

## TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN BALLARDA BAZI SENTETİK PİRETROİD İNSEKTİSİT KALINTILARININ İNCELENMESİ\*

*"The Research of Some Synthetic Pyrethroids Insecticide Residues in Honey Produced in Turkey"*

Yavuz Kürşad DAŞ\*\* Sezai KAYA\*\*\*

### ÖZET

Bu çalışma, ballarda sentetik piretroid insektisit kalıntılarının araştırılması amacıyla laboratuvar için metot uyarlamak ve bu metotla Türkiye'de üretilen ballarda sentetik piretroid insektisidlerin kalıntı varlığını ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Metot denemeleri yapıldıktan sonra, 33 farklı ilden gelen 275 bal numunesinde 10 sentetik piretroid insektisidin kalıntı varlığı gaz kromatografi (ECD dedektörde) yöntemi ile incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda insektisidlerin gaz kromatografi cihazında alıkonma süreleri ile teşhis ve hesaplama alt sınırları belirlenmiş, kalibrasyon eğrileri çizilmiş, geri kazanım oranları hesaplanmıştır. İnsektisit standartlarının alıkonma süreleri deltametrin 14.094, flumetrin 30.573, lambda-siyhalotrin 42.973, tetrametrin 44.332, bifentrin 44.448, siflutrin 49.588, tau-fluvalinat 52.422, permetrin 52.551, fenvalerat 56.014 ve sipermetrin 56.193. dk'dır. İnsektisit standartlarının teşhis alt sınırları deltametrin 1.15, flumetrin 8.1, lambda-siyhalotrin 25.5, tetrametrin 5.7, bifentrin 0.5, siflutrin 13.3, tau-fluvalinat 3.2, permetrin 1.5, fenvalerat 1.75 ve sipermetrin 13.85 ng/g'dır. Hesaplama alt sınırları ise cihazın formülüne göre teşhis alt sınırlarının yaklaşık 3.33 katı olarak bulunmuştur. İnsektisit standartlarının ballardan geri alım % oranları ise deltametrin 762, flumetrin 1051, lambda-siyhalotrin 185, tetrametrin 181, bifentrin 65, siflutrin 90, tau-fluvalinat 41, permetrin 127, fenvalerat 162 ve sipermetrin 449'dur. Balların analizinde belirtilen insektisit kalıntılarında rastlanmamıştır. Bu durum ülkemiz gıda güvenliği, halk sağlığı ve arıcılığı açısından olumlu olarak değerlendirilmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Bal, gaz kromatografi, insektisit, kalıntı

### SUMMARY

This study was carried out to adapt method for laboratory and to determine Synthetic Pyrethroids Insecticide Residues in honey produced in Turkey by this method. After exercises of the method, it was investigated the residue of 10 Synthetic Pyrethroids in 275 sample of honey by the

**Kabul Tarihi:** 20.10.2004

\* Doktora tezinden özetlenmiştir.

\*\* Etlik Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü, ANKARA

\*\*\* A.Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, ANKARA

means of gas chromatography (ECD) from 33 different cities. In the experimental studies, it was obtained retention time, Limit of Determination (LOD) and Limit of Quantification (LOQ) of insecticide; in the gas chromatography. It was drawn curve of calibration and it was quantified recovery. Retention time of insecticides were deltamethrin 14.094, flumethrin 30.573, lambda-cyhalothrin 42.973, tetramethrin 44.332, bifenthrin 44.448, cyfluthrin 49.588, tau-fluvalinate 52.422, permethrin 52.551, fenvalerate 56.014 and cypermethrin 56.193 minutes. LOD of insecticides were deltamethrin 1.15, flumethrin 8.1, lambda-cyhalothrin 25.5, tetramethrin 5.7, bifenthrin 0.5, cyfluthrin 13.3, tau-fluvalinate 3.2, permethrin 1.5, fenvalerate 1.75 ve cypermethrin 13.85 ng/g. LOQ was found nearly 3.33 times more than LOD. Recovery percentage of insecticides were deltamethrin 762, flumethrin 1051, lambda-cyhalothrin 185, tetramethrin 181, bifenthrin 65, cyfluthrin 90, tau-fluvalinate 41, permethrin 127, fenvalerate 162 and cypermethrin 449. It was not detected insecticide residues in the analyzing honey. This result is good for the public health, food safety and beekeeping in Turkey.

**Key Words:** Honey, gas chromatography, insecticide, residue

## GİRİŞ

Gerek hayvanlar ve gerekse bitkiler veya tarım ürünleri ile bunların çevresinde kullanılan ilaç ve kimyasal maddelerin birçoğu, uygulandıkları alan ve canlıların vücudunda kısmen parçalanarak etkisiz veya zararsız hale gelirken veya getirilirken, bazıları (organik klorlu bileşikler, poliklorobifeniller, polibromobifeniller, metaller, bazı mantar ilaçları gibi) da son derece yavaş ayrışmaları dolayısıyla, bunlarda giderek artan miktarlarda birikirler; böylece besin zinciri yoluyla son tüketici olan insana ulaşırlar (21).

Pestisidler kullanma amaçlarının bir gereği olmasa da, vahşi yaşam da dahil, insan ve hayvanlar için, bireysel ve toplu halde, akut, subakut ve kronik nitelikli zehirlenmeler ile mutajenik, karsinojenik ve teratojenik etki tehlikesi taşırlar. Ayrıca, geniş boyutlu çevre ve besin kirlenmesine yol açabilirler (18).

Yukarıda sıralanan etkilerden kaçınmak amacıyla besinlerdeki ilaç ve kimyasal madde

kalıntılarını ortaya koymak için son derece duyarlı (ppb ve hatta ppt düzeyinde bile ölçüm yapabilen), güvenilir ve tekrarlanabilir analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), Gıda ve Tarım Örgütü (GTÖ), Avrupa Birliği’nin ilgili komisyonları, ABD’deki Besin ve İlaç İdaresi (FDA) ülkemizde Tarım ve Köyişleri Bakanlığı gibi kurum ve kuruluşlar, yaptıkları çalışmalarla, tüketici sağlığının korunması da dahil, ilaç kalıntılarının yol açabilecekleri ekonomik ve sosyal yönlü olumsuzluklarının önlenmesi için çalışmakta. Diğer ülkelerle birlikteliğin sağlanması için çaba sarf etmektedirler (20).

