

Seçilen Bazı Pestisitlerin Bal Örneklerinde Analizi

Hale SEÇİLMİŞ CANBAY^{1*}, Serdal ÖĞÜT², Mustafa YILMAZER³, Erdoğan KÜÇÜKÖNER²

¹ Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi / BURDUR

² Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü / ISPARTA

³ Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi / ISPARTA

Alınış Tarihi:21.09.2011, Kabul Tarihi:26.03.2012

Özet : Bu çalışmada, Isparta'dan temin edilmiş bal örneklerinde pestisit analizi yapılmıştır. Pestisit analizleri, katı faz ekstraksiyon (SPE) işleminden sonra, gaz kromatografi/azot fosfor dedektörü (GC/NPD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. On adet pestisit kalıntısı analizi, yirmi adet örnekte yapılmıştır. Çalışılan pestisitlerin, GC/NPD kullanılarak elde edilen dedeksiyon limitler 0.5-3.50 ng/g arasındadır. Elde edilen geri kazanma değerleri % 84,4 ile % 90,8 aralığındadır. Klorpirifos (0,024 ng/g), diazinon (0,021 ng/g), ethion (0,046 ng/g), sipermetrin (0,021 ng/g), deltametrin (0,019 ng/g) ve malathion (0,020 ng/g) kalıntıları bal örneklerinde tespit edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Isparta, bal, pestisit kalıntı analizi

Analysis of Selected Some Pesticides in Honey Samples

Abstract: In this study pesticide residues were analyzed in honey samples from Isparta. Pesticides were analyzed with gas chromatography-nitrogen phosphorus detector after solid phase extraction (SPE). 10 pesticide residues were measured in twenty honey samples. In GC/NPD, the detection limits were between 0.50-3.50 ng/g for the studied pesticides, recoveries ranged from 84.4 to 90.8% in samples. Chlorpyrifos (0.024 ng/g), diazinon (0.021 ng/g), ethion (0.046 ng/g), cypermethrin (0.021 ng/g), deltamethrin (0.019 ng/g) and malathion (0.020 ng/g) residues were found in honey samples.

Keywords: Isparta, honey, pesticide residue analysis

Giriş

Ülkemizde arıcılık, yaygın olarak yapılan ve tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de gelişme gösteren bir sektördür. Birçok bölgede arıcılık ve bal üretimi yapılmaktadır. Arıcılık faaliyetlerinin 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. Çiçek balı içerdiği vitaminler (B₁, B₂, C, E, K), flavanoidler, fenolikler ve diğer bileşenleri ile antioksidan özelliği olan ve her yönü ile önemli bir gıdadır ve koruyucu olarak da kullanılmaktadır (Kolonkaya 2001; Beretta vd., 2005).

Glikoz, balın en büyük bileşenlerinden birisidir. Glikozdan hidrojen peroksit (oksidan madde) açığa çıkarılmasıyla geride glikonik asit kalır ve bu zayıf asitte balın pH'sının belli bir seviyenin altında tutar. Böylelikle, mikrobiyolojik ajanların üremesi önlenmiş olur (Doğan 2007). Arı hastalık ve zararlıları, koloni popülasyon gelişimini engelleyen, verimliliği azaltan, ürün kayıplarına neden olan önemli bir etken olarak bilinmektedir (Kumova 2001). Pestisitler, bu hastalık ve zararlılara karşı mücadelede kullanılan önemli kimyasallardır. Ancak bu kimyasalların bilinçsiz ve gelişigüzel kullanımı, arılarda ölümler ve ballarda kalıntı problemleri gibi bazı olumsuz sonuçlar ortaya çıkarabilmektedir (Driss vd., 1994; Ögüt vd., 2009). Bunun yanında endüstriyel gelişmeyle birlikte artan endüstriyel kirlenme ve hızlı nüfus artışına karşı tarımsal alanların kısıtlı olması gibi sebeplerden dolayı tarımsal

