler miyokinaz, difosforidin nükleotid kinaz ve kreatin kinaz için temel bir aktivatördür. Aynı zamanda sitrik asit döngüsündeki reaksiyonların önemli enzimleri olan pirüvik asit karboksilaz, pirüvik asit oksidazı aktive eder. Aynı zamanda kemikler ve dişlerin bileşenidir (Murray v.d. 2000). Sindirim sisteminin sağlığı ve böbrekler magnezyum durumunu önemli ölçüde etkiler. Diyetteki magnezyumun yaklaşık üçte biri ile yarısı vücutta emilebilir. Crohn hastalığı gibi emilimini bozan gastrointestinal bozukluklar, vücudun magnezyum emebilme kabiliyetini sınırlandırabilir. Bu bozukluklar vücudun magnezyum depolarını tüketebilir ve aşırı durumlarda magnezyum eksikliğine sebep olabilir. Kronik veya aşırı kusma ve ishal de magnezyumun tükenmesine sebep olabilir. Magnezyum eksikliğinin semptomları, emilim bozukluğu veya ishal ve alkolizmdir. Akut magnezyum eksikliği vazodilatasyonla sonuçlanır. Toksikite hastalığı veya insanlarda magnezyum eksikliği semptomları arasında depresif derin tendon refleksi ve solunum yer alır (Murray v.d. 2000).

Magnezyumun kaynakları klorofil içeren yeşil yapraklı sebzelerdir.

Mangan (Mn) atom numarası 25 olan elementtir. Grimsi metal renklidir. Yapılan çalışmada  $3,93 \pm 2,61$  ppb olarak bulunmuştur. Mangan, hidrolaz, dekarboksilaz ve transferaz enzimlerinin bir kofaktörüdür (Murray v.d. 2000). Glikoprotein ve proteoglikan sentezinde rol oynar ve mitokondriyal süperoksit dismutazın bir bileşenidir. Mn, kıkırdakta proteoglikanların sentezinde rol alan fosfohidrolazlarda ve fosfotransferazların da kofaktörüdür. Ayrıca Mn, üre oluşumunda, pirüvat metabolizmasında ve bağ dokusu biyosentezinin galaktotransferazında yer alan enzimlerin bir parçasıdır (Chandra 1990). Mn, bazı önemli enzim sistemlerini aktive eder ve bu kapasitede, kemik matrislerini oluşturmak için kondroitin sülfat gibi mukopolisakaritlerin sentezi için gereklidir. Sonuç olarak, iskelet deformasyonları, mangan alımı yetersiz olduğunda ortaya çıkar (Gruden 1977). Manganın mitokondride yoğunlaşmış olması, *in vivo* olarak manganın oksidatif fosforilasyonun kısmi regülasyonunda yer aldığına dair fikir vermektedir. Manganın absorpsiyonu, diyetdeki kalsiyum ve fosforun aşırı miktarlarının varlığı ile inhibe edilir. Manganın süt gibi düşük demir içeren yiyeceklerden emilimi ve tutulması nispeten yüksektir. Süt demirle desteklenirse, emilen mangan yüzdesi azalır (Gruden 1977). Manganın kaynakları arasında kepekli tahıllar, çay, baklagiller, fındık ve tohumlar bulunur.

Sodyum (Na) 11 atom numaralı elementtir. Yaptığımız çalışmada  $138,98 \pm 61,21$  ppb olarak bulunmuştur. Sodyum, hücre dışı sıvıların ana katyonudur. Plazma hacmini ve asit-baz dengesini düzenler, vücut sıvılarında ozmotik basıncın korunmasında hayati rol oynar. Ayrıca, kasların normal irritabilitesini korur ve hücre geçirgenliği, sinir ve kas fonksiyonunu aktive eder; membran potansiyellerinin korunması, sinir uyarılarının iletimi ve monosakkaritlerin, amino asitlerin, pirimidinlerin ve safra tuzlarının emilim fonksiyonlarında rol oynar. Ozmotik basınçtaki değişiklikler büyük ölçüde sodyum konsantrasyonuna bağlıdır. Metabolizması aldosteron tarafından düzenlenir. Sodyum kolayca sodyum iyonu olarak emilir ve dolaşıma katılır. Serumda sodyum düzeylerinin artışına hipernatremi denir ve Cushion hastalığına sebep olur iken serum düzeylerinin azalmasına hiponatremi denir ve Addison hastalığına sebep olur (Hays ve Swenson 1985, Malhotra 1998, Murray v.d. 2000).