## **Arı hastalıklarının sağaltımında kullanılan ilaçlar**

Arılarda çeşitli hastalıkların sağaltımında, özellikle amitraz, organik fosforlu ve sentetik piretroidler olmak üzere, çeşitli gruptan ilaçlar kullanılır. Bunların başlıcaları Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Arı hastalıklarının sağaltımında kullanılan ilaçlar (13, 19)

| Bileşik               | Kullanıldığı hastalık  | Müstahzar   | Ruhsat sahibi  |
|-----------------------|------------------------|---|--|
| Amitraz               | Varroa hastalığı       | Rulamit-VA, fumigant köruk<br>Vamitrat-VA, fumigant şerit<br>Varromatik-V, şerit<br>Varromatik-Süper V, köruk<br>Varmitas, şerit<br>Rulotas, karton şerit<br>İmpamit, şerit<br>Varroasan, fumigant şerit<br>Varroacide, fumigant şerit<br>Plusmat fumigant, rulo karton | Arı Kimya<br>Arı Kimya<br>Akıncı Kimya<br>Akıncı Kimya<br>Arısan<br>Arısan<br>İmpa<br>İlteriş<br>İlteriş<br>İmpa |
| Flumetrin             | Varroa hastalığı       | Bayvarol şerit  | Bayer  |
| Fluvalinat            | Varroa hastalığı       | Apistan, şerit  | Sanofi-Doğu  |
| Formik asit           | Varroa hastalığı       | Formiset karton çubuk<br>Forzam milkal PL çubuk   | Arı Farma<br>Forzam  |
| Koumafos              | Varroa hastalığı       | Perizin, % 3.2 çöz.   | Bayer  |
| Malatyon              | Varroa hastalığı       | Varatyon-TKV, toz   | Türkiye Kalkınma Vakfı   |
| Eritromisin           | Avrupa yavru çürüklüğü | Apymycin, toz<br>Apivesin, toz  | Sanofi-Doğu<br>Abfar   |
| Fumagillin            | Nosema hastalığı       | Fumadil-B, toz<br>Fumajil-A, toz<br>Fumostat, toz   | Sanofi-Doğu<br>Abfar<br>Vetaş  |
| Asetil salisilik asit | Kireç hastalığı        | Kirecidin, suda çöz. toz  | Arı Farma  |

Arıcılar, Varroanın vereceği zarardan kaçınmak için bütün arı kolonilerini düzenli olarak en azından yılda 1-2 kez gözden geçirip ilaç uygularlar. Bu yüzden arıcılıkta hastalığın ilaçla kontrolü alışkanlık haline gelmiştir (22). Hastalığın sağaltımında akarları öldürücü özelliği olan insektisidler kullanılır. İnsektisit kullanımında dikkat edilecek en önemli nokta uygulama zamanıdır. Varroa akarları, arı larva veya pupaları ile petek gözlerinde gelişmelerini tamamlarken parazite karşı yapılacak ilaçlama etkili olmayacaktır. Türkiye şartları dikkate alındığında ilaçlamanın en iyi zamanı, arı ailesinde yavru faaliyetlerinin en az olduğu döneme rastlayan ilkbaharın erken ayları ve sonbaharın geç aylarıdır. İşçi arıların soğuktan korunmak için oluşturdukları kış salkımının bozulma ve ana arının ölme riski taşıması nedeniyle kışın; ilaçların bala geçip kalıntı oluşturma tehlikesi nedeniyle de yazın ilaç uygulaması sakıncalıdır (12). Varroa hastalığının

sağaltımında kullanılan sentetik piretroid insektisidler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

**Fluvalinat:** Sentetik piretroid bir bileşiktir; sıvı halde, sarı renkte, suda pratik olarak çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen, ışığa dayanıklı bir maddedir (20). Fluvalinat uygulamasında karşılaşılan en önemli problem ilacın yağda kolayca çözünür olması ve uçucu özelliğinin olmamasıdır. Bu nedenle ilaç kolayca balmumuna geçer ve uzun bir süre içerisinde yıkılmaz. Bu özelliği dolayısı ile kovanda bal üretiminin olduğu zamanlarda uygulanmamalıdır (16). Fluvalinatın ballarda bulunmasına izin verilen en yüksek kalıntı düzeyleri İtalya ve Almanya'da 0.01 ppm, Hollanda ve ABD'de 0.05 ppm'dir. Avrupa Birliği'nde ilaç için henüz bir düzenleme getirilmemiştir (4).

**Flumetrin:** Sentetik piretroidlerden uzun etki süreli bir bileşiktir (20). Fluvalinata göre daha az miktarda bal ve balmumuna geç-

tiği bildirilmiştir (16). Flumetrim için ballarda en yüksek kalıntı düzeyleri İsviçre’de 0,005 ppm, Almanya ve İtalya’da 0.01 ppm’dir. ABD ve Avrupa Birliği’nde ballarda flumetrim için kabul edilmiş kalıntı düzenlemesi yoktur (4).

Zirai mücadelede kullanılan ilaçlar artan dünya nüfusunun beslenmesi mevcut tarım alanlarından sağlanan ürün miktarının artırılmasıyla mümkündür. Bu artışının sağlanması için tarım zararlıları ile mücadele amacıyla ilaçlar (pestisid) kullanılmaktadır. Bunlar arasında inkstisit (böceklere karşı), herbisit (yabani otlara karşı), rodentisit (kemiricilere karşı) gibi ilaçlar bulunur (20).

Zirai mücadele ilaçlarının cinsi, uygulama yeri ve zamanı, dekara uygulanan miktarı, bitkiler üzerindeki kalıcılığı, ilaçlamanın yapıldığı günlerdeki meteorolojik koşullar kullanılan ilaçların arılara olan etkisi üzerinde rol oynamaktadır (31).

Zirai mücadelede kullanılan inkstisidlerin arılara zararlı etkilerini azaltmak için arılara karşı zehirliliği düşük ilaçlar seçilmelidir. Arıların çiçek tozlarını topladığı bitkilerin çiçeklenme dönemlerinde ilaçlama yapılmamalıdır. Arıcılığın geniş bir alanda yapıldığı bölgelerde ilaçlama arıların kovana döndüğü akşam saatlerinde yapılmalıdır. Kısa etki süreli inkstisidler seçilmelidir. Ayrıca ilaçlamadan 7 gün önce bölgedeki arıcılar uyarılmalıdır (24).

Ülkemizde ballarda sentetik piretroidler için bulunmasına izin verilen herhangi bir kalıntı düzeyi belirlenmemiştir.

Türkiye’de inkstisit amaçla kullanılan sentetik piretroidlerin etkin madde ve müstahzar sayıları Çizelge 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. İnkstisit amaçla kullanılan sentetik piretroidler (9).

| Bileşik             | Müstahzar sayısı | Bileşik          | Müstahzar sayısı |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| Alfa-sipermetrin    | 31               | Permetrin        | 5                |
| Beta-siflutrin      | 3                | Siflutrin        | 4                |
| Bifentrin           | 5                | Sipermetrin      | 77               |
| Deltametrin         | 30               | Tau-fluvalinat   | 1                |
| Esfenvalerat        | 5                | Terflutrin       | 1                |
| Fenpropatrin        | 4                | Tralometrin      | 2                |
| Fenvalerat          | 6                | Zeta-sipermetrin | 3                |
| Lambda-siyhalotrin  | 17               |                  |                  |
| <b>Toplam</b>       | <b>101</b>       | <b>Toplam</b>    | <b>93</b>        |
| <b>GENEL TOPLAM</b> |                  |                  | <b>194</b>       |

### Çalışmanın amacı

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından yürütülmekte olan “Ulusal Kalıntı İzleme Planı” kapsamında, Türkiye’de üretilen ballarda Avrupa Birliği’nin 29 Nisan 1996 tarihinde yayınlanmış olduğu 96/23/EC sayılı Konsey Direktifi’ne göre Grup B2c’de yer alan Sentetik Piretroid inkstisit kalıntılarının ortaya konulması için metot uyarlaması yapmak ve bu metotla anılan inkstisidlerin kalıntılarını ortaya koymaktır.