üretimi artırmak için kullanılan pestisitler hedeflenen zararlı böcek ve yabancı otların yok edilmesini sağlarken, bilinçsiz kullanımı ise faydalı böcekleri (arılar), bitkileri, mikroorganizmaları, kısaca tüm canlıları suyu, ve doğayı olumsuz yönde etkilemektedir (Karakaya ve Boyraz 1992, Tama 1993, Kolonkaya vd., 2002; Demircan ve Yılmaz 2005). Arılar, pestisitlere karşı duyarlıdır. Çevre kirliliği seviyesinin belirlenmesinde indikatör görevi yaparlar (Kovancı vd., 1991, Greig-Smith vd., 1994, Tsipi vd., 1999). Türkiye'de farklı bölgelerden temin edilmiş ballarda farklı gruptan pestisit kalıntı miktarlarının tayini için kullanılan başlıca yöntem gaz kromatografisidir (Erdoğan 2007; Das ve Kaya 2009; Yavuz vd., 2010). Bunun yanında sıvı kromatografi sistemlerinin kullanıldığı bir çok çalışma vardır (Koç vd., 2008, Çobanoğlu ve Tüze 2008)

Bu çalışmada, Isparta'da üretilen çiçek kovan balları ve Isparta'da satışa sunulmuş marketlerden temin edilen kavanoz ve kutu ballardaki pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Yapılan çalışmalara bakıldığında, özellikle Isparta'da üretimi yapılan ballarda pestisit kalıntısı ile ilgili yeterli veri olmadığı belirlenmiştir.

Materyal ve Metot

Bal Örnekleri

Çalışma kapsamında çiçek kovan balları Isparta'ya bağlı ilçelerden (Eğirdir 4 çiçek balı örneği, Aksu 3 çiçek balı örneği, Gelendost 2 çiçek balı örneği, Yenişarbademli 1 çiçek balı örneği) toplanmıştır. Her analiz için aynı üreticinin 3 farklı kovanından alınan bal

*halecanbay@gmail.com

örnekleri kullanılmıştır. Ticari kavanoz ve kutu çiçek bal örnekleri ise Isparta merkezde marketlerde satışı sunulmuş 10 farklı markaya ait ballara aittir. Bu bal örneklerinden de her marka için 3'er adet temin edilmiştir. Bütün örneklerde analizler 3 tekrarlı yapılmıştır.

Kimyasallar, Reaktifler ve Standartlar

Çalışmada kullanılan metanol, hekzan ve toluen (HPLC saflıkta) Merck (Dermstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

Analizi yapılan pestisit standartları (klorpirifos, diazinon, paratyon-metil, methidathion, ethion, sipermetrin, deltametrin, diklorvos, azinfos-etil, malathion) Riedel – de Haen (Seelze, Almanya) firmasından alınmıştır. Stok standart çözeltileri (10 mg/L), toluen içinde hazırlanmış ve -20°C'de saklanmıştır. Farklı derişimlere sahip kalibrasyon çözeltileri bu stok çözeltiler kullanılarak yine toluen içinde hazırlanmıştır.

Kullanılan kromatografik cihaz ve çalışma şartları

Analiz, Shimadzu GC-17A (Shimadzu, Japonya) marka gaz kromatografi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Split-splitless enjektör (AOC-20i, Shimadzu, Japonya) ve azot-fosfor detektör (NPD) kullanılmıştır. Çalışmada, TRB-5 (Teknokroma, İspanya; % 5 fenil metil siloksan) kapiler kolon (30 m * 0,32 mm, 0,25 µm) tercih edilmiştir. Analizde kullanılan çalışma şartları şu şekildedir: Taşıyıcı gaz: helyum (2,0 mL/dakika, sabit akış hızında); splitless enjeksiyon (1 µl). Kullanılan sıcaklık programı ise: kolon fırını başlangıç sıcaklığı 80°C'dir. Bu sıcaklıkta 1 dakika bekletildikten sonra, dakikada 10°C'lik artışla 160°C'ye çıkılmıştır. Bu sıcaklıkta 5 dakika beklenmiş sonra, dakikada 3°C'lik artışla 240°C'ye ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta hiç bekletilmeden dakikada 24°C'lik artışla 300°C'ye ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika beklenmiştir. Enjektör ve detektör sıcaklığı ise 300°C'dir. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi için GC Labsolutions (Shimadzu, Japonya) programı kullanılmıştır.

Pestisit analizi için örneklerin hazırlanışı

10 g bal örneği 50 mL metanolde çözülmüş ve ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex, Almanya) 1 saat bekletilmiştir. Bu karışımın üzerinden 25 mL alınmış ve

filtre edilmiştir. Daha sonra pH'sı 2 olan 1 L su ile seyreltilmiş ve bu karışımın tamamı SEP-PAK C18 kartuşa uygulanmıştır (Waters, Milford, MA, ABD). Kartuş azot atmosferinde kurutulmuştur. Kartuşta tutulan pestisitler, kartuştan 10 mL hekzan ile alınmıştır. Bu organik kısım, evaporatörde (Laborota 4001, Almanya) 40°C'de kuruluğa kadar uçurulmuştur (Tsipi vd., 1999). Kalıntı 1 mL toluende çözülmüş ve GC'ye verilmiştir.