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Nikel (Ni) atom numarası 28 olan kimyasal bir elementtir. Yaptığımız çalışmada  $2,02 \pm 0,19$  ppb olarak bulunmuştur. Nikel, hayvanlarda önemli bir unsurdur (Nielsen 1976). Nikelin, membran yapısının korunmasında, prolaktin kontrolünde, nükleik asit metabolizmasında ya da enzimlerde kofaktör olarak rol oynayabileceği düşünülmektedir. Çoğu diyet alımının bu elementin yeterli miktarını sağlayacağı anlaşılmaktadır (Hurley 1976).

Çinko (Zn) periyodik tabloda geçiş elementleri arasında bulunur. Düşük sıcaklıkta kaynar. Kırılgan olup  $120^{\circ}\text{C}$ 'de şekil değiştirebilir. Yaptığımız çalışmada  $9,71 \pm 6,74$  ppb olarak bulunmuştur. Çinko, bitki ve hayvansal dokularda yaygın olarak görülür ve tüm canlı hücrelerde bulunur. Kofaktör olarak laktat dehidrojenaz, alkol dehidrojenaz, glutamik dehidrojenaz, alkalın fosfataz, karbonik anhidraz, karboksipeptidaz, süperoksit dismutaz, retinen redüktaz gibi birçok enzimde işlev görür. İlaveten DNA ve RNA polimeraz gibi birçok enzimin de bir bileşenidir. Zn bağımlı enzimler makro besin metabolizmasında ve hücre replikasyonunda rol oynar (Hays ve Swenson 1985, Arinola v.d. 2008). Vitamin A ve E metabolizması ve biyoyararlanımı çinko durumuna bağlıdır. Çinko doku onarımı ve yara iyileşmesi için gereklidir, protein sentezi ve sindiriminde hayati bir rol oynar. Çinko optimum insülin etkisi için gereklidir ve insülinin ayrılmaz bir bileşenidir. İnsanlarda, eksikliğinde ortaya çıkan semptomlar arasında hipogonadizm, büyüme yetersizliği, geç yara iyileşmesi, azalmış tat duygusu ve kokuların keskinliğinin artması sayılabilir. Sekonder olarak da akrodermatit enteropatikaya ve parenteral beslenmeye sebep olabilir (Murray v.d. 2000). Çinko kaynakları arasında kırmızı et, balık unu, karaciğer, yumurta, süt ürünleri, sebzeler ve bazı deniz ürünleri bulunur.

Çinko ve demir aslında insan, hayvan ve bitkiler için yaşamsal öneme sahip elementlerdir. Çinko ve demir için insanların gıdalarıyla alabileceği günlük miktarlara yönelik National Academy of Science (NAS) ve diğer bazı kaynaklarda değerler bulunmaktadır. NAS'a göre erişkin bir insan (19-70 yaş) için gıdalarla alınabilecek günlük çinko ve demir değerleri sırasıyla 40 ve 45 mg'dır. Diğer kaynaklarda ise bu değerler Zn için 5,00-12,0 mg/100g, Fe için 10,0-27,0 mg/100g'dır (Demirezen ve Aksoy 2005).

Balın, tekniğine uygun ve hijyenik şekilde hazırlanması, işlenmesi, depolanması, nakledilmesi ve pazarlanması aşamalarında taşınması gereken

özellikleri belirleyen 17.12.2005 tarih ve 26026 sayılı "Bal Tebliği" madde 8'deki bulaşanlar bölümünde; "Bu Tebliğ Kapsamında yer alan ürünlerde bulaşanların miktarı Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nin Bulaşanlar bölümüne uygun olmalıdır" ifadesi yer almaktadır (T.C. Resmi Gazete, 2005). Ancak "Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğde (T.C. Resmi Gazete, 2008) bal örneklerindeki metal düzeyleriyle ilgili bir değer bulunmamakla birlikte ballardaki metal düzeyleri Ulusal Kalıntı Kontrol Planı çerçevesinde değerlendirilmektedir. Bu plan çerçevesinde 2006, 2007, 2008 ve 2010 yıllarında alınan bal örneklerinde kurşun, bakır, kadmiyum ve çinko analizleri yapılmaktadır (KKGM, 2010).