### GEREÇ VE YÖNTEM

**Gereç:** Analizler elektron tutucu dedektörlü-gaz kromatografisi (ELCD-GC) cihazı (Agilent 6890 N), rotary evaporatör (Heidolph Laborota 4002), etüv (Dedeoğlu Şti.), hassas terazi (Sartorius BP 221 S), çalkalayıcı (Heidolph Reax Top), şarjlı pipetör (Jencons Powerpette Plus) ve otomatik pipet (Nichiryo Model 5000 DG) kullanılmıştır.

Laboratuvar malzemeleri olarak cam kolon (30 cm x 2.2 cm, teflon musluklu), cam çubuk (50 cm), ağız tıraşlı cam balon (250 ml), beher (20 ml, 50 ml, 250 ml), erlenmayer

(500 ml), dereceli büret (100 ml; 500 ml), cam pipet (1 ml, 2 ml), mikro enjektör (100 µl Hamilton 710 NR P/N: 80665/00), vida kapaklı şişe (2 ml Agillent (Part Number: 5182-0554)), şişe içi cam tüp (Agillent (Part Number: 5181-3377)), spatül ve cam pamuk kullanılmıştır.

Kimyasal madde olarak florisil (magnezyum silikat) (J.T.Baker CAS: 1343-88-0 Lot: X28639 (60-100 mesh, 675°C'de etkinleştirilmiş)), sodyum sülfat (Kimetsan CAS: 7757-82-6), n-hekzan (J.T.Baker 9262 Lot No: 0313910017 UN: 1208), diklorometan (J.T.Baker 9264 Lot No: 0313910021 UN: 1593), siklohekzan (J.T.Baker 9258 Lot No: 0310810008 UN: 1445), izooktan (J.T.Baker 9335-22 Lot No: Y20E05 UN: 1262), metanol (9263 Lot No: 0217510023 UN: 1230) ve aseton (Lab-Scan Code No: C01C11X Batch No: 1967/3 UN: 1090) kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan Dr. Ehrenstorfer GmbH firmasına ait 10 µg/ml yoğunluğundaki sertifikalı insektisit standartları Çizelge 3'te verilmiştir.

Çalışmada Etlık Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsüne 2003 yılında analiz numunesi olarak 33 farklı ilden gelen 275 bal numunesi Çizelge 4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4. Bal numunelerinin gelmiş olduğu iller

| İl                  | Numune sayısı | İl         | Numune sayısı | İl            | Numune sayısı | İl      | Numune sayısı |
|---------------------|---------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------|---------------|
| Adana               | 12            | Çankırı    | 3             | İzmir         | 9             | Muş     | 4             |
| Adıyaman            | 3             | Denizli    | 5             | Kahramanmaraş | 4             | Ordu    | 43            |
| Ankara              | 2             | Diyarbakır | 2             | Karaman       | 2             | Sakarya | 3             |
| Antalya             | 7             | Elazığ     | 3             | Kayseri       | 4             | Sivas   | 10            |
| Artvin              | 4             | Erzurum    | 6             | Konya         | 5             | Tokat   | 3             |
| Aydın               | 7             | Erzincan   | 7             | Malatya       | 3             | Yozgat  | 1             |
| Bingöl              | 4             | Giresun    | 7             | Manisa        | 4             |         |               |
| Bitlis              | 3             | Hatay      | 2             | Mersin        | 15            |         |               |
| Burdur              | 3             | Hakkari    | 3             | Muğla         | 82            |         |               |
| Toplam              | 45            | Toplam     | 38            | Toplam        | 128           | Toplam  | 64            |
| <b>GENEL TOPLAM</b> |               |            |               |               |               |         | 275           |

Çizelge 3. İsektisit çözeltileri

| Bileşik            | Katalog numarası |
|--------------------|------------------|
| Deltametrin        | L12120000CY      |
| Flumetrin          | L13719000CY      |
| Lambda-Siyhalotrin | L11860000CY      |
| Tetrametrin        | L17410000CY      |
| Bifentrin          | L10584000CY      |
| Siflutrin          | L11850000CY      |
| Sipermetrin        | L11890000IO      |
| Tau-Fluvalinat     | L13870000CY      |
| Permetrin          | L15990000CY      |
| Fenvalerat         | L13630000IO      |

**Yöntem:** Balların analizlerinde insektisidlerin ballardan özütlenmesinde ve gaz kromatografi cihazına uygulanmasında Jimenez ve ark. (1998) ile Pelosi ve ark. (2002)'nin çoklu kalıntı analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.

#### **İsektisit standart çözeltilerinin hazırlanıp gaz kromatografi cihazına tanıtılması**

İsektisidlerden deltametrin, flumetrin, lambda-siyhalotrin, tetrametrin, bifentrin, siflutrin, tau-fluvalinat ve permetrin siklohekzanda; sipermetrin ve fenvalerat izooktan'da seyreltilerek 50 ng/ml, 100 ng/ml, 500 ng/ml ve 1 µg/ml yoğunlukta standart çözeltiler hazırlanmıştır.

Elde edilen standart çözeltiler GC-ECD'ye uygulanmıştır. Belirleme ve hesaplama alt sınırlarının tespiti amacıyla cihazın bilgisayar programına her insektisit standardı için

“Signal to Noise” değeri hesaplatılmıştır. Bu değerin hesaplanması için standart pikinin ön ve arkasında kromatogram temel çizgisinin düz gittiği iki ayrı zaman aralığı belirlenmiş ve buna göre pikin temel çizgiden yapmış olduğu sıçrama, *Signal to Noise* değeri olarak belirlenmiştir. Cihaza verilen standart miktarına göre oluşan bu değer belirleme alt sınırı için 3, hesaplama alt sınırı için 10 değeri ile düzeltilmiştir. Bulunan belirleme alt sınırı cihazın kendisine tanıtılan maddeyi güvenilir olarak belirleyebildiği en düşük madde miktarı, hesaplama alt sınırı ise cihazın güvenilir olarak hesaplayabildiği en düşük madde miktarıdır (7).

#### **Geri alım çalışması için pozitif bal numunelerinin hazırlanması**

Daha önceden özütleme işleminden geçirilip cihaza verilen ve insektisit kalıntısı içermediği tespiti edilen bal numunesinden her bir pozitif numunenin hazırlanması için 100 ml’lik bir behere 10 g alınmıştır. Alınan bal, bir cam çubuk yardımıyla rotary evaporatörün su banyosu kısmında 35°C’de 10 dk karıştırılarak bir örnek hale getirilmiştir. Balın oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra üzerine standartlar eklenmiş ve 2 saat gün ışığından korunan kapalı ortamda beklenmiştir.

Çoklu kalıntı analiz yönteminin prensibine uygun olarak insektisidlerin aynı yoğunlukta olan standart çözeltileri, üçerli gruplar oluşturularak önceden hazırlanmış olan ve insektisit kalıntısı içermeyen bal numunesine katılmıştır. Her bir insektisit standardından 1 µg, 500 ng ve 100 ng/g yoğunlukta pozitif bal numunesi hazırlanmıştır.

