

**T.C
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİMDALI

**MUĞLA YÖRESİ ÇAM BALLARINDAKİ ESER ELEMENT İÇERİĞİNİN
İKİ FARKLI SPEKTROSKOPİK YÖNTEM İLE ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BERRİN TOSMUR

**HAZİRAN 2004
MUĞLA**

**T.C
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİMDALI

**MUĞLA YÖRESİ ÇAM BALLARINDAKİ ESER ELEMENT İÇERİĞİNİN
İKİ FARKLI SPEKTROSKOPİK YÖNTEM İLE ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berrin TOSMUR

MUĞLA 2004

.....danışmanlığında.....tarafından
hazırlanan bu çalışma .../.../.... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim
Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak oy birliği / oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Başkan :..... İmza :

Üye :..... İmza :

Üye :..... İmza :

Üye :..... İmza :

Üye :..... İmza :

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanması sırasında yaptığım yoğun çalışmalarda bana her türlü desteği sağlayan saygıdeğer hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Ahmet BALCI'ya, çok değerli yardımlarını gördüğüm sayın hocam Dr. Ahmet DEMİRRAK'a, çalışmalarım esnasında sürekli desteklerini gördüğüm aileme, sevgili eşime ve çok değerli dostum ve destekçim Ali İmran VAİZOĞULLAR'a teşekkür ederim.

Ayrıca bal örneklerinin ICP ile analizlerinde bana her türlü imkanı sağlayan Muğla Tarım İl Müdürlüğü İl Kontrol Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışma Muğla Üniversitesi'nce, yürütücülüğünü Prof.Dr. Murat BARLAS'ın yaptığı 'Muğla Yöresi Çam Ballarının Ağır Metal İçeriğinin Araştırılması' projesi kapsamında hazırlanmıştır.

Berrin TOSMUR

Muğla 2004

| İÇİNDEKİLER | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| ÖNSÖZ | II |
| İÇİNDEKİLER | III |
| ÖZET | VII |
| ABSTRACT | VIII |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | IX |
| TABLolar DİZİNİ | X |
| SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ | XI |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 1.1.1. BAL | 7 |
| 1.1.1. Balın Kimyasal Özellikleri | 8 |
| 1.1.1.1. Nem | 9 |
| 1.1.1.2. Şekerler | 9 |
| 1.1.1.3. Asitler | 10 |
| 1.1.1.4. Proteinler ve aminoasitler | 11 |
| 1.1.1.5. Enzimler | 11 |
| 1.1.1.6. Mineral maddeler | 12 |
| 1.1.1.7. Vitaminler | 13 |
| 1.1.1.8. Bitki fenolleri, fitonsitler | 13 |
| 1.1.1.9. Diğer maddeler | 13 |
| 1.1.2. Balın Fiziksel Özellikleri | 13 |
| 1.1.2.1. Kül | 14 |
| 1.1.2.2. Nem Çekme | 14 |
| 1.1.2.3. Viskozite | 15 |
| 1.1.2.4. Özgül ağırlığı | 15 |
| 1.1.2.5. Kırılma sayısı | 15 |
| 1.1.2.6. Renk | 15 |
| 1.1.2.7. Işığı çevirme | 16 |
| 1.1.3. Balın Farmakolojik Özellikleri | 16 |
| 1.1.4. Balın Ağır Metal, Eser Element ve Mineral Madde İçeriği | 17 |
| 1.1.4.1. Kurşun (Pb) | 19 |
| 1.1.4.2. Kadmiyum (Cd) | 20 |

| | |
|--|----|
| 1.1.4.3. Demir (Fe) | 21 |
| 1.1.4.4. Bakır (Cu) | 21 |
| 1.1.4.5. Nikel (Ni) | 22 |
| 1.1.4.6. Mangan (Mn) | 22 |
| 1.1.4.7. Çinko (Zn) | 23 |
| 1.1.5. Örnek Hazırlama Yöntemleri | 23 |
| 1.1.5.1. Organik yapının parçalanması | 23 |
| 1.1.5.1.1. Kuru yakma tekniği | 25 |
| 1.1.5.1.2. Yaş Yakma Tekniği | 26 |
| 1.1.5.1.3. Çözünürleştirme İçin Kullanılan Reaktifler | 27 |
| 1.1.5.1.3.1. Hidroklorik asit (HCl) | 27 |
| 1.1.5.1.3.2. Nitrik asit (HNO ₃) | 28 |
| 1.1.5.1.3.3. Perklorik asit (HClO ₄) | 28 |
| 1.1.5.1.3.4. Hidroflorik asit (HF) | 28 |
| 1.1.5.1.3.5. Sülfirik asit (H ₂ SO ₄) | 28 |
| 1.1.5.1.3.6. Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) | 29 |
| 1.1.5.1.3.7. Kral suyu (HCl/HNO ₃) | 29 |
| 1.1.5.1.3.8. HClO ₄ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ ile çözünürleştirme | 29 |
| 1.1.6. Çalışmada Kullanılan Spektroskopik Yöntemler | 29 |
| 1.1.6.1. Atomik Spektroskopi | 29 |
| 1.1.6.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi | 33 |
| 1.1.6.1.1.1. Spektral Girişimler | 34 |
| 1.1.6.1.1.2. Kimyasal Girişimler | 35 |
| 1.1.6.1.1.3. İyonlaşma Etkileri | 36 |
| 1.1.6.1.2. Endüktif Çiftleşmiş Plazma (ICP) Spektroskopisi | 37 |
| 1.1.6.1.2.1. ICP'yi Karakterize Eden Özellikler | 40 |
| 1.1.6.1.2.2. Girişimler | 41 |
| 1.1.6.1.2.2.1. Kimyasal girişimler | 41 |
| 1.1.6.1.2.2.2. Spektral girişimler | 42 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ | 43 |
| 2.1. Baldaki Ağır Metal İçeriği Üzerine Yapılmış Çalışmalar | 43 |
| 2.2. Balın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar | 50 |

| | |
|---|----|
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 52 |
| 3.1. Çalışma Bölgesinin Seçimi | 52 |
| 3.1.1. Termik santral bölgesi | 52 |
| 3.1.2. Trafik yoğunluğunun fazla olduğu ve termik santral etkisindeki bölge | 52 |
| 3.1.3. Referans bölgesi | 53 |
| 3.2. Örneklerin Toplanması | 54 |
| 3.3. Örneklerin Analize Hazırlanması | 54 |
| 3.4. Örneklerin Analiz Edilmesi | 55 |
| 3.4.1. Spektroskopik Analizler | 55 |
| 3.4.1.1. Hazırlanan örneklerin AAS ile analizi | 55 |
| 3.4.1.1.1. Zn (Çinko) analizi | 55 |
| 3.4.1.1.2. Mn (Mangan) analizi | 56 |
| 3.4.1.1.3. Fe (Demir) analizi | 56 |
| 3.4.1.1.4. Cu (Bakır) analizi | 56 |
| 3.4.1.1.5. Ni (Nikel) analizi | 56 |
| 3.4.1.2. Hazırlanan örneklerin ICP ile analizi | 58 |
| 3.4.2. Fizikokimyasal Analizler | 59 |
| 3.4.2.1. Nem miktarının belirlenmesi | 59 |
| 3.4.2.2. Kül miktarının belirlenmesi | 59 |
| 3.4.2.3. pH Değeri - Serbest asitlik - Lakton ve Formol sayıları belirlenmesi | 60 |
| 3.4.2.4. Titre edilebilen toplam asitlik | 60 |
| 3.4.2.5. Lakton içeriği | 60 |
| 3.4.2.6. Formol titrilemesi | 61 |
| 3.4.2.7. Diastaz sayısı analizi | 61 |
| 3.4.2.8. Hidroksimetilfurfural (HMF) analizi | 62 |
| 3.4.2.9. İvert Şeker Analizi | 62 |
| 3.4.2.10. Sakkaroz analizi | 63 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI | 65 |
| 4.1. Ağır Metal ve Eser Element Analiz Bulguları | 65 |
| 4.2. Fizikokimyasal Analiz Bulguları | 72 |

| | |
|----------------------------|-----|
| 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA | 74 |
| 5.1. Ağır Metal İçeriği | 74 |
| 5.1.1. Fe (Demir) | 79 |
| 5.1.2. Cu (Bakır) | 82 |
| 5.1.3. Mn (Mangan) | 85 |
| 5.1.4. Ni (Nikel) | 88 |
| 5.1.5. Zn (Çinko) | 89 |
| 5.1.6. Pb (Kurşun) | 92 |
| 5.1.7. Cd (Kadmium) | 94 |
| 5.2. Fizikokimyasal İçerik | 97 |
| 5.2.1. Kül | 97 |
| 5.2.2. Nem | 98 |
| 5.2.3. HMF | 98 |
| 5.2.4. Diyastaz | 98 |
| 5.2.5. İvert Şeker | 99 |
| 5.2.6. Sakaroz | 99 |
| 5.2.7. Asitlik | 99 |
| 5.2.8. pH | 100 |
| 5.2.9. Lakton | 100 |
| 5.2.10. Formol | 100 |
| KAYNAKLAR | 101 |
| ÖZGEÇMİŞ | 111 |

MUĞLA YÖRESİ ÇAM BALLARINDAKİ ESER ELEMENT İÇERİĞİNİN İKİ
FARKLI SPEKTROSKOPİK YÖNTEM İLE ANALİZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Berrin TOSMUR

MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2004

ÖZET

Bu çalışmada Muğla ve yöresindeki çam ballarının ağır metal içerikleri iki farklı spektroskopik yöntem ile analiz edilmiştir. Ayrıca bal örneklerinin fizikokimyasal analizleri de yapılmıştır.

Çalışmada Muğla çevresindeki üç farklı bölgeden ve 10 farklı örnekleme noktasından nisan, temmuz ve ekim dönemlerinde toplanan örnekler analiz edilmiştir.

Toplanan 30 adet çam balı örneğinin Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi ile analizleri yapılmış, bulunan sonuçlar karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular her iki yöntem için ortalama olarak şu şekildedir. Fe; 10.92 mg/kg, Cu; 2.46 mg/kg, Mn; 1.06 mg/kg, Zn; 0.95 mg/kg, Ni; 0.91 mg/kg, Pb; 0.25 mg/kg, Cd; 0.013 mg/kg dır.

Bulunan bu değerlerin FAO ve WHO tarafından belirlenen aralıkların içerisinde olduğu saptanmıştır.

Anahtar kelimeler : Çam balı, ağır metal, atomik absorpsiyon spektroskopisi indüktif çiftleşmiş plazma spektroskopisi.

Sayfa adedi :122

Tez yöneticisi : Prof. Dr. Ahmet BALCI

THE ANALYSIS of TRACE METAL CONTENT in HONEYDEW HONEY in
MUĞLA REGION with TWO DIFFERENT SPECTROSCOPIC METHODS

(M.Sc.Thesis)

MUĞLA UNIVERSITY

INSTITUTE of SCIENCE and TECHNOLOGY

2004

ABSTRACT

In this study the honeydew, that were supplied from Muğla region, were analyzed in terms of trace metal content by two different spectroscopic methods. In addition to this, physicochemical analysis of the samples were also done.