Türkiye'deki ballarda ağır metal ve iz element miktarları ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Geleneksel tarım ürünleri halk sağlığını yakından ilgilendiren çeşitli metalleri yetiştikleri topraktan, çevreden, egzoz gazları, endüstriyel faaliyetler vb. ile atmosferden, kullanılan kimyasallardan veya gübrelerden alarak bünyelerinde biriktirirler (Vural 1993). Çevre kirliliğinin en önemli göstergesi olan ağır metaller, havayı, toprağı ve suyu büyük oranda kontamine edebilirler. Topraktaki ağır metal düzeyinin artışı bitki dokularındaki ağır metal birikimini artırmaktadır. Arılar bitkilerden nektar alımı sırasında ağır metalleri kovana taşımakta, bala dönüştürmekte ve sonrasında bu bal insan beslenmesinde kullanılmaktadır. Balın besin olarak tüketilmesi sonucu ağır metaller tüketenlerin dokularında birikmektedir. Bal önemli bir arıcılık ürünü olup bal arılarınca bitkilerin nektar salgıları veya bazı bitkiler üzerinde yaşayan canlı böceklerin salgılarından elde ettikleri bir gıdadır. Ülkemizin birçok bölgesinde geleneksel ürünler arasında yer alan önemli bir arıcılık ürünüdür. İnsan beslenmesi açısından önemli bir gıda olan balın üretim aşamalarında birçok zararlı kimyasallara mazur kalma ihtimali de maalesef ki bulunmaktadır.

Türkiye'nin 6 farklı bölgesinden alınan bal örneklerinde Cu, Zn, Fe, Pb ve Cd düzeylerinin (sırasıyla 0,23-2,41 ppm, 1,1-12,7 ppm, 1,8-10,2 ppm, 8,4-106 ppb ve 0,9-17,9 ppb) belirlendiği çalışmada, Doğu Anadolu Bölgesi'nden alınan örneklerdeki metal düzeylerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir (Tüzen ve Soylak 2005). Çalışmamızda Cu 0,30-1,65 ppb, Zn 3,48-21,21 ppb, Fe 10,90-61,15 ppb aralığında tespit edildi ve buna göre Tüzen ve Soylak'ın çalışmalarından daha yüksek olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte Pb ve Cd



## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

elementlerine ise rastlanmamış olması son derece sevindiricidir.

Karadeniz Bölgesi'nde üretilen deli bal (Rhododendron) ve çiçek balından alınan toplam 20 örnekte metal düzeylerinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmada, analiz edilen deli bal örneklerindeki Cu ve Zn düzeylerinin çiçek balındaki düzeylerden daha yüksek, Fe düzeylerinin ise daha düşük olduğu belirlenmiştir (Silici v.d. 2008). Muş, Ağrı, Bitlis ve Erzurum illerinden nektar akımı dönemlerinde gezginci arıcılık yapan ve çoğunlukla yol güzergahına 50 m ile 2 km mesafede arı bulunduran üreticilerden alınan çiçek balı örneklerinde ortalama metal düzeyleri miktar yönünden azalan sırayla Fe>Zn>Cu>Pb>Cd şeklinde sıralandığı saptanmıştır (Güleç 2007). Çalışmamız Güleç (2007) tarafından yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında, sırası ile ortalamaları bakımından Fe 28,82>Zn 9,91>Cu 0,98>Pb 0>Cd 0 aynı benzerliği göstermiştir.

Tüzen ve Soylak (2005) tarafından Orta Anadolu'nun 15 farklı yerinden alınan toplam 60 bal örneğinde ağır metal analizi yapılmış (Pb, Cd, Cu, Zn) ve ortalama metal düzeyleri (Pb 0,0176- 0,0321 ppm, Cd 0,0109-0,0212 ppm, Cu 0,25-1,10 ppm, Fe 1-5,2 ppm ve Zn 1,1- 24,2 ppm) Zn>Fe>Cu>Pb>Cd şeklinde bulunmuştur. Çalışmamız ağır metal düzeyleri bakımından Tüzen ve Soylak (2005) çalışmalarında var olan Pb ve Cd elementine rastlanmamıştır. Cu 0,30-1,65 ppm, Fe 10,909-61,152 ppm ve Zn 3,48- 21,22 ppm olarak biraz yüksek çıkmıştır.