Hazırlanmış pozitif bal numunelerinden 1'er gram alınarak özütleme işlemine tabi tu-

tulmuş ve GC-ECD’ye uygulanmıştır. İsektisit standartlarının baldan geri alım yüzdeleri, daha önceden cihaza tanıtılan standartlardan hazırlanan kalibrasyon eğrileri ile miktar hesabına göre belirlenmiştir.

İsektisit standartlarının ballardan geri alım çalışmalarında elde edilen geri alım oranları bazıları için %100’ün üzerinde bulunmuştur. Bu durum “*Matriks Etkisi*” olarak bilinen ve analize alınan örneğin içermiş olduğu, etkisi hesaplanamayan bir veya birden fazla bileşenden kaynaklanmaktadır (7, 17).

#### **İsektisidlerin ballardan özütlenmesi**

Analizde kullanılacak cam malzemeler su ve deterjanla yıkanıp, kurutulduktan sonra herhangi bir insektisit kalıntısı bulaşmasına karşılık asetonla geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. İki gün süre ile etüvde 130°C’de ısıtılıp etkinleştirilen florisilden 10 g tartılarak karanlık ortamda oda ısısına gelmesi beklenmiştir. Florisilin doldurulacağı cam kolonun dibine cam pamuğu konularak cam çubukla sıkıştırılmıştır. Üzerine 10 g florisil doldurulmuş ve bastırılarak sıkışması sağlanmıştır. Florisilin üzerine 2 gün süre ile 130°C’de ısıtılıp nemi giderilmiş 2 g sodyum sülfat eklenmiştir. Hazırlanan kolondan n-hekzan / diklorometan karışımı (1/1)’nden 50 ml geçirilerek analiz öncesinde kolonun şartlanması sağlanmıştır. 1 g bal numunesi behere tartılarak üzerine 2 ml metanol eklenmiştir. Kolonun şartlanması için geçirilen sıvıdan hemen sonra kolonun kurumasına izin verilmeden, hazırlanan bal ve metanol karışımı kolona aktarılmıştır. Kolonun şartlandırma sıvısı ve bal + metanol karışımı behere toplanıp atılmıştır. Metanol ve bal karışımı kolondan geçtikten

sonra, kolonun kurumasına izin verilmeden 30 ml n-hekzan / diklorometan karışımı (1/1) kolona aktarılmış ve kolonun altına konulan ağzı tıraşlı cam balonda toplanmıştır. Balonda bulunan sıvı karışımının rotary evaporatörde kontrollü azaltılmış basınç (300 mbar) ortamında 30°C'de uçması sağlanmıştır. Balondan sıvı tamamen uçtuktan sonra dipteki kalıntı 1 ml metanolde çözülmüştür. Elde edilen hedef çözelti 2 ml'lik içerisinde şişe içi cam tüp bulunan vida kapaklı şişeye alınarak gaz kromatografi cihazına tanıtılmıştır.

#### **Gaz kromatografi-ECD cihaz şartları**

**İnlet:** Mod: Splitless, Giriş sıcaklığı: 240°C, Basınç: 7.32 psi, Gaz tipi: Azot, Gaz akış hacmi: 50 ml/dk, Akış süresi: 1 dk.

**Kolon:** Kolon tipi: Kapillar kolon, Model numarası: Agilent 19091J-413 HP-5 5% Fenil-Metil-Silokzan, Kolon ölçüleri: 30 m x 320 µm (uzunluk x çap), Film tabakası kalınlığı: 0.25 µm, Taşıyıcı gaz tipi: Azot, Taşıyıcı gaz akış tipi: Sabit, Taşıyıcı gaz akış hacmi: 1.5 ml/dk, Kolon iç basıncı: 7.32 psi.

**Fırın:** Giriş sıcaklığı: 60°C, Girişte bekleme süresi: 2 dk, Fırın sıcaklık kademeleri aşağıdaki gibidir:

1. 60°C başlangıç sıcaklığından, dk'da 10°C artarak 10 dk'da 160°C'ye ulaşılmıştır.

2. Bu derecede beklenilmeksizin dk'da 2°C artarak 45 dk'da 250°C'ye ulaşılmıştır.

3. 250°C'de 10 dk beklenmiştir.

**Analiz süresi:** Fırın şartları neticesinde 67 dk analiz süresi oluşmuştur.

**ECD:** Dedektör sıcaklığı: 300°C, Yardımcı gaz tipi: Azot, Yardımcı gaz akış tipi: Sabit, Yardımcı gaz akış hacmi: 60 ml/dk.

## **BULGULAR**

İnsektisit standartları GC-ECD cihazına tanıtılmış; alıkonma süreleri belirlenmiş; her birinin kalibrasyon eğrisi çizdirilmiş; belirleme ve hesaplama alt sınırları tespit edilmiş ve standartlar bala katılarak geri alım yüzdeleri belirlenmiştir. Metodun güvenilirliği belirlendikten sonra 33 ilden gelen 275 bal örneğinde yapılan bal analizlerinde belirlenen sentetik piretroid insektisidlerin kalıntısına rastlanmamıştır. İnsektisitlerin GC-ECD'de alıkonma süreleri Çizelge 5'te gösterilmiştir.

Gaz kromatografi cihazına tanıtılan sentetik piretroid bileşiklerin ECD ve NPD'de ayrı ayrı belirleme ve hesaplama alt sınırları Çizelge 6'da gösterilmiştir.

*Çizelge 5. Sentetik piretroid bileşiklerin alıkonma süreleri*

| Bileşik            | ECD Alıkonma süresi, dk |
|--------------------|-------------------------|
| Deltametrin        | 14.094                  |
| Flumetrin          | 30.573                  |
| Lambda-Siyhalotrin | 42.973                  |
| Tetrametrin        | 44.332                  |
| Bifentrin          | 44.448                  |
| Siflutrin          | 49.588                  |
| Tau-Fluvalinat     | 52.422                  |
| Permetrin          | 52.551                  |
| Fenvalerat         | 56.014                  |
| Sipermetrin        | 56.193                  |

*Çizelge 6. Sentetik piretroid bileşiklerin belirleme ve hesaplama alt sınırları*

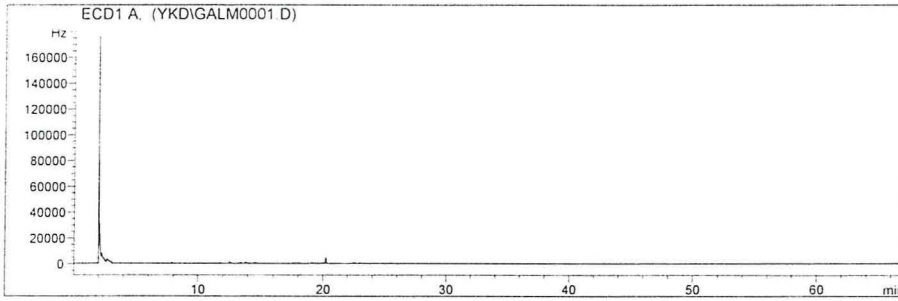
| Bileşik            | Belirleme alt sınırı, ng/g | Hesaplama alt sınırı, ng/g |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|
| Deltametrin        | 1.15                       | 3.75                       |
| Flumetrin          | 8.10                       | 26.90                      |
| Lambda-Siyhalotrin | 25.50                      | 84.90                      |
| Tetrametrin        | 5.70                       | 19.05                      |
| Bifentrin          | 0.50                       | 1.70                       |
| Siflutrin          | 13.30                      | 44.25                      |
| Tau-Fluvalinat     | 3.20                       | 10.65                      |
| Permetrin          | 1.50                       | 5.00                       |
| Fenvalerat         | 1.75                       | 5.85                       |
| Sipermetrin        | 13.85                      | 46.15                      |

Ballarda yapılan sentetik piretroid bileşiklerin geri kazanım yüzdeleri Çizelge 7’de gösterilmiştir.