Validasyon

NPD sistemin lineerliği, analizi yapılacak bileşiklerin farklı derişimlerde hazırlanan çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Her bir bileşik için derişime karşı cihazdan okunan alan değerleri kullanılarak altı noktada çizilen standart kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler kullanılarak kantitatif analiz yapılmıştır.

Geri kazanma deneyleri, çalışılan pestisitlerin bilinen farklı miktarlarının ballara işlem görmeden önce katılıp, örnek hazırlık işleminin aynı şekilde uygulanmasıyla yapılmıştır. Her bir bileşik için çizilmiş olan kalibrasyon grafiği geri kazanma miktarının hesaplanması için de kullanılmıştır. Geri kazanma işlemi, her örneğe uygulanmıştır.

İstatistiksel analiz

İstatistik analizler, SPSS programında ve t testi kullanılarak yapılmıştır (p<0,05). Veriler, ortalama değer ± standart sapma (SD) olarak ifade edilmiştir.

Bulgular

Çalışmada 20 adet bal örneğinde, Isparta ve çevresinde sıkça kullanılan organofosforlu pestisit ve piretroid grubu 10 adet pestisit analizi yapılmıştır. Analizi yapılan bileşiklerin ait oldukları pestisit grupları, kapalı formülleri, çalışmada kullanılan program sonucunda TRB-5 kolondan elde edilen alıkonma zamanları (t_R), Çizelge 1'de verilmiştir. Bileşiklere ait kalibrasyon grafikleri bal örneklerinde bulunan miktarları kapsayacak şekilde çizilmiştir. Grafiklere ait korelasyon katsayısı değerleri (R^2), dedeksiyon (ölçülebilir) limit değerleri (LOD) ve kantitasyon limit değerleri (LOQ), Çizelge 2'de yer almaktadır. Ortalama geri kazanma değeri ise, her örnekten elde edilen değerler kullanılarak hesaplanmıştır. Örneklere ait sonuçlar, Çizelge 3'de yer almaktadır.

Tablo 1. Çalışılan bileşiklere ait grup, formül, alıkonma zamanları

Bileşik	Grup	Formül	t_R (dakika)
Diklorvos	Organofosfat insektisit	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	5,2
Diazinon	Organofosfat insektisit	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	20,5
Paratyon-metil	Organofosfat insektisit -akarisit	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	23,5
Klorpirifos	Organofosfat insektisit	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	26,3
Malathion	Organofosfat insektisit	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	27,5
Methidathion	Organofosfat insektisit	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	30,5
Ethion	Organofosfat insektisit	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	36,1

Tablo 1. Çalışılan bileşiklere ait grup, formül, alıkonma zamanları(devamı)

Azinfos-ethyl	Organofosfat insektisit - akarisit	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS ₂	41,1
Sipermetrin	Piretroid ester insektisit	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	45,9
Deltametrin	Piretroid ester insektisit	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	48,5

Tablo 2. Korelasyon katsayısı (R²), LOD(ng/g), LOQ (ng/g), GK (%)

Bileşik	R ²	LOD	LOQ	GK
Diklorvos	0,999	2,30	7,59	90,8 ± 0,6
Diazinon	0,999	0,50	1,65	89,8 ± 0,4
Paratyon-metil	0,999	1,00	3,30	88,8 ± 0,6
Klorpirifos	0,999	2,00	6,60	90,3 ± 0,2
Malathion	0,999	1,50	4,95	89,8 ± 0,8
Methidathion	0,999	0,75	2,48	87,8 ± 0,5
Ethion	0,999	0,65	2,15	90,6 ± 0,5
Azinfos-etil	0,999	1,40	4,62	86,8 ± 0,3
Sipermetrin	0,999	3,25	10,73	85 ± 0,3
Deltametrin	0,999	3,50	11,55	84,4 ± 0,2

Tablo 3. Kovan balları ve marketlerden elde edilen bal örneklerine ait sonuçlar (ng/g) olmalı

Pestisitler	Kovan Balları	Market Balları
Diklorvos	*	*
Diazinon	0,021 ± 0,010	*
Paratyon-metil	*	*
Klorpirifos	0,024 ± 0,013	*
Malathion	0,020 ± 0,012	*
Methidathion	*	*
Ethion	0,046 ± 0,012	*
Azinfos-etil	*	*
Sipermetrin	0,021 ± 0,020	*
Deltametrin	0,019 ± 0,008	*

*; tespit edilememiştir.