Türkiye'nin 6 farklı (Orta Anadolu, Karadeniz, Ege, Akdeniz, Doğu Anadolu, Güneydoğu Anadolu) bölgesinden alınan 45 bal örneğinde Fe düzeyi 3,71±2,76- 5,43±3,53 ppm ve Zn düzeyi 6,24±2,81- 11,53±1,46 ppm olarak tespit edilmiştir (Yarsan vd. 2007). Kayseri Erciyes Dağı ve çevresindeki 6 farklı arılıktan alınan bal örneklerinde yapılan çalışmada, yerleşim bölgesine yakın olan arılıklardan alınan örneklerdeki ağır metal içeriğinin genelde daha yüksek olduğu Zn 2,2±0,01-11,0±0,04 ppm oranını olarak tespit etmişlerdir (Demirezen ve Aksoy 2005).

Araştırmamızdaki sonuçlara göre Fe ve Zn düzeylerinin Yarsan v.d. (2007)'inin çalışmalarından yüksek olduğu görülmüştür. Çalışmamızda Zn miktarı ortalaması ise Kayseri Erciyes Dağı çevresinde yapılan çalışmanın alt limitinden yüksek üst limitinden düşük olduğu görülmektedir.

Fransa'da yapılan bir çalışmada 86 bal örneğinde minimum ve maksimum değerler Cu (0,06-1,71 mg/kg), Pb (280,00-1080,00 µg/kg), Ni (0,09-0,34 mg/kg), Al (0,18-9,72 mg/kg), Ag (0,09-0,16 ppm), Ca (8,90-130,90 ppm), Cr (0,08-0,36 ppm), Co (0,10-0,23 ppm), Fe (0,56-86,76 ppm), Li (0,03-0,05 ppm), Mg (3,62-68,78 ppm), Mn (0,11-42,81 ppm), Mo (0,15-0,33 ppm), P (84,39-354,45 ppm), S (9,61-118,10 ppm), Zn (0,17-6,42 ppm) ve Cd (0,08-0,25 ppm) olarak bulunmuştur (Devillers vd. 2002).

Çin'de 48 bal örneğinde Hg (46,18 µg kg<sup>-1</sup>), Zn (1329,5 µg kg<sup>-1</sup>), Cd (1,34 µg kg<sup>-1</sup>), Pb (33,98 µg kg<sup>-1</sup>), As (13,44 µg kg<sup>-1</sup>), Cu (46,18 µg kg<sup>-1</sup>) olarak tespit edilmiştir (Ru vd. 2013). Bulgaristan'da 2019 yılında 30 bal örneğinde yapılan bir çalışma sonucu Al (0,4-4,4 mg\*kg<sup>-1</sup>), Cd (<0,01 mg\*kg<sup>-1</sup>), Cr (<0,01-0,04 mg\*kg<sup>-1</sup>), Pb (<0,08-0,25 mg\*kg<sup>-1</sup>), Ni (0,01-0,92 mg\*kg<sup>-1</sup>), As (<0,01-0,32 mg\*kg<sup>-1</sup>), Ca (43-178 mg\*kg<sup>-1</sup>), Fe (1,1- 13,1 mg\*kg<sup>-1</sup>), K (892,4-2114 mg\*kg<sup>-1</sup>), Mg (25,7-182 mg\*kg<sup>-1</sup>), Na (7,3-42 mg\*kg<sup>-1</sup>), P (59,3-210 mg\*kg<sup>-1</sup>), S (25,3-104 mg\*kg<sup>-1</sup>), Co (<0,01 mg\*kg<sup>-1</sup>), Cu (0,2-1,1 mg\*kg<sup>-1</sup>), Sr (0,2-0,7 mg\*kg<sup>-1</sup>), V (<0,05 mg\*kg<sup>-1</sup>), Zn (0,28-4,6 mg\*kg<sup>-1</sup>), Mn (3,4-27 mg\*kg<sup>-1</sup>) olarak bulunmuştur (Atanassova vd. 2016). Yılmaz ve Yavuz (1999), tarafından Güneydoğu Anadolu ballarında Mg (33±14,3 mg/kg), Cu (1,8±1,7 mg/kg), Fe (6,6±3,12 mg/kg), Mn (1,0±0,7 mg/kg), Co (1,0±0,6 mg/kg), Zn (2,7±2,5 mg/kg), Ni (tespit edilmemiş) mikro elementlerine ve Na (118±54,4 mg/kg) K (296±153 mg/kg), Ca (51±42,6 mg/kg) makro elementlerine bakılmıştır.