Çizelge 7. Sentetik piretroid bileşiklerin ballardan geri kazanım oranları, %

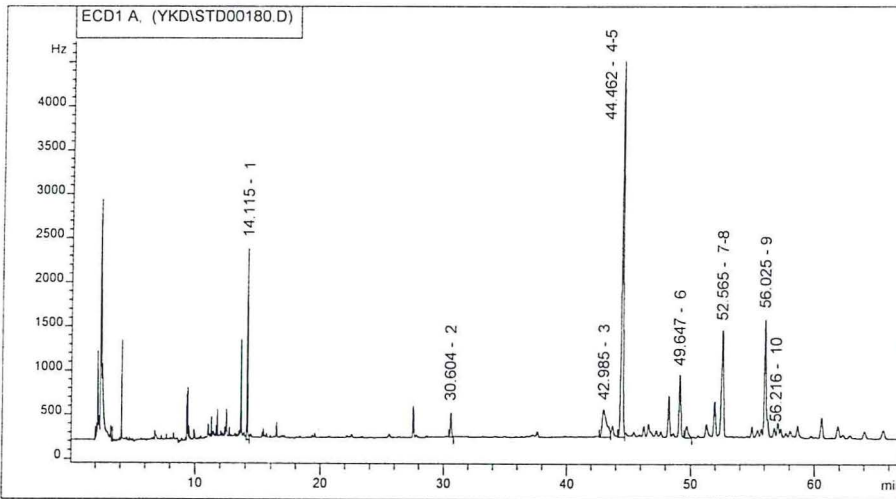
| Bileşik            | Geri kazanım oranları, % |          |          |            |
|--------------------|--------------------------|----------|----------|------------|
|                    | 1 µg/g                   | 500 ng/g | 100 ng/g | Ortalama   |
| Deltametrin        | 711                      | 936      | 641      | 762 (100)  |
| Flumetrin          | 1241                     | 1036     | 876      | 1051 (100) |
| Lambda-Siyhalotrin | 237                      | 180      | 140      | 185 (100)  |
| Tetrametrin        | 180                      | 200      | 163      | 181 (100)  |
| Bifentrin          | 73                       | 53       | 68       | 65         |
| Siflutrin          | 84                       | 87       | 98       | 90         |
| Tau-Fluvalinat     | 40                       | 24       | 60       | 41         |
| Permetrin          | 99                       | 80       | 203      | 127 (100)  |
| Fenvalerat         | 78                       | 138      | 270      | 162 (100)  |
| Sipermetrin        | 222                      | 406      | 720      | 449 (100)  |

Şekil 1’de inektisit kalıntısı içermeyen balın ECD kromatogramı gösterilmiştir.



Şekil 1. İnektisit kalıntısı içermeyen balın ECD kromatogramı.

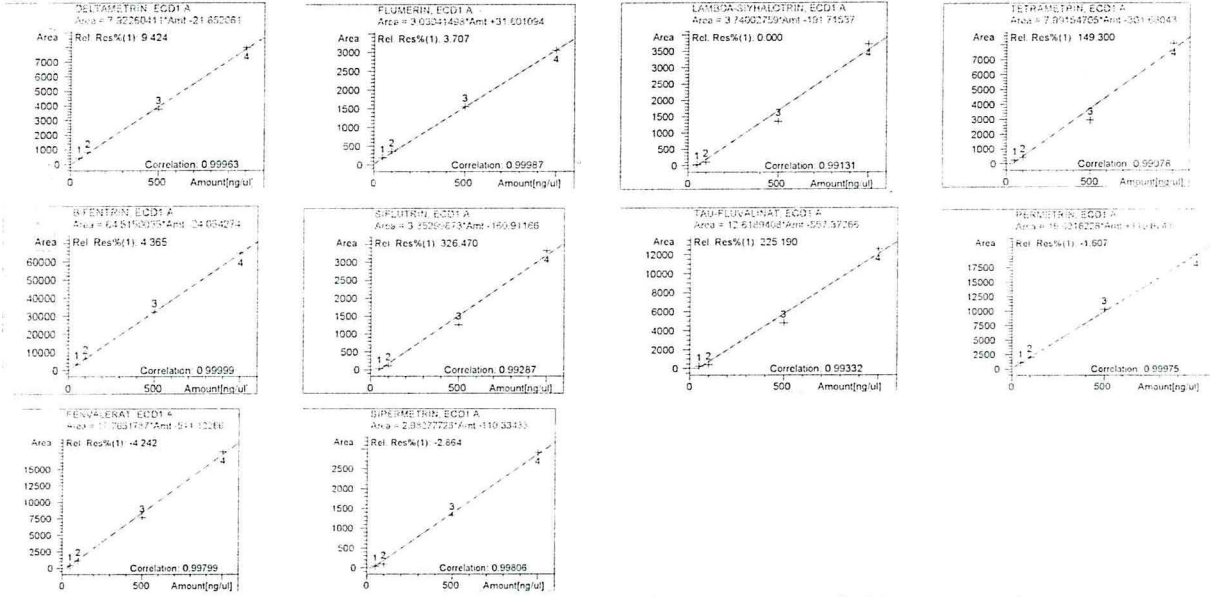
Şekil 2’de sentetik piretroid standartlarının toplu kromatogramı gösterilmiştir.



Şekil 2. Sentetik piretroid standartlarının toplu kromatogramı (1: Deltametrin, 2: Flumetrin, 3: Lamda-siyhalotrin, 4: Tetrametrin, 5: Bifentrin, 6: Siflutrin, 7: Tau-fluvalinat, 8: Permetrin, 9: Fenvalerat, 10: Sipermetrin).



Şekil 3'de 1 µg/ml yoğunluktaki Sentetik Piretroidlerin 50, 100, 500 ng/ml ve 1 µg/ml standart çözeltilerinden hazırlanan kalibrasyon eğrileri birlikte gösterilmiştir.



Şekil 3. 1 µg/ml yoğunluktaki sipermetrin standardının ECD kromatogramı ve kalibrasyon eğrileri

## TARTIŞMA

Çeşitli hastalıkları taşıyan parazitlerin, tarım ve bitki zararlısı böcek, mantar ve yabani otların sinek bit pire vb uçan ve yürüyen zararlıların kontrolünde kullanılan pestisidler hedef canlıların yanında hedef durumunda olmayan insanlar, memeli ve kanatlı hayvanlar, arı ve balıklar için de son derecede zehirlidirler. Pestisidlerden ileri gelen zehirlenme vakalarının sayısını veya oranını belirlemek oldukça zordur. Bu amaçla ülkemizde Refik Saydam Hıfzısıhha Enstitüsü Merkez Başkanlığı'nda 23 Haziran 1988 tarihinde kurulan Zehir Danışma Merkezi'nin kayıtları sağlıklı istatistikî bilgi vermektedir (18).