The samples that were collected in April, July and October from three different regions and 10 different station point in Muğla were analyzed.

Collected 30 honeydew samples were analyzed by Atomic Absorption Spectroscopy and Inductive Couple Plazma and their results were discussed and compared. The results for the two analyzes were approximately as follows: Fe; 10.92 mg/kg, Cu; 2.46 mg/kg, Mn; 1.06 mg/kg, Zn; 0.95 mg/kg, Ni; 0.91 mg/kg, Pb; 0.25 mg/kg, Cd; 0.013 mg/kg.

It is determined that, the values are in the interval which are assigned by FAO and WHO.

Key Words: Honeydew honey, heavy metal, atomic absorption spectroscopy, inductive couple plazma spectrometry.

Page Number :122

Adviser: Prof. Dr. Ahmet BALCI

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil No</u> | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Şekil 1.1 Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri | 2 |
| Şekil 1.2 Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayılımları | 4 |
| Şekil 1.1.1 Bir atomun absorpsiyon ve emisyon spektrumları | 31 |
| Şekil 1.1.2 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi cihazının genel hatları | 33 |
| Şekil 1.1.3 ICP Plazma kaynağı | 39 |
| Şekil 1.1.4 Plazma içinde iyon oluşumunun şeması | 40 |
| Şekil 1.1.5. (a) 5 Mhz ve (b) 27 Mhz'de Plazma şekilleri | 41 |
| Şekil 3.1 Bal örneklerinin toplandığı Muğla ve yöresinin genel görünümü | 53 |
| Şekil 5.1 AAS ile ölçülen metallerin bölgelere göre ortalama değerleri | 76 |
| Şekil 5.2 ICP ile ölçülen metallerin bölgelere göre ortalama değerleri | 77 |
| Şekil 5.3 ICP ile ölçülen Pb ve Cd metallerinin bölgelere göre ortalama değerleri | 78 |
| Şekil 5.4 AAS ve ICP de ölçülen Fe değerlerinin karşılaştırılması | 79 |
| Şekil 5.5 AAS ile ölçülen Fe değerlerinin dönemsel grafiği | 80 |
| Şekil 5.6 AAS ve ICP de ölçülen Cu değerlerinin karşılaştırılması | 82 |
| Şekil 5.7 AAS ile ölçülen Cu değerlerinin dönemsel grafiği | 83 |
| Şekil 5.8 AAS ve ICP de ölçülen Mn değerlerinin karşılaştırılması | 85 |
| Şekil 5.9 AAS ile ölçülen Mn değerlerinin dönemsel grafiği | 86 |
| Şekil 5.10 AAS ve ICP de ölçülen Ni değerlerinin karşılaştırılması | 88 |
| Şekil 5.11 AAS ile ölçülen Ni değerlerinin dönemsel grafiği | 89 |
| Şekil 5.12 AAS ve ICP de ölçülen Zn değerlerinin karşılaştırılması | 90 |
| Şekil 5.13 ICP ile ölçülen Zn değerlerinin dönemsel grafiği | 91 |
| Şekil 5.14 ICP ile ölçülen Pb değerlerinin dönemsel grafiği | 93 |
| Şekil 5.15 ICP ile ölçülen Cd değerlerinin dönemsel grafiği | 95 |

TABLULAR DİZİNİ

| <u>Tablo No</u> | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| Tablo 1.1 Temel endüstrilerden atılan metal türleri | 3 |
| Tablo 1.1.1 Çam balları ile çiçek ballarının bileşimleri | 8 |
| Tablo 1.1.2 Baldaki mineral maddelerin dağılımı | 12 |
| Tablo 1.1.3 FAO-WHO Birleşik Gıda Kodeksi'nin önerdiği ağır metal miktarları | 19 |
| Tablo 1.1.4 Atomik spektroskopi metotlarının sınıflandırılması | 32 |
| Tablo 3.1 AAS cihazındaki analizler için çalışma koşulları | 57 |
| Tablo 3.2 ICP cihazındaki analizler için çalışma koşulları | 58 |
| Tablo 4.1 Nisan dönemi AAS sonuçları (mg/kg) | 66 |
| Tablo 4.2 Temmuz dönemi AAS sonuçları (mg/kg) | 67 |
| Tablo 4.3 Ekim dönemi AAS sonuçları (mg/kg) | 68 |
| Tablo 4.4 Nisan dönemi ICP sonuçları (mg/kg) | 69 |
| Tablo 4.5 Temmuz dönemi ICP sonuçları (mg/kg) | 70 |
| Tablo 4.6 Ekim dönemi ICP sonuçları (mg/kg) | 71 |
| Tablo 4.7 Çam ballarının fizikokimyasal içerikleri | 73 |
| Tablo 5.1 Bal örneklerindeki ağır metal içeriği ile ilgili olarak ülkemizde ve dünyada yapılmış çalışmalar | 75 |

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

| | |
|-------|--|
| AAS | Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi |
| ICP | İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi |
| AES | Atomik Emisyon (yayınım) Spektroskopisi |
| TSE | Türk Standartları Enstitüsü |
| HMF | Hidroksimetilfurfural |
| FOA | Gıda-Tarım Örgütü |
| WHO | Dünya Sağlık Örgütü |
| APDC | Amonyum pirolidin ditiyokarbamat |
| EDTA | Etilen diamin tetra asetik asit |
| PCP | Pentaklorofenol |
| CCA | Kromat bakır arsenat |
| ACC | Asit bakır kromat |
| TBTO | Tri bütül kalay oksit |
| PNAA | Ön ayırmalı nötron aktivasyon enerjisi |
| ETAAS | Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi |

1.GİRİŞ

Antik çağlarda metal cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu gibi amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliğini aşırı boyutlara ulaştırmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan zehirlenmeler ortaya çıkmıştır.

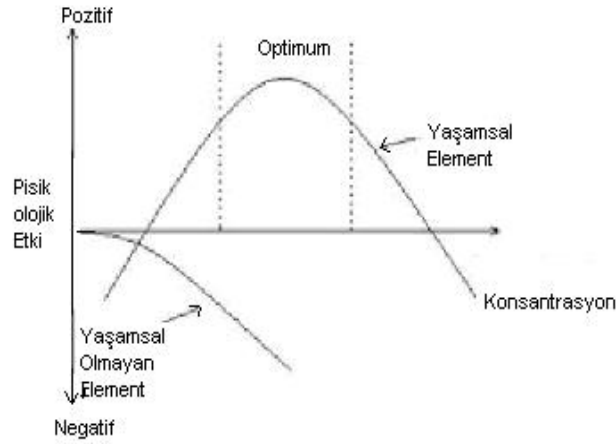
Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 den daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'dan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfürleri halinde bulunduğu gibi silikatlar içinde hapsedilmiş olarak da bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu 3.65 g/cm^3 olan baryumun veya 4.51 g/cm^3 olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum (8.65 g/cm^3), kurşun (11.34 g/cm^3) veya lantanit grubu metallerden ($5.25 - 9.84 \text{ g/cm}^3$) çok daha farklı etkilerde bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır.

Ağır Metallerin Etkileri: Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olanların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından, besinler yoluyla düzenli olarak alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin, bir çok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır (Bigersson, 1988). Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller, çok düşük

konsantrasyonda bile psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açmaktadır. Buna en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır (Duffus, 1996).

Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz element olarak bulunması gerekir.

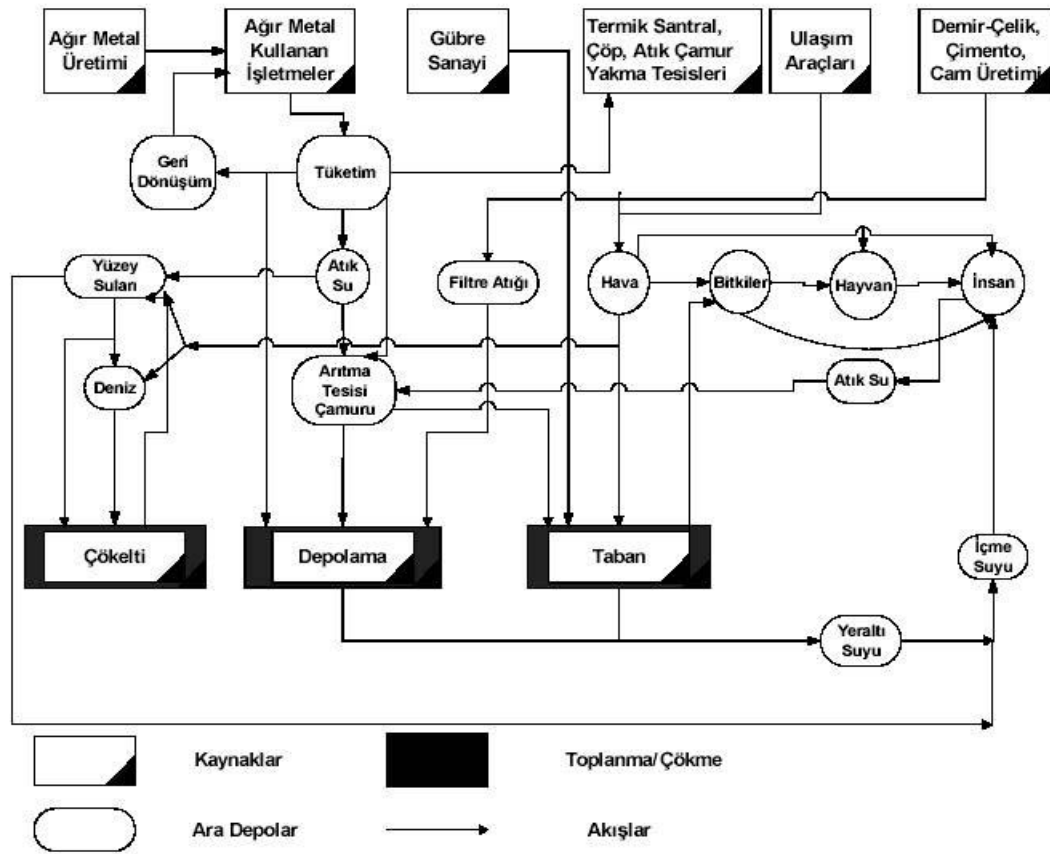
Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır. Şekil 1.1'de ağır metallerin vücut sıvısındaki konsantrasyonuna bağlı olarak etkileri şematik olarak verilmiştir. Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Fakat ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler, ayrıca canlı türüne ve metal iyonunun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH vb) bağlı olarak etki gösterirler. Bu nedenle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum ağır metal konsantrasyon değerleri sınırlandırılmıştır.



Şekil 1.1. Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri

İnsanların tükettiği doğal gıdaların yapısı endüstrinin gelişmesi ile gün geçtikçe bozulmaktadır. Toprağın, havanın ve suyun kirlenmesine bağlı bir takım bulaşmalar

Gıdalara toksik element bulaşmaları çok çeşitli kaynaklardan olmaktadır. Bu kirlenici kaynaklardan doğaya yayılan toksik metaller doğadan bitkiye geçmekte, insanlar ve hayvanlar tarafından gıdalarla birlikte alınmakta, uygulanan değişik teknik süreçlerle yeniden doğaya dönmekte veya canlı bünyesinde birikim yapmaktadır. Endüstri ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak gerekli önlemler alınmazsa bu çember içerisinde dolaşan metal miktarının giderek artacağı belirtilmektedir (Ekşi, 1981). Şekil 1.2’de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayılımı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.2. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayılımları (Rether, 2002).