Hernandez vd. (2005) tarafından Kanarya adalarının 5 farklı bölgesinden elde edilen toplamda 116 adet balda bu bölgelere ait sırasıyla Fe (3,78±7,59, 3,41±2,27, 69,1±8,37, 1,52±0,3 mg/kg), Cu (0,44±0,28, 0,36±0,17, 0,20±0,06, 0,32±0,23, 0,27±0,19 mg/kg), Zn (1,65±2,90, 1,18±0,46, 2,43±2,40, 1,89±1,75, 1,40±0,81mg/kg), K (122±724, 1353±257, 555±63,2, 1022±462, 792±598 mg/kg), Na (89,6±57,8, 86,1±25,3, 51,8±8,29, 74,4±31,7, 32,7±30,6mg/kg), Mg (49,6±33, 35,2±12,7, 30,6±8,67, 38,6±25,6, 28,4±29,7 mg/kg), Ca 74,4±37,5, 82±24,6, 57,3±18, 76±34,8, 74,5±31,5 mg/kg), Sr (0,37±0,25, 0,89±0,35, 0,33±0,07, 0,38±0,3, 0,33±0,17 mg/kg), Li (8,53±8,42, 11,1±6,37, 11,96±1,62, 9,08±5,61, 19,41±24,9 mg/kg), Rb (606±625, 1423±603, 228,4±323, 123±119, 322±600 mg/kg) olarak tespit edilmiştir. Yine bu çalışmada lityum ve rubidyum elementleri bazı örneklerde tespit edilememiştir.

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Bunun sebebinin toprak kaynaklı coğrafik şartlardan olduğu düşünülmektedir.

Kaygusuz v.d. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, Anadolu'dan temin edilen 20 adet balları püren, meşe, kestane, çam, geven, akasya ve lavanta şeklinde kategorize edilerek, bitki çeşidinin balın mineral içeriği üzerindeki etkisini gösterilmiştir.

Mohammed v.d. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, Yemen balları 3 yıllık bir periyotta (2014-2016) 11 element (Fe, K, Ca, P, Mn, Mg, Na, Cr, Cu, Zn, Pb) profili açısından izlenmiş ve yıllar arasında ciddi farklar oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu da balın mineral içeriğinin yıldan yıla önemli derecede değişmediğini göstermesi açısından önemlidir.

Bu araştırma sonuçları (Zn ve Fe için) (organik bal örneklerinde ortalama Zn 1,79 mg/100g ve Fe 1,04 mg/100g, geleneksel balda ise ortalama Zn 3,49 mg/100g ve Fe 1,23 mg/100g) insanların günlük gıdalarıyla alabileceği miktarlar bakımından değerlendirildiğinde, çok aşağıda kaldığı görülmektedir. Dolayısıyla bu metaller yönünden analiz edilen tüm bal örnekleri güvenli olarak kabul edilmiştir. Hatta demir ve çinko içeriği açısından zengin olan Bingöl balının bu minerallerin sağlık açısından önemi de göz önüne alınarak önemli bir gıda takviyesi olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

Ayrıca en tehlikeli ağır metaller olarak kabul edilen As, Cd, Hg ve Pb gibi metallerin çalışmaya konu olan Bingöl ballarında tespit edilmemesi de sevindiricidir. Bingöl bu konuda çevre kirliliğine sebep olacak sanayi ve endüstri tesislerine uzak olduğundan bu sonuç olağandır. Ama yine de, sunulan çalışmada bu elementlere de bakılmasının literatüre katkı sağlaması bakımında uygun olarak değerlendirilmiştir.