Başta bal olmak üzere, tüm arı ürünlerinin insanlara faydalı olabilmesi için hiçbir yabancı madde ve kalıntı içermemesi gerekir. Arı hastalıklarında ilaç uygulamaları bal ve balmumunda kalıntı bırakır. Arı ürünlerinde ortaya çıkan kalıntılar arıların parazit, bakteri,

mantar ve protozoa hastalıklarının sağaltımında kullanılan ilaçlar sebebiyle doğrudan (5): zirai mücadelede kullanılan ilaçların arılar tarafından bal özü, çiçek tozları vb besinler ile kovana getirmeleri sonucu dolaylı yollardan meydana gelmektedir.

Çok sayıda zararlı ilacı bulunmasına rağmen, benzer yapıları olanlar aynı analiz yöntemleriyle teşhis edilebilir. Bu amaçla kimyasal olarak renk ayırımı esasına dayalı analizler olduğu gibi, ultra viyole-spektrofotometre, ince tabaka kromatografisi, gaz kromatografisi, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi gibi ileri analiz yöntemleri de vardır (20).

Besinlerdeki ilaç kalıntılarıyla ilgili düzenlemeler genellikle Kodeks Alimentarius Komisyonu tarafından yapılmaktadır. Ballarda pestisid kalıntılarının varlığı insan sağlığı açısından izleme programları oluşturularak incelenmelidir. Bugüne kadar Kodeks Alimentarius'ta belirlenen herhangi bir değer yoktur.

Değişik ülkelerde ballarda bulunmasına izin verilen kalıntı üst düzeyleri farklı olduğu için uluslararası ticarete sıkıntı yaşanmaktadır. Örneğin amitraz, bromopropilat, koumafos, simiazol, flumetrin ve fluvalinat için verilen kalıntı üst sınırları Almanya’da 0.01-0.1 ppm, İsviçre’de 5-500 ppb arasında değişmektedir. İtalya’da ise hepsi için verilen değer 10 ppb’dir. Avrupa Birliği’nde amitraz, koumafos ve simiazol için ballarda verilen en yüksek kalıntı miktarları sırasıyla 0.2, 0.1 ve 1 ppm’dir. ABD, ballarda amitraz için 1, koumafos için 0.1 ve fluvalinat için 0.05 ppm kalıntı üst düzeyleri belirlemiştir (10).

Avrupa Birliği Konseyi’nin 29 Nisan 1996 tarihinde yayınlamış olduğu 96/23/EC Direktifi, Avrupa Birliği’ne üye, aday ve aday aday ülkelerle ticaret yapan diğer ülkeler için canlı hayvan ve hayvansal ürünlerde ilaç ve kimyasal madde kalıntısı sorununa ilişkin çeşitli kurallar getirmiştir. Türkiye Avrupa Birliği’ne aday aday ve üye ülkelerle ticaret yapan bir ülke olduğu için, üye ülkelere yapacağı canlı hayvan ve hayvansal ürün ihracatında bu direktifin getirmiş olduğu kurallara uyma zorunluluğu vardır. 96/23/EC Direktifi’ne göre ballarda kalıntısı izlenilmesi gereken madde grupları B1 (antibakteriyel maddeler-sülfonamid ve kinolonlar da dahil), B2c (sentetik piretroid ve karbamat insektisidler), B3a (OK bileşikler-Poliklorobifeniller dahil) ve B3b (OF insektisidler)’dir (2).

Ülkemizde 2002 yılında Tarım ve Köyşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından yürütülen “*Ulusal Kalıntı İzleme Projesi*” çerçevesinde ballarda yapılan kalıntı çalışmalarında analiz edilen 97 bal numunesi karbamat insektisidlerden

karbaril ve sentetik piretroidlerden sipermetrin yönünden incelenmiş ve kalıntıya rastlanmamıştır. Analiz edilen 130 bal numunesi OK insektisidlerden beta-endosülfan, OF insektisidlerden paratyon-metil, malatyon, diazinon, diklorvos, dimetoat, triklorfon ve koumafos yönünden incelenmiş; ilgili bileşiklerin kalıntısına rastlanmamıştır (6).

Yukarıda değinilen proje çerçevesinde, Türkiye’de 2003 yılında ballarda yapılan kalıntı inceleme çalışmalarında analize alınan 191 adet numune OK insektisidlerden endosülfan; sentetik piretroidlerden flumetrin, sipermetrin ve fluvalinat; karbamat insektisidlerden karbaril, karbofuran, metiyokarb ve metomil kalıntısı yönünden incelenmiş ve örneklerin hiçbirinde kalıntıya rastlanmamıştır. Analize alınan 148 numune OF insektisidlerden triklorfon, diazinon, paratyon-metil, diklorvos, dimetoat, koumafos ve malatyon yönünden incelenmiş; yine örneklerin hiçbirinde insektisit kalıntısı tespit edilmemiştir (8).

Türkiye’nin Çukurova Bölgesinde Selçukoğlu (1999)’nun yapmış olduğu doktora tez çalışmasında 135 bal örneğinden 25’inde 1.34-33.48 ppm amitraz tespit edilmiştir. Aynı çalışma kapsamında fluvalinat da araştırılmış, bal örneklerinin hiçbirinde kalıntısına rastlanılmamıştır (28).

Çalışmada elde edilen sonuç Avustralya’da 1998 yılında yapılan çalışmada 246 bal numunesinde pestisid kalıntısına rastlanılmamasıyla benzerlik göstermektedir (3). Fransa’da Martel ve Zeggane (2002)’nin yapmış olduğu çalışmada 320 balın 3’ünde fluvalinat ve 3’ünde koumafos bulunması, kalan 314 numunede kalıntıya rastlanılmaması, yapılmış

olan bu çalışmayla benzer içeriktedir (23). Ancak Al Rifai ve Akeel (1997)'in Ürdün'de, Bogdanov ve Klichenmann (1993) İsviçre'de yapmış oldukları çalışma sonuçları ile farklılık göstermektedir (1, 11).

Belçika'da ballarda insektisit varlığının araştırıldığı bir çalışmada 215 bal numunesinin birinde 0.004 ppm fluvalinat tespit edilmiştir. Analize alınan balmumu numunelerinin % 95'inden fazlasında 0.1 ppm'in üzerinde fluvalinat kalıntısına rastlanılmıştır. Balmumlarının çoğu 1-10 ppm düzeyinde kalıntı içermekte iken bazılarında 50 ppm'in üzerinde kalıntıya rastlanılmıştır. Bu durum fluvalinatın yağlarda çözünme ve kalıcı özelliklerinin bir sonucudur. İlacın balmumuna geçip zamanla birikmesi söz konusudur. İsviçre'de yapılan bir çalışmada, 29 propolis örneğinin 28'inde ortalama 9.8 ppm fluvalinat kalıntısı tespit edilmiştir (4).

Bogdanov ve Klichenmann (1993) İsviçre'de yaptıkları bir çalışmada balmumu numunelerinin %91'inde ortalama 2.3 (0.4-5.1) ppm bromopropilat, % 55'inde ortalama 0.8 (0.5-1.5) ppm koumafos ve % 9'unda 0.5-0.9 ppm arasında fluvalinat tespit etmişlerdir (11).