Bal ile ağır metal ilişkisi: Dünyanın birçok yerinde baldaki ağır metal içeriğinin çevre kirliliğini belirlemede bir kriter olarak kullanılabilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Arı kolonilerinin çok farklı bitkisel kaynağa yayılım göstermeleri nedeni ile, son yıllarda çevresel bulaşma çalışmalarında arıların ve arı ürünlerinin

indikatör olarak kullanılması yönünde çalışmalar yaygınlaşmaktadır. Böylece ülkemizde ve dünyada birçok araştırmacı çevre kirliliğinin ve kimyasal bulaşmanın bir göstergesi olarak arılarda ve arı ürünlerinde eser element ve ağır metal kalıntılarını araştırmış ve araştırmaya da devam etmektedir.

Ülkemizin değişik bölgelerinde sahip oldukları floraya bağlı olarak farklı ballar üretilmektedir. Muğla ve yöresinde çam balı, Akdeniz bölgesi ve civarında narenciye balı, diğer illerimiz de ise çiçek balı üretilmektedir (Kayral ve Kayral, 1984).

Üretilen bu ballar yurt içinde tüketildiği gibi yurt dışına da ihraç edilmektedir. Başta Almanya olmak üzere çeşitli ülkelere çam balı ihraç edilmektedir. Çam balı üretiminde ilk sıralarda olunmasına rağmen, bal ihracatında özellikle son yıllarda belirgin bir azalmanın başladığı gözlenmektedir. Özellikle yurt dışına ihraç edilmesinde son yıllarda ciddi sorunlar yaşanmaktadır. Türkiye'nin bal ihracatı 1997 yılı Devlet İstatistik Enstitüsü verilerine göre 7.000 ton civarındadır. Ancak bu miktarın bal üretimindeki kademeli azalmaya paralel olarak 2001 yılında 536 tona kadar düştüğü görülmektedir (Kalpakoğlu, 2000).

Dünyada sadece ülkemizde, Batı Akdeniz ve Ege bölgesi'nde, yoğun olarak da Muğla ve yöresinde elde edilen ve dünya üretiminin %90'ını karşılayan çam balı üretimimizde bu sorun çok daha ileri boyutlardadır (Tolon, 1999). Avrupa Birliği'nin yaptığı sıkı biyokimyasal denetimler sonucunda ihraç edilen balların çoğunun standartlara uymadığı, içerisinde ilaç ve metal kalıntıları saptandığı rapor edilmiştir (Şahinler ve Şahinler, 2001).

Tolon (1999) tarafından Muğla ve yöresi çam ballarının biyokimyasal özelliklerine yönelik yapılan araştırmada bölgedeki termik santrallerin çevreyi kirletmekte olduğu, dolayısıyla doğal yapının bozulduğu ve bu bozulmaya bağlı olarak bal üretimi ve kalitesinin olumsuz yönde etkilendiği tespit edilmiştir. Yine bu çalışmada bal içerisindeki bazı ağır metaller ve mineral değerlerinin, Gıda Kodeksinde belirtilen üst sınırların üzerinde olduğu rapor edilmektedir. Çalışma sonuçlarına göre balda bulunan metal içeriklerine, hava koşulları, toprak yapısı, iklim etkileri, bitki örtüsü gibi faktörler etki etmektedir.

Bu çalışma iki temel olguya dayanmaktadır. Birincisi bölge için ekonomik değeri büyük olan çam ballının üretiminin azalması ikincisi ise, bölgedeki çam ballarının ağır metal içerikleridir. Bu amaçla özellikle Muğla ve yöresi ile Yatağan

Termik Santrali etkisinde kalan am ballarının ağır metal analizleri ve fizikokimyasal içerikleri referans bir am balı ile birlikte değerlendirilerek Yatağan Termik Santrali'nin ve taşıt trafiğinin neden olabileceği evre kirliliğinin bal içeriğini ne ölçüde etkilendiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yıl içinde dört aylık periyotlarda üç defa on farklı yerden am balı örnekleri alınmış ve ballardaki ağır metal miktarları hem eskiden beri güvenilir bir yöntem olarak kullanılan Alevli Atomik Absorpsiyon (AAS) tekniği hem de yeni, hızlı ve daha hassas bir cihaz olan İndüktif iftleşmiş Plazma (ICP) tekniği ile belirlenmiştir.

1.1. BAL

Bal, arıların çiçeklerden topladıkları nektarın fiziksel ve kimyasal değişikliklere uğratıldıktan sonra kendi yaptıkları veya hazır olarak verilen petek gözlerine depoladıkları tatlı ve çok değerli bir besindir (Genç, 1993).

TSE 3036'e göre ise bal bitkilerin çiçeklerinde bulunan nektarın veya bitkilerin canlı kısımlarıyla bazı eşkanatlı böceklerin salgıladıkları tatlı maddelerin bal arıları tarafından toplanması, vücutlarında bileşimlerinin değiştirilip petek gözlerinde depo edilmesi ve burada olgunlaşması sonucu meydana gelen koyu kıvamda tatlı bir üründür (Anonim, 1990).

A.B.D Gıda ve İlaç Kontrol Komisyonu yayınladığı yönetmelikte de, balın tanımını şu şekilde verilmektedir; Bal; bal arılarının (*Apis Mellifera* ve *Apis dorsata*) bitki nektar ve sakarin ürünlerini olgunlaştırıp, gömeçlerde depolaması ile oluşan, polarize ışığı sola çeviren, %25'ten fazla nem, %25'ten fazla kül, %8'den fazla sakkaroz içermeyen bir gıda maddesidir. (Anonim, 1989).

Ballar arıların yararlandığı kaynağa göre ikiye ayrılır.

Çiçek Balı: Arıların genellikle bitkilerin nektarlarından yaptıkları baldır. Örneğin: kekik balı, yonca balı, narenciye balı, pamuk balı vb (Gemici, 1992).

Salgı Balı: Arıların genellikle bitkilerin veya bazı böceklerin salgılarından yaptıkları baldır. Örneğin; çam balı, yaprak balı, (Anonim, 1990)

Pazarlama şekillerine göre ise başlıca üç tipe ayrılmaktadır.

Petekli bal: Peteği ile birlikte piyasaya arz edilen baldır. Çerçeveli petekli bal, tabii petekli bal, parça petekli bal, bölme petekli bal, kara kovan balı.

Süzme bal: Süzme bal, petekli balların oda sıcaklığında (20-35 °C) santrifüj yolu ile veya hiçbir işlem yapmaksızın kendiliğinden peteğinden ayrılması ile elde edilen peteksiz baldır. Kristalleşmiş süzme bal, krema süzme bal.

Pres balı: Pres balı, yavrusuz (larvasız) peteklerin preslenmesi ile elde edilen baldır. (Ceyhan, 2000)

Bal içerdiği maddelerin çeşitliliği nedeniyle oldukça karmaşık bir yapı gösterdiği gibi, çeşitli yörelere ve elde edilme zamanlarına göre de oldukça farklı yapılar

gösterebilmektedir. Crane (1975)'de yaptığı bir araştırmada çam balları ile çiçek balının bileşimini tablo halinde vermiştir.

Tablo 1.1.1. Çam balları ile çiçek ballarının bileşimleri (Crane, 1975)

| Bileşen | Çiçek balı | | Çam balı | |
|------------------------|------------|-------------|----------|-------------|
| | Ort | Min-Max | Ort | Min-Max |
| Su % | 17.2 | 13.4-22.9 | 16.3 | 12.2-18.2 |
| Fruktoz,% | 38.19 | 27.25-44.26 | 31.80 | 23.91-38.12 |
| Glukoz, % | 31.28 | 22.03-40.75 | 26.08 | 19.23-31.86 |
| Sakaroz, % | 1.31 | 0.25-7.57 | 0.80 | 0.44-1.14 |
| Maltoz,% | 7.31 | 2.74-15.98 | 8.80 | 5.11-12.48 |
| Yüksek şekerler, % | 1.50 | 0.13-8.49 | 4.70 | 1.28-11.50 |
| Tayin edilemeyen, % | 3.1 | 0-13.2 | 10.1 | 2.7-22.4 |
| pH | 3.91 | 3.42-6.10 | 4.45 | 3.90-4.88 |
| Serbest asitlik | 22.03 | 6.74-47.19 | 49.07 | 30.29-66.02 |
| Lakton | 7.11 | 0-18.76 | 5.80 | 0.36-14.09 |
| Total asitlik | 29.12 | 8.68-59.49 | 54.88 | 34.62-76.49 |
| Lakton/serbest asitlik | 0.335 | 0-0.950 | 0.127 | 0.007-0.385 |
| Kül,% | 0.169 | 0.020-1.028 | 0.730 | 0.212-1.185 |
| Azot,% | 0.041 | 0-0.133 | 0.100 | 0.047-0.223 |
| Diyastaz | 20.8 | 2.1-61.2 | 31.9 | 6.7-48.4 |

1.1.1. Balın Kimyasal Özellikleri

Balın kimyasal içeriği sayesinde balın besleyici, iyileştirici ve hastalıklardan koruyucu özellikleri olduğu ifade edilmektedir (Sorkun, 1987; Przybylowski, 2001) Kimyasal analizler sonunda balda, elementlerden kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum, aliminyum, krom, mangan, nikel, silikon, titanyum, çinko; enzimlerden diyastaz, invertaz, katalaz, peroksidaz, lipaz, amilaz, asitlerden formik asit, sitrik asit, tartarik asit, okzalik asit; vitaminlerden B₁, B₂, B₃, B₅, B₆, C, E, K' ya rastlanmıştır.

Ancak tüm bunlar tek bir bal örneğinde bulunmayıp, balın yapıldığı bitkinin kaynağına göre de, balın kimyasal içeriği farklılıklar göstermektedir (Sorkun, 1987).

1.1.1.1. Nem

Balda nem miktarı çok önemli bir faktördür. Çünkü balın özü, yoğun şeker solüsyonu olduğundan, özgül ağırlığı ve bozulmadan kalabilmesi yapısındaki su miktarı ile yakından ilgilidir (Dustmann, 1979). Balın nem miktarına; bitki kaynağı, sıcaklık, yağış, sırlama durumu, süzme ve pazarlama sırasındaki işlemler, balın olgunlaşma derecesi, depolanan odanın rutubeti etkili olmaktadır (Tolon, 1999). Dünya standartlarına göre, olgunlaşmış bir balda nem oranının %20'yi geçmemesi gerekmektedir. Çiçek balları ortalama %17.2, salgı balları ise ortalama %16.3 nem içermektedir (Hışıl, 1984). Fakat depolama sırasında bir güçlük (fermantasyon) karşılaşmamak için en ideali, baldaki su miktarının %15-18 dolayında olmasıdır (Keskin, 1982; Doğaroğlu, 1999).