### KAYNAKLAR

- Anonim, 2010. TSE 3036 Bal Standardı. 19 Ocak 2010 Kabul Tarihli Bal Standardı, Ankara.
- Anonim, 2012. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (2012/58). Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 27 Temmuz 2012 Tarih ve 28366 Sayılı Resmi Gazete, Ankara.
- Arinola OG., Badmos SO., Ademowo OG. 2008. Trace elements and anti-oxidant status in Gravid BALB/c mice infected with *Plasmodium yoelii* malaria parasites at

different gestational periods. *Pak. J. Nutr.* 7(6): 757-762.

- Atanassova, J., Lazarova, M., Yurukova, L. 2016. Significant Parameters Of Bulgarian Honeydew Honey. *Journal of Central European Agriculture*, 17(3).
- Cengiz, MM., Tosun, M., Topal, M. 2018. Determination of the physicochemical properties and <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C isotope ratios of some honeys from the northeast Anatolia region of Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*, 69, 39-44.
- Chandra RK. 1990. Micro-nutrients and immune functions: An overview. *Annal New York Acad. Sci.* 587: 9-16.
- Demirezen, D., Aksoy, A. 2005. Determination of Heavy Metals in Bee Honey Using by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), *G.U. J Sci.*, 18: 569-575.
- Devillers, J., Dore, JC., Marengo, M., Poirier-Duchene, F., Galand, N., Viel, C. 2002. Chemometrical Analysis Of 18 Metallic And Nonmetallic Elements Found In Honeys Sold In France. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 50(21), 5998-6007.
- Dissanayake CB., Chandrajith R. 1999. Sri Lanka–Madagascar Gondwana Linkage: Evidence for a Pan-African Mineral Belt, *The Journal of Geology*, 107(2):223-235.
- Doelsch, E., Saint Macary H., Van Kerchove V. 2005. Sources of very heavy metal content in soils of volcanic island (La Reunion). *Journal of Geochemical Exploration*, in press, corrected prof, available on line 7 Nov.2005.
- Eastmond DA, MacGregor JT, Slesinki RS. 2008. Trivalent Chromium: Assessing the genotoxic risk of the essential trace element and widely used human and animal nutritional supplement. *Crit. Rev. Toxicol.* 38: 173-190.
- Frieden E. 1984. *Biochemistry of the essential ultratrace elements*. Plenum press, New York.
- Gruden, N. 1977. Suppression of transduodenal manganese transport by milk diet supplemented with iron. *Annals of Nutrition and Metabolism*, 21(5), 305-309.