Martel ve Zeggane (2002) Fransa'da yaptıkları 3 yıl süren bir çalışmada 320 bal örneğini yüksek basınçlı sıvı kromatografi ile incelemişler, amitraz ve bromopropilata rastlamamışlar, 3'ünde 0.01-0.026 ppm arasında fluvalinat, 3'ünde 0.11-0.26 ppm koumafos tespit etmişlerdir (23).

Al Rifai ve Akeel (1997)'in Ürdün'de yapmış oldukları bir çalışmada bölgesel olarak üretilen veya ithal edilmiş 26 bal numunesinin 2'sinde insektisit kalıntısına rastlamamışlar, kalan 24'ünde değişik insektisidlerin kalıntıla-

rını tespit edilmiştir. Bal numunelerinin % 86'sında çoğunluğunu  $\beta$ -HCH,  $\alpha$ -HCH ve lindanın oluşturduğu 0.001-0.372 ppm arasında değişen miktarlarda OK insektisit kalıntısı bulunmuştur. Bölgesel olarak üretilen balların % 86'sında OF insektisit kalıntısı tespit edilmiştir. % 14'ünde diklorvos, bromofos-metil, fenitrotiyon veya mevinfos bulunmuştur. Ballarda tespit edilen organik fosforlu insektisidlerin en yüksek kalıntı miktarları diklorvosta 0.05 ppm, bromofos-metilde 0.02 ppm, fenitrotiyonda 0.18 ppm ve mevinfos 0.19 ppm olarak bulunmuştur. Bir örnekte iki organik fosforlu insektisit (mevinfos ve fenitrotiyon) birlikte bulunmuştur. Analize alınan ballarda ayrıca fluvalinat, tetradifon ve bromopropilata da rastlanılmış, ancak bölgesel olarak üretilen balların yalnız 1'inde fluvalinat tespit edilmiştir (1).

Fernandez ve ark. (1997)'nin İspanya'nın Galiçya bölgesinde yaptıkları çalışmada 101 bal örneği gaz kromatografi ECD, FID ile incelenmiş, incelenen balların 16'sında 5-60 ppb bromopropilat, 11'inde 10-40 ppb (1'inde 100 ppb) fluvalinat kalıntısı bulunmuştur. Bal örneklerinin hiçbirinde amitraz ve koumafos kalıntısına rastlanılmamıştır (14).

Tsigouri ve ark. (2000) Yunanistan'da yapmış oldukları bir çalışmada analiz edilen 66 balmumu numunesinin hepsinde 0.44-30.1 ppm oranında fluvalinat tespit etmişlerdir (30). Yine Tsigouri ve ark. (2001) yapmış oldukları deneysel bir çalışmada 50 ve 200  $\mu$ g/kg tau-fluvalinat standardı kattıkları balları 35°C'de bekletip, değişik aralıklarla kalıntı düzeylerini ölçmüşlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda 248. günde dahi balda kalıntı düzeylerini sırasıyla

43.04-47.35 ve 182.94-193.79 µg/kg olarak ölçmüşlerdir (31).

Almanya’da Stuttgart-Hohenheim Üniversitesi’nde 1988 yılında başlayan uzun süreli bir tarama çalışmasında 1000 bal numunesinde bromopropilat, koumafos ve fluvalinat tespit edilmiştir. Balların % 11’inde 2-10 ppb bromopropilat, 1997 yılında analiz edilen bal numunelerinin % 28’inde 2-15 ppb koumafos, % 1’inde 2-7 ppb fluvalinat kalıntısı tespit edilmiştir. Güney Avrupa’da yapılan tarama çalışmalarında ballarda 40 ppb’nin üzerinde fluvalinat kalıntısı bulunduğu bildirilmiştir (32).

Avustralya’da 1998 yılında gaz kromatografi kütle spektrometre (GC-MS) cihazı ile yapılan ulusal kalıntı izleme çalışmasında 246 bal numunesinin hiçbirinde OK, OF ve sentetik piretroid insektisit kalıntısına rastlanmamıştır (3).

Pineiro (2003) Küba’da yaptığı ballarda ilaç kalıntısı araştırma çalışmasında 1999 yılında 111, 2000 yılında 67 bal örneğinden hiçbirinde OK, OF ve flumetrin kalıntısına rastlanmamıştır. 2001 yılında ise 70 bal örneğinin 1’inde OF, 12’sinde OK insektisit kalıntısı tespit etmiştir. Aynı bal numunelerinde yine flumetrin kalıntısı tespit edilmemiştir (27).

Garcia ve ark. (1996)’nın İspanya’da 1988-1991 yılları arasında yapmış oldukları bir çalışmada 221 bal örneğinin 19’unda ortalama 0.42 (0.033-1.82) ppb amitraz, 32’sinde ortalama 6 (1-53) ppm koumafos ve 39’unda ortalama 2 (1-15) ppm fluvalinat tespit edilmiştir (15).

## SONUÇ

Türkiye’de üretilen ballarda Avrupa Birliği’nin 96/23/EC sayılı Konsey Direktifi’ne göre Grup B2c’de yer alan sentetik piretroid insektisit kalıntılarının ortaya konulması için metot uyarlaması ve metotla anılan insektisidlerin kalıntı varlığının araştırıldığı bu çalışmada 33 farklı ilden gelen 275 bal numunesinde gaz kromatografi (ECD dedektörlü) cihazı ile 10 sentetik piretroid insektisit aranmıştır. Yapılan analizlerde insektisit kalıntısına rastlanmamıştır.

Türkiye’de üretilen ballarda yapılmış olan çalışmada insektisit kalıntısına rastlanılmaması gıda güvenliği, halk sağlığı ve ülkemiz arıcılığı açısından sevindiricidir.

Yapılacak olan bu ve benzeri çalışmalarda, hayvansal ve bitkisel ürünlerde ilaç ve kimyasal madde kalıntılarının yıllık programlar çerçevesinde devamlı taranması ve kalıntı sorununa yol açan uygulama hatalarının giderilmesi gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından son derece önemlidir.

Türkiye, dünyada arıcılık ve bal üretimini açısından önde gelen ülkeler arasındadır. Ballarda insektisit kalıntısına rastlanılmaması, Türkiye’nin Avrupa Birliği üye ülkeleri ve diğer ülkelere bal ihracatı açısından da faydalı olacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

1. AL RIFAI, J., AKEEL, N. (1997). *Determination of pesticide residues in imported and locally produced honey in Jordan*. J.Apicultur. Res. 36(3-4): 155-161.
2. ANON. (1996). *Council Directive 96/23/EC of 29 April 1996. On measures to monitor certain*