1.1.1.2. Şekerler

Genel yapı itibarıyla karbonhidratlı bir madde olan balın, kuru maddesinin %95-99 unu şekerler oluşturur. Balın içerisinde on beş çeşit şeker tespit edilmiş olup bunlardan bazıları şunlardır. Fruktoz, glikoz, sakkaroz, maltoz, izomaltoz, erloz, kestoz, melezitoz refinoz ve dekstrozdur. Şekerler genellikle vizkozite, nem çekme özelliği, enerji değeri, kristalizasyon gibi balın fiziksel yapısını belirler. Örneğin bal, içindeki dekstrozun fazlasının kristalleşmesi ile şekerlenir. Bazı ballar petek içinde kristalleşebilirken, bazıları hiç kristalleşmezler. Balın kristallenmesine neden olan sıcaklık 13.8 °C'dir. Yapılan araştırmalarda, bu derecenin altında ve üstündeki sıcaklıklarda kristallenme daha yavaş olur. Kristallenen balın 60-65,5 °C'de 30 dakika ısıtılması gerekir (Anonim, 1988).

Balda bulunan şekerlerin önemli bir kısmı ise glikoz ve fruktozdan oluşan invert şekerler meydana getirmektedir. Genel olarak fruktoz şekeri diğerlerinden fazladır (Anonim, 1988). Glukoz ve fruktozun ortalama oranı, 1.2/2 (White, 1978).

Bu iki şeker nektarda fazla miktarda bulunan sakkarozun invertaz enzimi ile inversiyona uğraması ile meydana gelir. Sakkarozun baldaki miktarı, balın olgunlaşma derecesine ve nektarın bileşimine göre değişir. Çok erken hasat edilen olgunlaşmamış ballar fazla miktarda sakkaroz içerir.

1.1.1.3. Asitler

Bal asidik özellikte bir madde olup pH'sı 3.29-4.87 arasında değişmektedir (Anonim 1988). Balın asitlik derecesi malik asit olarak hesaplanır ve genellikle %0.1 ve %0.4 arası değişir (Keskin, 1982). Bal için TSE tarafından belirtilen 4.2'lik pH düzeyinin salgı balı için düşük bir sınır olduğu görülmüştür (Temiz, 1981).

Balın tatlılığı, asitliğin fark edilmesini güçleştirmektedir. Balda bulunan asitler sadece balın tat ve lezzetine katkıda bulunmayıp, balda mikroorganizma gelişmesini önleyici (inhibe edici) etkiye sahiptir (Ünlütürk, 1998). Birçok mikroorganizma asitli ortamı sevmemektedir. Balın olgunlaşması süresi içinde arılar asitliği arttırmaktadır. Balda kesin olarak tespit edilen asitler şöyle sıralanabilir; Asetik asit (sirke asidi), bütirik asit (tereyağı asidi), sitrik asit (limon asidi), formik asit (karınca asidi), laktik asit (süt asidi), malik asit (elma asidi), süksinik asit (kehribar asidi), glikonik asit (glikonik asit, şeker veya glikozun oksitlenmesi ile oluşur), oksalik asit (Ötleş, 1995). Glikonik asit hariç, balda bulunan diğer asitlerin kaynağı kesin olarak bilinmemektedir. Glikonik asit ise, balda bulunan glikoza bir enzim etki etmesi sonucu oluşmaktadır (White, 1963). Özellikle malik ve sitrik asidin tat ve kokuda etkili olduğu bilinmektedir. Çiçek ballarının asitlik düzeyi çam ballarına göre daha yüksektir (Crane, 1975). Salgı ve karışım ballarında, topraktaki tampon, tuz ve demir miktarının yüksekliğine bağlı olarak, asitlik düzeyi düşük, dolayısı ile pH daha yüksektir (Keskin, 1982). Bunun yanı sıra balın uzun süre çinko galvanize kaplarda depolanması asitliği yükseltir ve pH'ı düşürür (Kleinschmidt, 1997). Balda mineral maddenin artması da asitliği azaltır ve pH'ı yükseltir (Günbey-Şerifoğlu, 1993).

1.1.1.4. Proteinler ve aminoasitler

Baldaki proteinlerin belirlenmesi, balın doğal veya yapay olup olmadığının anlaşılması açısından önemli olduğu gibi, beslenme yönünden de önemlidir. Ballarda protein içeriği normalde %0.5 den daha azdır.

Doğada buluna 20 çeşit aminoasitten 18 tanesi balda bulunur. Bunlar; Lisin, histidin, arginin, aspartik asit, treonin, sistin, valin, metionin, lösin, izolösin, serin, glutamik asit, prolin, glisin, alanin, tirozin, fenilalanin, triptolin. Bu aminoasitlerin kaynağını nektar ve polenler teşkil etmektedir (Anonim, 1988).

1.1.1.5. Enzimler

Balda bulunan maddeler arasında enzimler en ilginç olanıdır. Isıya karşı olan hassasiyetlerinden dolayı enzimler özellikle beslenme açısından bal kalitesinin belirleyicisidirler. Çünkü balın biyolojik ve besleyici kalitesi, yapısında bulunan enzimlerin tahrip edilip edilmemesi ile yakından ilgilidir.

Bal enzimlerinin ilginç bir özelliği de, doğal ve yapay ballar arasındaki farklılıklar için belirleyici olmasıdır. Balda en fazla rastlanan enzimler diastaz, invertaz ve katalazdır. Bunun yanı sıra maltaz, laktaz, proteaz, oksidaz gibi enzimlerin de balda belli değerlerde bulunduğu saptanmıştır. Bu enzimler içinde en aktif olanı invertazdır (Huidobro vd, 1995). Bu enzimin etkisi ile sakkaroz daha basit ve kolay sindirilebilen glikoz ve fruktoza dönüşür (Muller ve Tobin, 1980). Katalaz yalnızca doğal balda bulunur (Crane, 1975; Maurizio, 1975; Eniştegil, 1977).

Saf ve hiçbir şekilde ısıtılmamış balda enzim miktarı oldukça fazladır. Özellikle diastaz enzimi ısıya karşı dayanıksız olduğundan balda yapılabilecek herhangi bir hile bu enzim miktarında meydana gelen azalma ile belirlenebilir. Balda diastaz sayısının azalması ile invert şeker düzeyi de azalmaktadır (Crane, 1975; Doğaroğlu, 1999).

1.1.1.6. Mineral maddeler

Mineral içeriği çeşidi renksiz balda %0.04 den bazı koyu renkli ballarda %0.2'ye kadar çeşitlilik gösterir. Bu içerik nektarın toplandığı bitkinin yetiştiği yerdeki toprağın tipine, üretim dönemine, üretim yöntemine, iklim çeşidine ve farklı coğrafik kökene de bağlıdır (White, 1984; Genç, 1993; Anklam, 1998; Doğaroğlu, 1999).

Tablo 1.1.2 den de anlaşılacağı gibi esmer ballar, beyaz ballara göre mineral madde bakımından daha zengindir (Tolon, 1999). Esmer balların özellikle Fe, Cu ve Mg açısından oldukça zengin oldukları bilinmektedir (White vd, 1962; Öder, 1988).

Tablo 1.1.2. Baldaki mineral maddelerin dağılımı (Tetik, 1968; Crane, 1975).

| Mineral madde | Beyaz ballar (mg/kg) | | Esmer ballar (mg/kg) | |
|---------------|----------------------|-----------|----------------------|----------|
| | Ort | Min-Max | Ort | Min-Max |
| Potasyum | 205 | 100-538 | 1676 | 115-4733 |
| Klor | 52 | 23-75 | 113 | 48-201 |
| Kükürt | 58 | 36-108 | 100 | 56-126 |
| Kalsiyum | 49 | 23-68 | 51 | 5-266 |
| Sodyum | 18 | 6-35 | 76 | 9-400 |
| Fosfor | 35 | 23-50 | 47 | 27-58 |
| Mağnezyum | 19 | 11-56 | 35 | 7-126 |
| Silikat | 22 | 14-36 | 36 | 13-72 |
| Silisyum | 8.9 | 7.2-11.7 | 14 | 5.4-28 |
| Demir | 2.4 | 1.2-4.8 | 9.4 | 0.7-33.5 |
| Mangan | 0.3 | 0.17-0.44 | 4.1 | 0.5-9.5 |
| Bakır | 0.2 | 0.14-0.70 | 0.5 | 0.3-1.1 |

1.1.1.7. Vitaminler

Balın içindeki vitaminler canlıların gelişmesinde bilinen fonksiyonları dolayısıyla çok önemli maddelerdir. Bu maddeler bal içinde iz miktarda olmalarına karşılık, yaşamsal fonksiyonları bakımından büyük önem taşımaktadır.

Bal, başta B vitaminleri, C vitamini gibi bir çok vitamini içerdiği için önemli bir vitamin kaynağıdır. Yapılan araştırmalar sonucunda balda Tiamin (B₁), Riboflavin (B₂), Askorbikasit (C), Piridoksin (B₆), Pantotenikasit (B₅) ve Nikotinikasit (B₃) vitaminleri bulunmuştur. Bu vitaminlerin kaynağı bitkilerden alınan nektardır. Baldaki vitamin miktarı ise nektar ve polen kaynaklarına bağlı olarak değişir (Kemancı, 1999).

1.1.1.8. Bitki fenoller, fitonsitler

Nektarda bulunan bitki fenoller ve fitonsitleri bala geçmekte ve balın bakterisit özelliğine katkıda bulunmaktadır. Bunlar, balda bulunan hidrojen peroksitle beraber balın farmakolojik özelliklerini belirleyici rol oynamaktadırlar.

1.1.1.9. Diğer maddeler

Yukarıda belirtilen maddelere ek olarak, balda ısı etkisi sonucunda hidroksimetilfurfural (HMF) oluşmaktadır (Ötleş, 1995). Ayrıca balda bazı toksik maddeler, lipidler, karboniller, esterler, andromedotoksin alkaloidi, glikozidler ve biyolojik aktivite gösteren pestisitler, mikroorganizmalar, maya sporları, infeksiyon hastalıkları etkenleri de bulunmaktadır.

1.1.2. Balın Fiziksel Özellikleri

Bal, mikroorganizmaların neden olduğu bozunmalara karşı gösterilen direnci artıran yüksek ozmotik basınca sahiptir (Ferrerres, 1993).

1.1.2.1. Kül

Baldaki kül kapsadığı mineral maddelerden yani fosfor, demir, potasyum, magnezyum, mangan, sodyum, klor, kükürt, iyot ve diğerlerinden oluşmaktadır (Eniştegil, 1977). Külün yapısında yüksek düzeyde mineral madde bulunması nedeni ile çam ballarının kül düzeyinin yüksek olmasına bağlı olarak yoğun mineral madde içerdiği belirtilmiştir (Crane, 1975; Eniştegil, 1977). Ayrıca baldaki kül, balın rengi ve içeriğindeki aminoasit/şeker oranı ile de yakından ilgilidir (Thawley, 1969). Balın renginin koyuluğu ile kül miktarı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Ayrıca koyu renkli ballarda aminoasitler ve şekerler arasında yoğun bir etkileşim olduğu öne sürülmektedir.