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

- Güleç, M. 2007. Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki Bazı bölgelerden Toplanan Bal Örneklerinde Metal Düzeylerinin Belirlenmesi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Ankara.
- Hernandez OM., Fraga JMG., Jimenez AI., Jimenez F., Arias JJ. 2005. Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry, *Food Chemistry*, 93, 449-458.
- Hays VW, Swenson MJ. 1985. Minerals and Bones. In: *Dukes' Physiology of Domestic Animals*, Tenth Edition pp. 449-466.
- Hurley LS. 1976. Manganese and other Trace Elements. In: *Present Knowledge in Nutrition (Nutrition Reviews')*, Fourth Edition. The Nutrition Foundation, Inc. New York, Washington.
- Karadal, F., Yıldırım, Y. 2012. Balın kalite nitelikleri, beslenme ve sağlık açısından önemi. *Erciyes Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi* 9(3): 197-209.
- Kaygusuz H, Tezcan F, Erim FB, Yıldız O, Sahin H, Can Z, Kolaylı S. 2016. Characterization of Anatolian honeys based on minerals, bioactive components and principal component analysis, *Food Science and Technology*, 68, 273-279.
- Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü (KKGM, 2010). T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Birim Faaliyetleri. Erişim: [<http://www.kkgm.gov.tr/genel/birimfaal.html>]. Erişim Tarihi: 27.08.2010.
- Langard S. 1980. Chromium, in *Metals in the Environment*, H.H. Waldron (ed.), Academic Press, London pp. 111-132.
- Larkin EC., Rao CA. 1990. Importance of fetal and neonatal iron; adequacy for normal development of central nervous system, In: *Brain behavior and iron in the infant diet* (Dobbing J ed), London, UK pp. 43-63.
- Malhotra VK. 1998. *Biochemistry for Students*. Tenth Edition. Jaypee Brothers Medical Publishers (P) Ltd, New Delhi, India.
- Mertz W. 1974. Chromium as a dietary essential for man. In: *WG Hoekstra et al eds., Trace Element Metabolism in Animals*, 2nd ed. University Park Press, Baltimore.
- Mohammed, F., Abdulwali, N., Guillaume, D., Bchitou, R. 2018. Element content of Yemeni honeys as a long-time marker to ascertain honey botanical origin and quality, *Food Science and Technology*, 88, 43-46.
- Murray, RK., Granner, DK., Mayes, PA., Rodwell, VW. 2000. *Harper's Biochemistry*, 25th Edition, McGraw-Hill, Health Profession Division, USA.
- Nielsen, FH., 1976. In: *Trace Elements in Human Health and Disease*. A Prasad, Editor, Academic Press, New York 2: 379-399.
- Nordberg, M., Cherian, MG. 2005. Biological responses of elements. In: *Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P. (eds.). Essentials of Medical Geology*. Amsterdam, Elsevier, 179-200.
- Özcan, MM., Juhaimi, FYA. 2012. Determination Of Heavy Metals In Bee Honey With Connected And Not Connected Metal Wires Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Icp-Aes). *Environmental Monitoring And Assessment*, 184(4), 2373-2375.
- Özmen, N., Alkın, E. 2006. Balın antimikrobiyel özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Uludağ Arıcılık Dergisi* 2006(4): 155-160.
- Rether, A. 2002. Entwicklung und Charakterisierung ungewässerlöslicher Benzoylthioharnstoff funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen, *Münih Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, Münih, Almanya*.
- Ru, QM., Feng, Q., He, JZ. 2013. Risk Assessment Of Heavy Metals In Honey Consumed In Zhejiang Province, Southeastern China. *Food And Chemical Toxicology*, 53, 256-262.
- Sadrzadeh, SM., Saffari, Y. 2004. Iron and brain disorders. *Am. J. Clin. Pathol.*, pp. 64-70.
- Szabo, G., Chavan, S., Mandrekar, P., Catalano, D. 1999. Acute alcoholic consumption attenuates IL-8 and MCP-1 induction in response to *ex vivo* stimulation. *J. Clin. Immunol.* 19: 67-76.
- Silici, S., Uluözlü, ÖD., Tüzen, M., Soylak, M. 2008. Assessment of Trace Element Levels in Rhododendron Honeys of Black Sea

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

- Region, Turkey, *J Hazard Mater.*, 156: 612-618.
- Tan, JC., Burns, DL., Jones, HR. 2006. Severe ataxia, myelopathy and peripheral neuropathy due to acquired copper deficiency in a patient with history of gastrectomy. *J. Paenteral Nutr.* 30: 446-450.
- T.C. Resmi Gazete. 2005. Bal Tebliği, Tarih: 17.12.2005, Sayı: 26026, Ankara.
- T.C. Resmi Gazete. 2008. Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ, Tarih: 17.05.2008, Sayı: 26879, Ankara.
- Tüzen, M., Soylak, M. 2005. Trace Heavy Metal Levels in Microwave Digested Honey Samples from Middle Anatolia, Turkey, *J Food Drug Anal.*, 13: 343-347.
- Uppala, RT., Roy, SK., Tousson, A., Barnes, S., Uppala, GR., Eastwood DA. 2005. Induction of cell proliferation micronuclei and hyperdiploidy/diploidy in the mammary cells of DDT and DMBA-treated pubertal rats. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 46: 43-52.
- Vercruysse, A. 1984. *Hazardous Metals in Human Toxicology.* Amsterdam, The Netherlands, 238 p.
- Vura, I H. 1993. Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler, *Çevre Dergisi*, 8: 3-8.
- Yarsan, E., Karacal, F., İbrahim, İG., Dikmen, B., Köksal, A., Daş, YK. 2007. Contents of Some Metals in Honeys from Different Regions in Turkey, *Bull Environ Contam Toxicol.*, 79: 255-258.
- Yılmaz, H., Yavuz, Ö. 1999. Content of some trace metals in honey from south-eastern Anatolia, *Food Chemistry*, 65, 475-476.