Tablo 3’de yer alan veriler ışığında Isparta ve çevresinde sıkça kullanılan organofosforlu ve piretroid ester insektisitlerin kalıntı miktarları ölçülebilir değerde bulunmuştur. Kovan ballarında diklorvos, paratyon-metil, methidathion ve azinfos-etil dedekte edilememiştir. Bunun yanında diazinon 0,021 ng/g; klorpirifos 0,024 ng/g; malathion 0,020 ng/g; ethion 0,046 ng/g; sipermetrin 0,021 ng/g; deltametrin ise 0,019 ng/g olarak tespit edilmiştir. Paketlenmiş bal örneklerinde ise, çalışmada yer alan pestisitlerden hiçbiri ölçülebilir değerde değildir.

Tartışma ve Sonuç

Kalibrasyon grafiklerine ait korelasyon katsayıları 0,999 olarak bulunmuştur. Elde edilen LOD değerleri 0,5-3,5 ng/g, LOQ değerleri ise 1,65-11,55 ng/L aralığındadır.

C18 kartuş kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri % 84,4 ile % 90,8 aralığında bulunmuştur. Das ve Kaya (2009)’nın gerçekleştirdikleri deneysel çalışmada dedeksiyon limitleri, diklorvos için 3,60 ng/g; diazinon için 1,80 ng/g; paratyon-metil için 1,15 ng/g; klorpirifos için 0,25 ng/g; methidathion için 2,55 ng/g; malathion için 7,10 ng/g ve ethion için 0,45 ng/g olarak verilmiştir. Das ve Kaya (2009)’nın yaptıkları bu çalışma sonucu elde ettikleri ortalama geri kazanım değerleri ise, diklorvos için % 199; diazinon için % 90; paratyon-metil için % 30; klorpirifos için % 132; methidathion için % 44; malathion için % 283 ve ethion için % 121 olarak belirtilmiştir. Ayrıca Das ve Kaya (2009) yine bu çalışmada, 33 farklı şehirden temin ettikleri 275 tane bal örneğinde organofosfor grubu 15 pestisitinin analizini yapmışlardır. Analizi yapılan pestisitlerden hiçbiri dedekte edilememiştir. Erdoğan (2007) yaptığı çalışmada

malathion için dedeksiyon limitini 0,05 ng/g olarak belirtmiştir. Bu çalışmada balda malathion kalıntısına rastlanmamıştır. Pinho vd. (2010), 11 adet bal örneğinde klorpirifos, deltametrin ve sipermetrin analizi yapmışlardır. Deneysel çalışmada bulunan dedeksiyon limitleri, diklorvos için 0,014 µg/g; sipermetrin için 0,016 µg/g; deltametrin için 0,016 µg/g olarak verilmiştir. 2 örnekte klorpirifos tespit etmişlerdir (0,10 µg/g). Rissato vd. (2004) yaptıkları çalışmada, balda farklı gruptan 32 adet pestisit kalıntısı analizi yapmışlardır. Çalışmada bulunan dedeksiyon limitleri, diklorvos için 0,006 mg/kg; sipermetrin için 0,008 mg/kg; klorpirifos için 0,002 mg/kg ve diazinon için ise 0,005 mg/kg olarak verilmiştir. Bileşiklere ait geri kazanma değerleri ise, diklorvos için % 97; sipermetrin için % 93; klorpirifos için % 98 ve diazinon için ise % 94 olarak belirtilmiştir. Örneklerde klorpirifos 0,0031 mg/kg; diazinon 0,0019 mg/kg; diklorvos 0,008 mg/kg; malathion 0,148 mg/kg olarak verilmiştir. Kolonkaya vd. (2002), Sakarya Akçakoca bölgesinden topladıkları bal, polen ve ölü arılarda malathionunda içinde bulunduğu organoklor ve organofosfor grubu pestisitlerin analizini yapmışlardır. Çalışmacılar, beş bal örneğinde 0,032-0,112 ppb arasında malathion bulmuşlardır. Dört bal örneğinde ise oldukça düşük seviyede malathion tespit etmişlerdir. Örneklerin % 25'inde malathion kalıntısı belirlenmiştir.