1.1.2.2. Nem çekme

Bal, havadan nem alma özelliğine sahiptir. Balın havadan nem alması onun özel yapısına, şeker içeriğine ve içerisindeki su miktarına bağlıdır. Havada %58 nem olduğu zaman balda su miktarı %17.4 civarında olmaktadır. Havanın nemi %58'in altında olursa bal içeriğindeki su miktarından biraz kaybeder, fazla olursa havadan nem çeker ve böylece içerisindeki su miktarı yükselmiş olur. Balın nem miktarına; bitki kaynağı, sıcaklık, yağış, sırlama durumu, süzme ve pazarlama sırasındaki işlemler, balın olgunlaşma derecesi, depolanan odanın nemi etki etmektedir (Anonim, 1988). Dünya standartlarına göre, olgunlaşmış bir balda nem oranının %20'yi geçmemesi gerekmektedir (Anonim, 1980). Çünkü su, balın özelliğinin bozulmaması, kristallenmesi gibi faktörler açısından oldukça önemlidir.

İçerisinde su miktarı yüksek olan ballar daha çabuk fermantasyona uğramakta yani ekşime göstererek bozulmaktadır (Anklam, 1998).

1.1.2.3. Viskozite

Viskozite akıcılığa karşı koyma özelliğini ifade eder. Bal, vizkozitesi yüksek olması sebebi ile 32-40 °C de saklanması gerekir. Bu şekilde saklanan ballar ekstraksiyonda, tekrar biçim almada ve filtrelemede kolaylık sağlar (Anonim, 1988).

1.1.2.4. Özgül ağırlığı

Balın özgül ağırlığı içerisindeki su miktarı ve sıcaklığa göre değişir. 20 °C 'de balın özgül ağırlığı 1.4225 g/mL bulunmuştur (Anonim, 1988).

1.1.2.5. Kırılma sayısı

Kırılma sayısı baldaki nem miktarını tayin etmekte kullanılır. Kırılma sayısı refraktometre ile ölçülür. Ölçüm sırasında sıcaklık önemli rol oynadığından bu işlem de 20 °C de yapılır. Balın bu özelliğinden faydalanılarak pratikte el refraktometreleri kullanarak bal içerisindeki su miktarı tayin edilmektedir (Anonim, 1988).

1.1.2.6. Renk

Balın bir optik özelliği olan renk çok değişiklik gösterir. Balın rengi su beyazından koyu kahve rengine kadar değişebilir (Anonim, 1990). Bu renk balın yapısını oluşturan elemanların farklı dalga boyundaki ışıkları farklı şekilde absorbe (emme) etmelerine, balözünün toplandığı çiçeklere ve toplandığı bölgeye bağlı olarak renksizden koyu kırmızıya kadar sarı, kehribar, kahverengi, yeşilimsi ve kırmızımsı renklere olmaktadır. Bala renk veren maddeler klorofil, karotin, ksantofil ve bileşimi bilinmeyen sarı ve yeşil rengi meydana getiren bitki pigmentleridir (Anonim, 1988).

1.1.2.7. Işığı çevirme

Balın polarize ışık döndürmesi bal çeşitlerine göre değişmektedir. İçersinde normal şekerler bulunduran ballar polarize ışığı sola, çam balları (salgı balları) ise sağa çevirmektedir. Balın bu özelliğinden faydalanılarak şeker içeriğı aydınlatılır ve salgı balı olup olmadığı tespit edilir (Anonim, 1988).

1.1.3. Balın Farmakolojik Özellikleri

Son zamanlarda ballar üzerine yapılan çalışmalarda balın sadece tatlı bir besin maddesi olmadığı aynı zamanda da insan sağlığına yararlı yaklaşık 181 madde ihtiva ettiği rapor edilmiştir (Sarıkürkcü vd, 2003).

İnsan sağlığı bakımından da önem taşıyan bal, çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Schmidt, 1997). Balın mide ve bağırsak üzerine olan etkisi bugün birçok kişi tarafından kabul edilmektedir (Haffeejee ve Moosa, 1985; Ali 1995, Ladas, 1995, Sarıkürkcü vd, 2003). Bal, kronik sindirim sistemi hastalıklarından özellikle peptik ülser ve hazımsızlığa karşı etkili bir tedavi amacı ile kullanılmaktadır (Molan, 1997; Schmidt, 1997; Al Somia vd, 1994).

Bal, yara ve yanıkların tedavisinde de kullanılmaktadır (Efem, 1988; Subrahmanyam, 1991; Postmes vd, 1997; Tossoun, 1997). Yara ve yanıkların tedavisinde kullanılan krem ve antibiyotikler, yara izi ve yara kabuğı gibi olumsuz etkilere sebep olmakta, bal kullanılması ile bu olumsuz etkiler engellenmekte ve iyileşme daha kısa bir süre içerisinde gerçekleşmektedir (Schmidt, 1997). Ndaysoba ve arkadaşları (1992), balların yara tedavisindeki etkilerini incelemişlerdir. Balın, enfekte yanıklara ve yaralara uygulanması oldukça olumlu sonuçlar vermiştir. Kolay bulunması ve ucuz olması nedeni ile antiseptik ürünler listesine ilave edilebileceğini kanıtlamışlardır.

Bal, antibakteriyel özelliğı ile ağız, boğaz ve bronş enfeksiyonlarına karşı kullanılmaktadır (Ladas, 1995; Ali, 1991; Krell, 1996; Rosenblat vd, 1997). Bunların yanında bal cildi besleyici ve nemlendirici krem olarak çeşitli ülser, yara ve yanıklara karşı ilaç olarak kullanılmaktadır (Hutton, 1996; Armon, 1980; Dumronglert, 1983). Balın gözde, katarakt hastalığına, çeşitli kornea rahatsızlıklarına karşı, direkt gözün içine uygulanarak kullanıldığı bildirilmektedir (Krell, 1996).

Bal, yüksek şeker içeriğine sahiptir fakat balın şeker hastaları için şekerli bir üründen daha iyi olduğu bildirilmiştir (Katsilambros vd, 1988). Eşit kaloriye sahip diğer gıdalarla bal karşılaştırıldığında balın daha az insülin içerdiği ancak tüketildikten kısa bir süre sonra kandaki şeker oranının aynı kaldığı veya biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bal ve aynı miktarda sakkaroz tüketimi karşılaştırıldığında kan şeker oranının bal tüketimi ile daha düşük olduğu belirlenmiştir (Shambough vd, 1990).

Balın, böbrek fonksiyonlarını düzenleyici, uykusuzluğu giderici, ateş düşürücü etkileri bulunmakta, kalp, dolaşım sistemi hastalıkları, karaciğer rahatsızlıklarına karşı kullanılmaktadır. Nekahet durumundaki hastalara %20-40 ballı su solüsyonu enjekte edildikten sonra genel durumun iyileştiği bildirilmektedir (Krell, 1996).

Balın özelliklerinden biri de antibiyotik özelliğidir. Balın antibakteriyel özelliği ile ilgili çoğu araştırma bal içerisindeki glukoz oksidaz aktivitesi üzerinedir (Cocker, 1951; White, 1963). Buna ilaveten, farklı tip ballardan bir çok doğal bileşik aydınlatılmıştır ve bu bileşikler antibakteriyel aktiviteye sahip flavonoidleri içermektedir (Russel, 1983; Bogdanov, 1986). Doğal antioksidantlar özellikle de flavonoidler; anti allerjik, antitrombotik gibi oldukça geniş bir biyolojik etkiye sahiptirler (Cook, 1996).

Balın, son yıllarda travmatolojik hastalıklara karşı tedavide de kullanıldığı bildirilmektedir (Feraboli, 1997).

1.1.4. Balın Ağır Metal, Eser Element ve Mineral Madde İçeriği

Yerkürede bulunan 90 elementten 60 tanesi insan ve hayvan vücudunda bulunmaktadır. Fizyolojik faaliyetlerin devamı için gerekli olan makro elementler kalsiyum(Ca), magnezyum (Mg), potasyum (K), sodyum (Na); eser elementler ise demir (Fe), iyot (I), bakır (Cu), çinko (Zn), mangan (Mn), kobalt (Co), molibden (Mo), selenyum (Se), krom (Cr) ve kalay (Sn) dır (Underwood, 1971). Bunların yanında nikel (Ni), flor (F), brom (Br), arsenik (As), vanadyum (Vd), kadmiyum (Cd), baryum (Ba) ve stronsiyum (Sr) gibi elementlerin organizmadaki fonksiyonları ise tam olarak bilinmemektedir. Arsenik (As), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), civa (Hg) gibi elementler de toksik olarak bilinmekte, vücutta birikim yaparak

zehirlenmelere yol açmaktadırlar. Bu elementlere toksik metal veya ağır metal adı verilmektedir (Forstner ve Wittmann, 1981).

Çinko (Zn), bakır (Cu), demir (Fe) gibi belirli miktarların altında toksik olmayan ve vücut için gerekli olan bazı elementler ise fazla miktarda veya uzun süreli alındıklarında toksik etki göstermektedirler. Ayrıca ikinci gruptaki bu elementler yetersiz yada eksik miktarda alınmaları halinde de vücutta birtakım hastalıklara neden olmaktadır. Bu nedenle toksik veya toksik olmayan elementlerin sınıflandırılması kesin olarak yapılamamaktadır (Günbey-Şerifoğlu, 1993).

Gıda maddelerinde doğal halde bulunan toksik elementler genellikle insan sağlığına zararlı olacak düzeyde değildir. Söz konusu bu elementlerle zehirlenme olayları, doğal miktarlarının bulaşma yoluyla yükselmesinden ileri gelmektedir. Kimyasal bulaşmalar doğal, çevresel ve teknolojik kaynaklı olabilmektedir. (Çolakoğlu vd, 1986)

Baldaki ağır metal konsantrasyonunun değişiminde kirletici kaynakların, bitki türünün, arıların, nektar toplama zamanı ve sıklığının, su kaynaklarının, mevsimlerin, yağmurların, çiçeklerin atmosferdeki partikülleri hapsedmelerinin önemli etkileri bulunmaktadır (Jones, 1987).

Balda en fazla bulunan mineral maddeler sırasıyla; potasyum (K), kalsiyum oksit (CaO), kükürt (S), klor (Cl), kalsiyum (Ca), fosfor (P), magnezyum (Mg) ve silisyum oksittir (Anonim, 1988). Ayrıca canlılar için büyük önem taşıyan eser elementlerden bakır (Cu), iyot (I), demir (Fe), çinko (Zn), kobalt (Co) da balda az miktarda bulunmaktadır.

Bunu yanı sıra balda eser halde; krom (Cr), lityum (Li), nikel (Ni), kurşun (Pb), kalay (Sn), çinko (Zn), osmiyum (Os), berilyum (Be), vanadyum (V), zirkonyum (Zr), gümüş (Ag), baryum (Ba), galyum (Ga), bizmut (Bi), altın (Au), germanyum (Ge) ve stronsiyum (Sr) mineralleri de bulunur. Mineral maddelerin baldaki düzeyi çok düşük düzeyde olmasına rağmen, yaşamsal önemleri büyüktür (Bowen, 1966; Sevgican, 1977). Ayrıca mineral maddeler, bal aromasının oluşmasını da etkilemektedirler (Günbey-Şerifoğlu, 1993).