- substances and residues thereof in live animals and animal products and repealing Directives 85/358/EEC and 86/469/EEC and Decisions 89/187/EEC and 91/664/EEC.* Of. J. EC. No: L 125/11. 23.05.1996.
3. ANON. (1999). *Report on the Australian National Residue Survey 1998 Results.* National Office of Food Safety Department of Agriculture, Fisheries and Forestry, Canberra, Australia. Erişim: [http://www.brs.gov.au/residues/residues.html]. Erişim tarihi: 11.06.2004.
  4. ANON. (2001). *A Review of Treatment Options For Control of Varroa Mite in New Zealand.* Erişim: [http://www.maf.govt.nz/biosecurity/pest-diseases/animals/varroa/varroa-treatment-options.pdf]. Erişim tarihi:21.05.2002.
  5. ANON. (2002). *Balda kalıntı sorunu ve çözüm önerileri.* Erişim: [http://www.mugla-tarim.gov.tr/degil/dergi5/index.php? sayfa=22]. Erişim tarihi: 02.10.2002.
  6. ANON. (2003a). *2002 Kalıntı İzleme Plan ve Sonuçları.* Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Akay Cad. No: 3 06100 Bakanlıklar Ankara-TURKEY.
  7. ANON. (2003b). *Quality control procedures for pesticide residue analysis.* Document N° SANCO/10476/2003. Erişim: [http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/resources/qualcontrol\_en.pdf]. Erişim tarihi: 22.04.2004.
  8. ANON. (2004). *The results and evaluation for 2003 in the residue monitoring program implemented for the live animals and primary animal products in Turkey.* Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Rural Affairs, General Directorate of Protection and Control. Akay Cad. No: 3 06100 Bakanlıklar Ankara-TURKEY.
  9. AYDINOĞLU, H., DURSUN, H.Y., BAYRAKTAR, K. (2002): *Bitki Koruma Ürünleri.* T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü.
  10. BLASCO, C., FERNANDEZ, M., PENA, A., LINA, C., SILVERIA, M.I., FONT, G., PICO, Y. (2003). *Assessment of pesticide residues in honey samples from Portugal and Spain.* J. Agric. Food Chem. **51**: 8132-8138.
  11. BOGDANOV, S. ve KLICHENMANN, V. (1993). *İsviçre'de Varroa zararlısına karşı kullanılan akarisitlerin petekdeki kalıntılarının belirlenmesi üzerine ilk araştırma sonuçları.* Alpenlandische Bienenzeitung. **81**(10): 228-230. Çev. SIRALI, R. (1997): *Tek. Arı. Derg.* **56**: 26-28.
  12. DOĞANAY, A. (1993). *Varroaosis.* Türk Vet. Hek. Derg. **5**(3): 34-35, 58-61.
  13. DOĞANAY, A. (1997). *Türkiye'de arılarda görülen bazı önemli hastalıklar.* Türk Vet. Hek. Derg. **9**(1): 49-54.
  14. FERNANDEZ, M.A., SANCHE, M.T., SIMALGANDARA, J., CREUS-VIDAL, J.M., HUIDOBRO, J.F., SIMAL-LOZANO, J. (1997). *Acaricide residues in honeys from Galicia (N.W. Spain).* J. Food Prot. **60**(1): 78-80.
  15. GARCIA, M.A., FERNANDEZ, M., HERRERO, C., MELGAR, M.J. (1996). *Acaricide residue determination in honey.* Bull. Environ. Contam. Toxicol. **56**: 881-887.
  16. GOODWIN, M., VAN EATON, C. (1999). *Control of varroa: A guide for New Zealand beekeepers.* New Zealand Ministry of Agriculture and Forestry. Erişim:[http://www.maf.govt.nz/biosecurity/pests-diseases/animals/varroa/guidelines/control-of-varroa-guide.pdf]. Erişim tarihi:14.04.2004.
  17. JIMENEZ, J.J., BERNAL, J.L., DEL NOZAL, M<sup>A</sup>.J., TORIBIO, L., MARTIN, M<sup>A</sup>.T. (1998). *Gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection in the analysis of*

- pesticides in honey after elution from a Florisil column. Influence of the honey matrix on the quantitative results. Journal of Chromatography A. **823**: 381-387.
18. KAYA, S., BİLGİLİ, A. (1996). Pestisidler ve yol açabilecekleri başlıca sorunlar. Türk Vet. Hek. Derg. **8**(4): 28-38.
19. KAYA, S., BİLGİLİ, A. (2001). Veteriner Hekimliğinde İlaç Rehberi. Medisan Yayınevi, Ankara.
20. KAYA, S., PİRİNÇÇİ, İ., TRAŞ, B., ÜNSAL, A., BİLGİLİ, A., AKAR, F., DOĞAN, A., YARSAN, E. (2002a). Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji. 2.Baskı, Medisan Yayınevi, Ankara.
21. KAYA, S., PİRİNÇÇİ, İ., ÜNSAL, İ.A., KARAER, Z., TRAŞ, B., BİLGİLİ, A., AKAR, F., DOĞAN, A. (2002b). Veteriner Hekimliğinde Farmakoloji. 2. Cilt, 3.Baskı, Medisan Yayınevi, Ankara.
22. KOENIGER, N. VE FUCHS, S. (1988). Control of *Varroa jacobsoni* oud. In honeybee colonies containing sealed brood cells. Apidologie. **19**(2): 117-130.
23. MARTEL, A.C., ZEGGANE, S. (2002). Determination of acaricides in honey by high-performance liquid chromatography with photodiode array detection. J.Chromatogr. A. **954**: 173-180.
24. MERGEN, O. (2002). Zararlılara karşı savaşta bilinmesi gereken temel bilgiler. Tek. Arı. Derg. **76**: 22-27.
25. OĞUZ, H., AYDIN, H. (2001). Piretroid insektisidlerin veteriner hekimliğinde kullanımı, halk ve çevre sağlığı açısından önemi. Veterinarium. **12**(1): 39-46.
26. PELOSI, P., STEFANELLI, P., ATTARD BARBINI, D., GENERALI, T., AMENDOLA, G., GIROLIMETTI, S., VANNI, F., DI MUCCIO, A. (2002). Methods for organochlorine, organophosphorus, pyrethroid and carbamate pesticide residues in foods of animal origin. The Italian National Reference Laboratory (Pesticide Residues Section of the ISS-Istituto Superiore di Sanità (National Institute of Health)-Roma.
27. PINEIRO, A.P. (2003). Residues control in Cuban honey. Apiacta. **38**: 58-62.
28. SELÇUKOĞLU, E. (1999). Çukurova Bölgesinde toplanan bal örneklerinde amitraz ve fluvalinat kalıntılarının belirlenmesi. Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı Doktora Tezi.
29. TSIGOURI, A.D., MENKISSOGLU-SPIROUDI, U., THRASYVOULOU, A.T., DIAMANTIDIS, G.C. (2000). Determination of fluvalinate residues in beeswax by gas chromatography with electron-capture detection. J AOAC Int. **83**(5):1225-8.
30. TSIGOURI, A.D., MENKISSOGLU-SPIROUDI, U., THRASYVOULOU, A. (2001). Study of tau-fluvalinate persistence in honey. Pest. Manag. Sci. **57**: 467-471.
31. TUTKUN, E. (2000). Teknik Arıcılık El Kitabı. Türkiye Kalkınma Vakfı Yayın No: 6. Ankara.
32. WALLNER, K. (1999). Residues of Varroacides in honey, bees wax and propolis. Coordination in Europe of integrated control of Varroa mites in honey bee colonies. Erişim [<http://www.apis.admin.ch/english/host/pdf/alternativ/Schlussbericht.pdf>]. Erişim tarihi:30.06.2002.