Bu çalışmada, örneklere ait kromatogramlar incelendiğinde çalışmayı olumsuz etki yapacak piklere rastlanmamıştır. Bu nedenle örnek hazırlık aşaması yeterli gelmiştir. Örnekler incelendiğinde ise, Isparta'ya bağlı ilçelerden alınan çiçek kovan ballarından yedisinde pestisit kalıntısına rastlanmış diğer örneklerde pestisit tespit edilememiştir. Isparta merkezde marketlerde satışı sunulmuş ballarda analizi yapılan pestisitler tespit edilememiştir. Çalışmada yer alan insektisitler, özellikle Isparta ve çevresinde çok fazla kullanılmaktadır (örneğin kiraz ve elma üretiminde). Bu nedenle özellikle bu bölgeden toplanan ballarda bu insektisitlerden diazinon, klorpirifos, malathion, ethion, sipermetrin ve deltametrin tespit edilmiştir.

Pestisitlerin bal arılarının teması, genellikle kovanlara doğrudan konulmasıyla (tedavi amacıyla) veya bitkilere uygulanan pestisitlerin, arıların bitkilerle temasıyla gerçekleşmektedir (Ünal vd. 2010). Tespit edilen pestisitler, tarımda, meyve ve sebze üretiminde Isparta ve çevresinde sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca o çevredeki zararlılarla mücadelede (sinek v.b) belediyeler, o bölgede yaşayan kişiler ve özel kuruluşlar, pestisit kullanabilmektedirler. Bunun yanında arılara verilen içme sularında ve tarımsal alanlarda sulamada kullanılan kuyu sularında da pestisit kalıntısı olabilmektedir. Sonuçlara bakıldığında ballarda rastlanan pestisit miktarı, Türk Gıda Kodeksinin izin verdiği sınırların altındadır (diklorvos ve ethion için 0,01 mg/kg) (Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği 2005). Ancak pestisit kalıntılarının balda varlığı sadece bu balı yiyen bizler için değil ayrıca bal arılarında pestisitlerden kaynaklanabilecek zehirlenmeler açısından önemlidir. Özellikle son dönem bazı ülkelerde arı popülasyonundaki kayıplar oldukça dikkat çekicidir. Ünal vd. (2010) yaptıkları çalışmada arı kayıplarına neden olan farklı gruptan insektisit (organofosforlu, karbamatlı,

piretroit) tespit edilmiştir. Arıcılıkta birçok hastalık kovandaki arıları ve dolayısıyla bal üretimini olumsuz etkilemektedir. Bu hastalıklardan en önemlisi varroosis'tir. Varroosis ve diğer zararlılara karşı mücadelede zirai ilaçlar da önemli bir yer tutmaktadır. Aydın ve arkadaşları yaptıkları anketlerde kovan kayıp sebepleri arasında zirai ilaçlara da dikkat çekmişlerdir (Aydın vd., 2003). Zirai ilaçlar kovan ballarında kalıntı bırakabilmesinin yanında kovandaki arıları da olumsuz etkileyebilmekte ve arı ölümlerine neden olabilmektedir.

Tarımsal alanlara, orman veya bahçelere uygulanan pestisitler havaya, su ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadır. Bir pestisitinin çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir. Pestisitler kısaca çevre kirliliği olarak özetlenen olumsuzluklarının yanı sıra, özellikle gıdalarda bıraktıkları kalıntılar sonucu insan sağlığını tehdit etmektedir. Ballar bu kalıntı problemlerinden etkilenebilen önemli bir gıda olarak bilinmektedir (Öğüt 2008).

Kaynaklar

- Aydın, E., Çakmak, İ., Güleğen, E., Korkut, M. 2003. Güney Marmara Bölgesi arı hastalıkları ve zararlıları anket sonuçları. *Uludag Bee Journal*, 1, 37-40.
- Beretta, G., Granata, P., Ferrero, M., Orioli, M., Facino, R.M. 2005. Standardization of Antioxidant Properties of Honey by a Combination of Spectrophotometric/Fluorimetric Assays and Chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 533, 185-191.
- Çobanoğlu, S., Tüze, Ş. 2008. Determination of Amitraz (Varroaset) Residue in Honey by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). *Tarım Bilimleri Dergisi*, 14, 169-174.
- Das, Y.K., Kaya, S. 2009. Organophosphorus Insecticide Residues in Honey Produced in Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination*, 83, 378-383.
- Demircan, V., Yılmaz, H. 2005. Isparta İli Elma Üretiminde Tarımsal İlaç Kullanımının Çevresel Duyarlılık ve Ekonomik Açından Analizi. *Ekoloji*, 14, 15-25.
- Doğan, M. 2007. Marketlerde ve aktarlarda satılan balların antioksidan ve oksidan kapasitelerinin araştırılması. *Harran Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 1-2.
- Driss, M.R., Zafzouf, M., Sabbah, S., Bouguerra, M.L. 1994. Simplified procedure for organochlorine pesticides residues analysis in honey. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 57, 63-71.