Gıda-Tarım Örgütü (FOA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bünyesindeki gıda kodeks komisyonu günümüz teknolojisini göz önünde bulundurarak çeşitli gıdalarda en fazla bulunabilecek toksik metal miktarını belirlemişlerdir. Geçici olan bu karar

ile kişilerin bünyesine kabul edebileceği maksimum dozdaki toksik metal miktarı da saptanmıştır (Anonim, 1989).

Son yıllarda, Birleşik Gıda Kodeksinin kararlarına uygun olarak Türk Standartları Enstitüsü tarafından bazı gıdalar için bazı toksik metal miktarı belirlenmiştir. Fakat TSE' nin bal standardında ağır metallere ilgili bir veri yoktur. (Günbey-Şerifoğlu, 1993).

Tablo 1.1.3 FAO-WHO Birleşik Gıda Kodeksi'nin önerdiği ağır metal miktarları

| Ağır metal | Gıdalarda bulunabilecek maksimum miktar | Vücut ağırlığı (v.a) başına alınabilecek maksimum miktar |
|-----------------------|---|--|
| Kalay | 150-250 mg/kg | 20 mg/kg v.a (günlük) |
| Arsenik | 0,1-2,0 mg/kg | 0,002 mg/kg v.a (günlük) |
| Civa | Kodeks tarafından henüz belirlenmemiş | Toplam Hg 0,005 mg/kg v.a Metil Hg 0,0033 mg/kg v.a (haftalık) |
| Kadmiyum | Kodeks tarafından henüz belirlenmemiş | 0,0067-0,0083 mg/kg v.a (haftalık) |
| Kurşun | 0,1-2,0 mg/kg | 0,005 mg/kg v.a (haftalık) |
| Bakır | 0,1-5,0* mg/kg | 0,005-0,5 mg/kg v.a (günlük) |
| Demir | 1,5-15* mg/kg | 0,8 mg/kg v.a (günlük) |
| Çinko | 5 mg/kg* | 0,3-1,0 mg/kg v.a (günlük) |
| *Fe,Cu,Zn nun toplamı | 20 mg/kg | v.a= vücut ağırlığı |

1.1.4.1. Kurşun (Pb)

Kurşun doğada serüsit ($PbCO_3$), anglesit ($PbSO_4$), bournonit ($Pb_5Sb_4S_{11}$) ve galenit (PbS) mineralleri halinde bulunur (Sarıkahya vd, 1986). Kurşun çok eski çağlarda gerek süs eşyası gerekse tabak çanak yapımında kullanılmaktaydı. Ayrıca

Romalılar devrinde su kemeri sistemlerinin kurşun kaplanması ve Orta Avrupa da imparatorluk yasağına rağmen şarabın kurşun tuzları ile tatlandırılması sonucu kurşun asırlar boyunca çeşitli hastalıklara neden olmuştur (Aydemir, 1983).

Kurşun düşük erime noktasına sahip olması ve dayanıklılığı nedeni ile günümüz endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kurşun akü yapımında, benzin katkı maddesi olarak, lehim yapımında, cephanelerde, kablo yapımında, boya sanayinde ve su borusu yapımında kullanılmaktadır (Varma ve Doty, 1979).

Kurşun hava, su ve toprak aracılığıyla bitki ve hayvanlara, dolayısıyla da insanlara geçmektedir (Anonim, 1989). Havadaki kurşun genellikle bitkilerin yapraklarına ve çiçeklerine, topraktaki kurşun ise bitki gövde ve meyvelerine geçmektedir.

Kurşun normalde insanlar için toksik etki yaratmakta, ancak bu etkinin derecesi kurşunun organizmadaki dağılımı ve yarılanma ömrü ile değişim göstermektedir (Varma ve Doty, 1979). Kurşun en fazla kemik ve saçlarda, daha az olmakla birlikte aortta, karaciğer ve böbreklerde çok daha az miktarda da kalp ve beyin gibi çeşitli organlarda birikim yapmaktadır (Günbey-Şerifoğlu, 1993).

Yapılan çalışmalarda çocukların bünyelerinde kurşun bulunmasının, düşük zihinsel gelişmeye ve davranış bozukluklarına sebep olduğu belirtilmektedir (Smith, 1976; Bryce-Smith, 1980).

1.1.4.2. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, gıdalarda inorganik tuzlar halinde bulunan 2B grubu zehirli bir elementtir. Kadmiyum bileşikleri sentetik polimerlerin, boyar maddelerin bünyesinde bulunmaktadır. Kadmiyum cevherlerin temizlenmesi ve saflaştırması sırasındaki işlemlerle atmosfere bırakılır, hızla oksitlenerek kadmiyum oksit haline dönüşür ve serpinti yoluyla yeryüzüne döner. Madenlerin çıkarılması esnasında, termik santrallerde, elektroliz endüstrilerinde yüksek miktarda kadmiyum açığa çıkmaktadır.

Kadmiyum doğada çinkonun bulunabileceği her yerde %1'i geçmeyen oranda bulunur ve doğada bilinen herhangi bir biyolojik fonksiyonu da bulunmamaktadır. Kadmiyumun insanlardaki yarı ömrü 16-33 yıl olarak belirlenmiş ve esas birikim yerlerinin böbrekler ve karaciğer olduğu belirtilmiştir (Stoewsand vd, 1987).

Uzun bir yarılanma ömrüne sahip olan bu metal zamanla vücutta birikim yapmakta ve miktarının artması ile de toksik etki göstermeye başlamaktadır. Kadmiyumun kanserojen bir madde olduğuna dair birçok bulgu mevcuttur (Vercruyse, 1984).

1.1.4.3. Demir (Fe)

Demir elementi günümüzde hemen her yerde karşılaştığımız geniş kullanım alanına sahip bir elementtir. Doğada bulunan başlıca demir mineralleri, hematit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4), limonit veya geolit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve siderit (FeCO_3) dir (Sarıkahya vd, 1986). Demir canlı organizmalar için yaşamsal öneme sahip bir elementtir. Demir eksikliği veya fazlalığı vücutta çeşitli olumsuz etkiler yaratmaktadır. Vücutta demir eksikliğinden kaynaklanan en önemli hastalık anemi (kansızlık) dır. Demir yetersizliği bulunan insanlarda, yorgunluk, bitkinlik ve isteksizlik, dilde çatlama, tırnakların büyümesinde aksaklıklar görülmekte, fazlalığında ise karaciğer bozukluklarına rastlanmaktadır.

Balda bulunan demir miktarı mevsime, nektar kaynağının yetiştiği toprağın yapısına, arının nektar toplama bölgelerine göre farklılıklar göstermektedir (Crane, 1975). Kleinschmidt ve arkadaşları (1997) baldaki demir konsantrasyonunun depolama yöntemlerinden çok fazla etkilenmediğini ancak yinede metal kaplarda saklanan ballarda, çelikte saklanana göre daha fazla demir içeriği bulunduğunu belirtmişlerdir.

1.1.4.4. Bakır (Cu)

Doğada geniş bir yayılım gösteren elementlerden biri olan bakırın başlıca mineralleri; doğal bakır (Cu), küprit (Cu_2O), kalkoprit (CuFeS_2), kalkosin (Cu_2S), kovellin (CuS) ve bornit (Cu_3FeS_3), malahit [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_3$], azürit [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$] ve tetrahedrit ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$) tir (Sarıkahya vd 1986).

Fizyolojik faaliyetlerin sürekliliği için gerekli elementlerden biri olan bakır proteinlerin işlevinde görev almaktadır. Kanla emilmekte, vücutta kimyasal katalizör görevi yapmaktadır.

Bakır, demir metabolizması ile ilişkili olduğundan, demir eksikliğinde görülen anemi sorunu bakır eksikliğinde de görülmektedir (Smith, 1976). Organizmada bakır fazlalığında da toksik etki ile karşılaşmakta, özellikle karaciğer, böbrek ve beyinde birtakım bozukluklar oluşmaktadır (Vercruyse, 1984).

Baldaki bakır miktarı da diğer elementlere benzer şekilde, çevresel etmenlere, arıların beslenmesine ve mevsime de bağlıdır.

1.1.4.5. Nikel (Ni)

Nikel tabiatta nadiren elementel halde bulunur. Litosferin % 0.01'den fazlasını oluşturur. Nikel tuzları metal kaplama işlerinde kullanılır. Yüzey ve yeraltı sularına, kaplama banyolarından yapılan deşarj sularındaki nikel miktarını artırır. Çelik parçalarının bakır alaşımli ve alüminyum alaşımli parçalarının kaplanmasında elektrolit çökelti halinde kullanılır. Nikel elektrikli ısıtıcı bobinlerin ve mıknatısların yapımında, kimya sanayinde, cerrahi ve fizik aletlerinin yapımında, paranın üretiminde atık olarak çevreye verilir (Çokadar vd, 2003).

Nikelden yapılmış eşyalar alerjiye neden olabilirler. Alg ve balıklar için toksiktir. İnsanlara ise sulu yiyeceklerden geçer ve zamanla akciğer, bağırsak, deri gibi dokularda birikebilir. Nikel rafinasyon işçileri üzerinde yapılan bir çalışmada, mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksekliği dikkate alınması gereken bir konudur (Anonim, 1985; Cebe, 1987).

1.1.4.6. Mangan (Mn)

Mangan demir ve kroma benzer gri-beyaz renkli ve kırılğan bir maddedir. Başlıca mineralleri rodokrosit ($MnCO_3$) ve rodonit ($MnSiO_3$) tir. Organizmadaki mangan miktarı çok düşüktür. Vücuttaki miktarı %0.00005 olup demir, bakır ve çinko miktarlarından çok daha azdır. Organizmada en çok kemik, karaciğer böbrek, pankreas, meme bezleri ve diğer salgı bezlerinde bulunur (Günbey-Şerifoğlu, 1993). Mangan, büyüme, kemik gelişimi ve dölllenme üzerine etki etmekte ve insanlarda genellikle mangan eksikliğine rastlanmamaktadır. Mangan en çok yeşil sebzeler, baklagil, fındık, fıstık çay ve kahvede bulunmaktadır (Sevgican, 1977).

Mangan fazlalığında kronik mangan zehirlenmesi ile karşılaşmaktadır. Demir ve çinko gibi manganda çok az absorbe edilmekte ve başlıca barsak ve safra kesesi yoluyla dışarı atılmaktadır.

Yapılan çalışmalar baldaki mangan miktarının 0.18-12 mg/kg aralığında olması gerektiğini ortaya koymaktadır (Tong vd, 1975). Balda bulunan mangan miktarına diğer etmenler gibi çevresel etmenler de etki etmektedir (Tolon, 1999).

1.1.4.7. Çinko (Zn)

Çinko doğada genellikle zinkit (ZnO), vurtzit (ZnS), villemite ($Zn_2S.SiO_4$) ve Simitserit ($ZnCO_3$) mineralleri şeklinde bulunur (Alpan, 1977). Kurşun mineralleri ile birlikte bulunan çinko minerallerinde Cu, Ag ve Cd bileşikler de yer alır.

Biyolojik eser elementler arasında özel bir öneme sahiptir. Hemen hemen tüm biyolojik sistemlerde rol alır. Büyüme ve gelişmede, yara iyileşmesinin hızlanmasında, hücre yenilenmesinde ve serbest radikal inhibitörü olarak rol oynar. Eksikliğinde gelişme geriliği, cilt problemleri, iştahsızlık, tat ve koku alma bozuklukları, bağışıklık sisteminin zayıflaması ile saç dökülmesi gibi problemler meydana gelmektedir (Dinçer, 2002). Fazla miktarda alınmasında da toksik etki meydana getirmektedir (Sevgican, 1977).

Çinko'nun baldaki konsantrasyonu üzerine çevresel etkiler önemli rol oynamaktadır (Kleinschmidt, 1977). Galvaniz kaplarda saklanan ballarda oldukça yüksek düzeyde çinko kalıntısı bulunmuştur. Ayrıca depolama süresi ve bal çeşidi de baldaki çinko düzeyi üzerine önemli etki göstermektedir.

1.1.5. Örnek Hazırlama Yöntemleri

1.1.5.1. Organik yapının parçalanması

Spektroskopik yöntemlerle örneklerin analizinde numunenin çözelti halinde olması ön koşuldur. Bu sebeptendir ki analiz edilecek olan katı örnek mutlak suretle çözelti haline getirilir. Bu amaçla örnek öncelikle parçalanır parçalamada amaç; örnek matriksini parçalayarak girişim yapan bileşikler ayırmak ve böylece analizi

yapılacak elementlerin ön deriştirilmesini yaparak örneği homojen hale getirmektedir (Florian vd, 1998). Organik bir yapı içerisindeki inorganik maddelerin analizi tüm yapının yıkımını gerektirir. İnorganik maddelerin analizinde ise tüm yapının yıkımı yerine çözünmesi yeterli olabilir (Tam ve Yao, 1999).

Gıdalar heterojen bir yapıya sahip olduklarından karışımdaki maddelerden her biri aynı miktarda eser element içermez. Bu yüzden eser elementlerin tayini için örneğin homojen olması zorunludur. Gıdaların homojenleştirilmesi, organik maddeler bozundurulularak ağır metallerin izole edilmesi ile sağlanır (Roschnik, 1973; Cowley, 1978; Anonim, 1980; Stein ve Umland, 1986). Homojen haldeki örnekte kalıntı veya askıda madde bulunmamalıdır.

Analiz edilecek element veya bileşik başka elementlerin numunede bulunmasından etkilenebilir. Elementler genellikle eser miktarda bulduklarından, incelenen elementlerde matriks etkisinin yol açabileceği girişimlerden kurtulmak için girişim yapabilecek maddelerin numune analiz edilmeden önce uzaklaştırılması ve numunenin deriştirilmesi gerekir. Bunun için gereken ayırma işlemlerine kromatografi ve ekstraksiyon verilebilir. Deriştirme yöntemleri ise; şelat oluşumu ile deriştirme, iyon değiştirme, soğuk buhar tekniği, birlikte çöktürme ve kristallendirme, yüzdürme, buharlaştırarak veya dondurarak kurutma kristallendirme, elektronik indirgeme gibi yöntemlerdir (Aydemir, 1983; Stein ve Umland, 1986).

Eser elementler, şelat oluşturabilen özel organik bileşiklere uygun pH'larda kalıcı kompleksler meydana getirip, bu komplekslerin su ile karışmayan organik çözücüler içinde ekstraksiyonu ile deriştirilebilir. Birçok ağır metalin deriştirilmesinde şelatlayıcı olarak 8-Hidroksi kinolin, difeniltiokarbazon, asetil aseton, amonyum pirrolidin ditiyokarbomat (APDC) kullanılabilir. Ekstrakte edici organik çözücü olarak ise en çok metil izobütil keton, kloroform, n-bütil asetat, 2- heptanon kullanılmaktadır (Üren vd, 1998).

Bu yöntemler arasında en yaygın olanları, aynı anda birçok elemente uygulanabilmesi açısından şelatlama ile ekstraksiyon, iyon değiştirme ve civa için uygulanabilen soğuk buhar tekniği sayılabilir (Jin vd, 1999; Günbey-Şerifoğlu, 1993).

Örneği analize hazırlamada örnek önce öğütülerek homojenleştirilir ve akabinde yakma veya parçalama metotları uygulanır. Hangi tekniğin kullanılacağına dair

alınacak karar numune konsantrasyonuna ve numunenin yapısına bağlıdır. Bunun için iki temel teknik kullanılır. Bunlar kuru yakma tekniği ve yaş yakma tekniğidir. Kuru yakma tekniği gibi buharlaşma ile kayıpların olduğu teknikler genellikle uçucu olmayan elementler için uygundur ve bu gibi elementler oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Düşük sıcaklıkta yakma ve kapalı ortamda yaş yakma tekniği (mikrodalga numune parçalama cihazı) gibi teknikler ise daha uçucu elementler için uygulanmaktadır (Esen, 2001).

1.1.5.1.1. Kuru yakma tekniği

Bu yöntemde prensip olarak öncelikle örnekte bulunan su buharlaştırılır, sonra örnek kül edilir (400°C-700°C). Külleme tamamlanınca kül seyreltik bir asit ile çözündürülür. Kül etme işlemi normal basınçta sıcak fırınlarda hava ile yapıldığı gibi, yüksek basınçta bombalarda oksijen ile de yapılmaktadır (Günbey-Şerifoğlu, 1993). Kül analizlerinde örnek kayıplarının olmaması için örnekler 105 °C de iki gün kurutulur ve 600 °C de yakılır. Kül haline getirilen örnek HNO₃+HCl karışımında çözülerek analize hazır hale getirilir (Yılmaz, 1994). Yanma sonucunda beyaz bir kül elde etmek için örnek maddeye bazen Mg(NO₃)₂ veya H₂SO₄-HNO₃ gibi kimyasal maddeler ilave edilmektedir (Ayan, 1995).

Kül etme işlemi genellikle 450 °C de yapılmasına karşın organik maddelerin yanma ısısı nedeni ile örnekteki sıcaklık belli bir yükseltgenme basamağında fırının sıcaklığını geçebilir. Bu nedenle örneğin ilk küllenmesi önemlidir. Külleme esnasında kontrolsüz alevlenmeden sakınılmalıdır yoksa taşma yüzünden numunede kayıplar meydana gelebilir. Buharlaşma ve taşma ile meydana gelebilecek element kayıpları fırının sıcaklığını kademeli olarak arttırarak yada başlangıçta örneğe bir miktar sülfürik asit, magnezyum nitrat, magnezyum asetat katılması ile önlenebilir (Cowley, 1978; Anonim, 1980). Kuru külleme uzun zaman gerektirdiğinden fazla miktar örnek ile çalışılamamaktadır. Kuru küllemede elde edilen kül tekrar çözündürülürken zorluk çıkabilmekte, kullanılan malzemelerin kirlenmesi ve aşınması da ayrı bir sorun yaratmaktadır (Günbey-Şerifoğlu, 1993)

Bu teknikte kullanılan numune parçalama kapları silika, porselen, payreks, cam ve platin içermektedir. Örnek hazırlama kapları üzerine yapılan bir çalışmada tercih

sırası; teflon, plastik, polietilen, kuartz, platin, cam olarak verilmiştir (Örgen 1981; Prichard vd, 1996). Numune parçalama cihazının şekli ve büyüklüğü de önemlidir, numune parçalama kabının ağzının açık olması ve yüksekliğinin numune miktarına göre daha fazla olması tavsiye edilir.

Besleyici özellikte olan elementler yani nutrientler (Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, P, Mn) diğer eser elementlere göre yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu ve uçucu özellikleri olmadığından bu yöntemle analiz edilebilir. Fakat bu yöntem diğer eser elementler ve ultra eser elementler için uygun değildir. Kül etme yönteminin en önemli dezavantajı, kül etme sırasında uçucu elementlerin uzaklaşma tehlikesidir. Hg, Pb, Cd, As gibi elementler yüksek sıcaklıkta buharlaşabilmektedirler. Hatta B, Cr, Cu, Ni, P, V, Zn gibi elementlerde metalik halde, klorürleri halinde veya organometalik bileşikleri halinde buharlaşabilmektedirler. Örnekler 450 °C de yakılması ile kurşun, kadmiyum gibi eser elementler dahil birçok elementin kaybı minimuma inmektedir. Ancak Hg, As, Se gibi elementlerin kaybı yine söz konusu olmaktadır (Prichard vd, 1996).

Kuru yakma tekniğinin kullanımı kolaydır, az düzeyde denetim gerektirir ve kirlilik riski azdır. Ancak alıkoyma (tutma) yüzünden kayıpların olması, bazı yapıların tam yanmaması, petrol ve yağların ön muamele gerektirmesi, uçucu maddelerin kaybı gibi problemlerle de karşılaşılmaktadır.

1.1.5.1.2. Yaş yakma tekniği

Organik yapıları örnekler, çözeltiye alınmasında kullanılan bir başka yöntemde yaş yakma veya asitle çözünürleştirilme olarak tanımlanan yöntemdir. Asitte çözme tek bir asitle gerçekleştirilebileceği gibi birden fazla derişik asidin karışımı ile de gerçekleştirilebilir. Mesela Stoeppler ve Brandt (1972), killerin dokularında Hg, Pb, Cd, Cu ve Ni’li AAS tekniği ile tayin edebilmek için numuneyi basınç altında HNO₃ ile, As tayini için ise HClO₄/H₂SO₄ karışımı ile çözmüştür. Varzu (1972), alkollü içeceklerde demir, bakır ve magnezyum’u AAS tekniği ile tayin ederken numuneyi önce kuruluğa kadar buharlaştırmış, daha sonra 9/1 oranında karıştırdığı HNO₃-HCl (kral suyu) karışımında çözmüştür.

Asitlerle Çözünürleştirme, yükseltgen asitlerde çözünürleştirme (HNO_3 , HClO_4 , der H_2SO_4) ve yükseltgen olmayan asitlerde çözünürleştirme(HCl , HF , H_3PO_4 , HBr , sey H_2SO_4 , sey HClO_4 ,) şeklinde ayrılabilir.

Örneklerin tam çözünürleştirilmesinde asitlerin tek kullanılması genellikle iyi sonuç vermemektedir. Bu nedenle iki yada daha fazla asit karışımı kullanılması tercih edilmektedir. Ancak, tüm elementlerin analizi yerine yalnız bir veya birkaç elementin analizi gerekiyorsa, elementin ve numunenin niteliğine göre tek bir yükseltgen asit ve hatta yükseltgen olmayan asitler kullanılabilir. Çözme işlemi için kullanılan en yaygın çözücü reaktifler; Nitrik asit (HNO_3), Perklorik asit (HClO_4), Hidroflorik asit (HF), Hidroklorik asit (HCl), Sülfürik asit (H_2SO_4), Hidrojen peroksit (H_2O_2) ve kral suyudur. HClO_4 , ve HF daha az ve özel amaçlı olarak kullanılmaktadır (Dilgin, 1999).

Yapılan bir çalışmada bal örneklerindeki organik içerik, ıslak ve kuru kül etme yöntemi ile yıkıldıktan sonra analiz edilmiştir. Bunun sonucunda, kuru külleme yöntemi ile yapılan analizde bulunan sonuçlar, sulandırılmış asitle muamele edildikten sonra yapılan analizde bulunan sonuçlardan daha iyi bulunmuştur (Fodor ve Molnar, 2001).