- Erdoğan, Ö. 2007. Levels of selected pesticides in honey samples from Kahramanmaraş, Turkey. *Food Control*, 18, 866–871.
- Greig-Smith, P.W., Thompson, H.M., Hardy, A.R., Bew, M., Findlay, E., Stevenson, J.H. 1994. Incidents of poisoning of honeybees (*Apis mellifera*) by agricultural pesticides in Great Britain 1981–1991. *Crop Protection*, 13, 567–581.
- Karakaya, M., Boyraz, N. 1992. Gıda Kirlenmesinde Pestisitler ve Korunma Yolları. *Ekoloji*, 4, 11-15.
- Koc, F., Yigit, Y., Das, Y.K., Gurel, Y., Yarali, C. 2008. Determination of Aldicarb, Propoxur, Carbofuran, Carbaryl and Methiocarb Residues in Honey by HPLC with Post-column Derivatization and Fluorescence Detection after Elution from a Florisil Column. *Journal of Food and Drug Analysis*, 16, 39-45.
- Kolankaya, D. 2001. Antioksidant Etki ve Bal. *Mellifera* 1,13-17.
- Kolankaya, D., Erkmen, B., Sorkun, K., Koçak, O. 2002. Pesticide residues in honeybees and some honeybee products in Turkey. *Pesticides*, 17, 59-71.
- Kolankaya, D., Sorkun, K., Özkırım, A., Erkmen, B. 2002. Adapazarı-Karasu'da Fındık Zararlısına Karşı Kullanılan İsektisitlerin Bal Arılarına Etkisi. *Mellifera* 2, 30-31.
- Kovancı, İ., Şabanoglu, M., Saatçi, N. 1991. Bal Arılarının Çevre Kirlenmesini Belirlemede İndikatör Olarak Kullanılması. *Ekoloji*, 1, 26-28.
- Kumova, U. 2001. *Varroa jacobsoni* Kontrolünde ülkemizde kullanılan bazı ilaçların etkinliğinin araştırılması. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 25, 597–602.
- Öğüt, S. 2008. Pesticide residue problems in honey. The First Muğla International Congress on Beekeeping and Pine Honey, Congress Booklet, Muğla, 280-285.
- Öğüt, S., Seçilmiş, H., Yılmaz, M. 2009. Tarım ilaçlarının (pestisitler) olası çevre etkileri. 1. Uluslararası Davraz Kongresi, SDU, 24-27 Eylül 2009, Isparta, 1607–1612.
- Pinho, P.P., Neves, A.A., de Queiroz, R.M.E.L., Silvério, F.O. 2010. Optimization of the liquid–liquid extraction method and low temperature purification (LLE–LTP) for pesticide residue analysis in honey samples by gas chromatography. *Food Control*, 21, 1307–1311.
- Rissatoa, S.R., Galhanea, M.S., Knollb, F.R.N., Aponc, B.M. 2004. Supercritical fluid extraction for pesticide multiresidue analysis in honey: determination by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, 1048, 153–159.
- Tama, D.A. 1993. İzmir İli'nde Satılan Elmalardaki Çaptan Pestisit Kalıntısı Miktarının Belirlenmesi. *Ekoloji*, 9, 4-5.
- Tarım ve Köy İşleri ve Sağlık Bakanlığında: Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, 2005.
- Tsipi, D., Triantafyllou, M., Hiskia, A. 1999. Determination of organochlorine pesticide residues in honey, applying solid phase extraction with RP-C18 material. *Analyst*, 124, 473–475.
- Ünal, H.H., Oruç, H.H., Sezgin, A., Kabil, E. 2010. Türkiye'de, 2006-2010 yılları arasında, bal arılarında görülen ölümler sonrasında tespit edilen pestisitler. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 10, 119-125.
- Yavuz, H., Güler, G.O., Aktümsek, A., Cakmak, Y.S., Özparlak, H. 2010. Determination of some organochlorine pesticide residues in honeys from Konya, Turkey. *Environmental Monitoring Assessment* 168, 277–283.