1.1.5.1.3. Çözünürleştirme İçin Kullanılan Reaktifler

1.1.5.1.3.1. Hidroklorik asit (HCl)

Yükseltgeyici özelliğe sahip değildir. Hatta Mn (IV), Ce (IV), Te (IV), Mn (VII), elementlerini indirgeme özelliğine sahiptir. Metal oksitleri için iyi bir çözücüdür. Ayrıca hidrojenden daha kolay yükseltgenen metalleri de çözebilmektedir. HCl ile reaksiyonları sonucunda birçok elementin uçucu klorürleri oluşmaktadır. Bunu engellemek için H_2SO_4 eklenmektedir. Çünkü H_2SO_4 uçucu olmayan tuzları oluşturmaktadır.

1.1.5.1.3.2. Nitrik asit (HNO_3)

Tek başına kullanılabilen tek asittir. Oda sıcaklığında bile aktiftir ve organik maddeleri parçalayabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı HNO_3 'in tek başına çözücü reaktifi olarak kullanıldığı mikrodalga parçalama prosedürleri bulunmaktadır. Sıcak, derişik nitrik asit Al ve Cr dışında bütün metalleri çözebilmektedir. Al ve Cr oksit tabakası oluşturup yüzeyi koruduğundan nitrik asitte çözünmemektedir.

1.1.5.1.3.3. Perklorik asit (HClO_4)

Yüksek oksidasyon gücüne sahip temiz bir çözücü reaktiftir. Buna rağmen güvenlik sebebi ile diğer asit veya çözücülerle birlikte kullanılması gerekmektedir. Çünkü mikrodalga ısınma sürecinde perklorik asidin reaksiyonu nedeni ile kapalı hücreler içerisinde tahmin edilmesi zor basınç değişimleri geçekleşmektedir. Perklorik asit kullanıldığında mikrodalga gücü yavaşça arttırılmalı ve elementleri AAS veya ICP ile tayinlerinden önce HClO_4 uzaklaştırılmalıdır. Bu nedenle mikrodalga ısınma süresince bu asidin kullanılması tavsiye edilmektedir.

1.1.5.1.3.4. Hidroflorik asit (HF)

Zayıf, yükseltgenme özelliği düşük olan bir asittir. Si, Ge, Sn, Ti, Zr ve As ile uçucu bileşenler oluşturmaktadır. Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Pb ve Cr(III) florürleri çözünmemektedir. Silikatları ve SiO_2 yi çözebilen tek asittir. Fakat HF oldukça tehlikelidir. Cilde temas ettiğinde önemli yaralar yapmaktadır. Ayrıca analizin yapıldığı cihaza zarar verip, sonuçları etkilemektedir. Bu yüzden çözündürme sürecinden sonra uzaklaştırılmalıdır.

1.1.5.1.3.5. Sülfirik asit (H_2SO_4)

Birçok madde, çözücü olarak etkinliği, yüksek kaynama noktasından gelen (yaklaşık $340\text{ }^\circ\text{C}$), sıcak, derişik H_2SO_4 ' de parçalanmakta ve çözünmektedir. Organik bileşiklerin çoğu bu sıcaklıkta suyunu kaybetmekte, yükseltgenmekte ve

böylece yaş kül etme işlemi ile karbondioksit ve su olarak numuneden uzaklaşmaktadır. Metalleri çoğu ve birçok alaşım sıcak H_2SO_4 den faydalanarak çözülmektedir.

1.1.5.1.3.6. Hidrojen peroksit (H_2O_2)

Çözücü reaktif olarak kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta bile oldukça aktif oksijen ürettiği için HNO_3 ile kullanıldığında daha etkili olmaktadır. H_2O_2 'nin bozunması sonucu oldukça basit ürünler oluşmakta ve bunlar ilerde yapılacak ölçümleri etkilememektedir.

1.1.5.1.3.7. Kral suyu (HCl/HNO_3)

Derişik HCl ve HNO_3 ün hacimce 3:1 oranında karıştırılması ile oluşmaktadır. Kral suyunun oksidasyon ve kompleks oluşturma özelliği kendisini oluşturan asitlerden daha fazla olmaktadır. Kral suyu çok zor yapıların parçalanmasında kullanılmaktadır (Pinta, 1975).

1.1.5.1.3.8. $HClO_4/HNO_3/H_2SO_4$ ile çözümlendirme

Bu karışım organik maddelerin çözümlenmesinde oldukça etkin ise de bazı mineralleri parçalayamamaktadır. Silikatlar, alüminyum ve potasyum artık olarak kalmaktadır. Bu karışımda, en zor çözünen apatit minerali bile %95 oranında çözümlenmektedir. Kalkerli topraklarla çalışırken, $CaSO_4$ 'ün çökme olasılığı nedeni ile az miktarda örneğin alınması önerilmektedir.

1.1.6. Çalışmada Kullanılan Spektroskopik Yöntemler

1.1.6.1. Atomik Spektroskopi

Atom ve iyonların absorpladığı ışınların dalga boyları belirlenerek atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) geliştirilmiştir. Her atomun absorpladığı

karakteristik ışınların dalga boyu farkına dayanarak AAS ile kimyasal analiz yapılmaktadır (Sarıkaya, 2003).

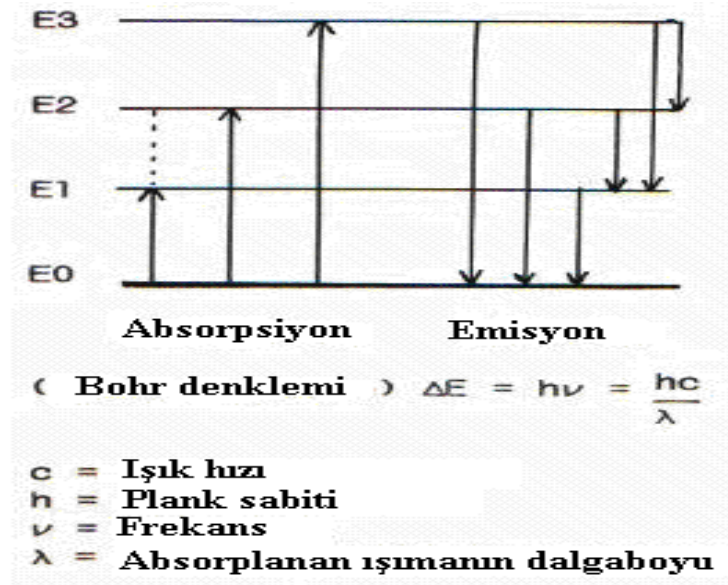
Atomik spektroskopi 70 kadar elementin kalitatif ve kantitatif tayininde kullanılmaktadır. Atomik metotların tipik duyarlılığı milyonda bir ile milyarda bir arasında değişmektedir. Bu metotların diğer üstün yönleri arasında hız, kullanılışlılık ve az bulunan yüksek seçicilik gelmektedir (Dündar, 1999).

Atomik türlerin spektroskopik tayini, ancak tek atomların (veya bazen Fe^+ , Mn^+ , Al^+ gibi element iyonlarının) birbirlerinden iyice ayrılmış bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısı ile tüm atomik spektroskopi işlemleri için ilk basamak atomlaştırmadır. Bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılmakta ve parçalanmaktadır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliğine bağlıdır. Dolayısı ile atomlaştırma atomik spektroskopide en önemli aşamayı oluşturmaktadır (Skoog, 2001).

Atomik absorpsiyon ölçümlerinin çoğu ultraviyole/görünür bölgede çalışan granit monokromatörleri içeren cihazlarla yapılmaktadır. Bu cihazlarda oyuk katot lambasından gelen ışınım biçilerek iki ışına ayrılmaktadır. Birisi alevden diğeri ise alevin arkasından geçirilmektedir. Bir yarı gümüşlü ayna, bu iki ışını aynı yönde birleştirmekte ve bu yöndeki iki ışın da farklı fazlardaki zaman süreçlerinde monokromatöre ve dedektöre ulaşmaktadır. Sinyal işleyici, ışın kaynağından gelen biçilmiş ve alternatif akım biçimindeki sinyali, alevde üretilen doğru akım sinyalinden ayırmaktadır. Referans ve numunedeki alternatif akımlı ışın şiddetleri oranının logaritması alınıp, hesaplanması sonucu oluşan sayı, absorbans olarak sergilenmek üzere sinyal okuma birimine yollanmaktadır.

Atomik spektroskopi iki temel teknikte incelenmektedir.

1. Atomik Absorpsiyon (soğurum) Spektroskopisi (AAS)
2. Atomik Emisyon (yayınım) Spektroskopisi (AES)



Şekil 1.1.1 Bir atomun absorpsiyon ve emisyon spektrumları

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi AAS; Temel enerji düzeyinde gaz halinde bulunan atomların belli dalga boyunda gönderilen ışının enerjisini soğurması ve uyarılmış düzeye çıkmasıyla oluşan işleme denmektedir.

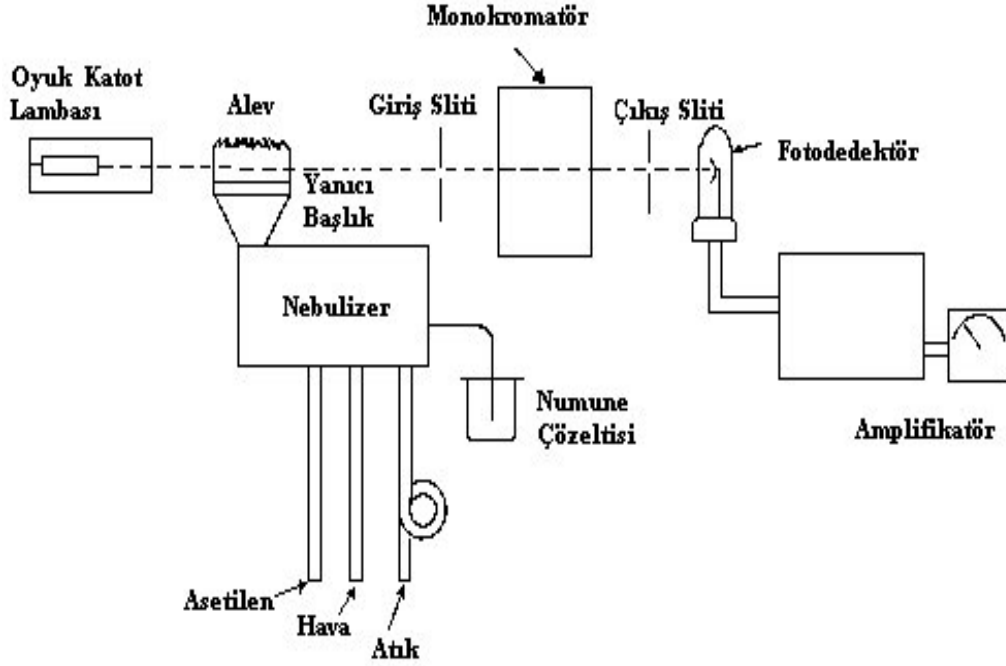
Atomik Yayınım Spektroskopisi (AES); Uyarılmış atomlar veya iyonların daha düşük enerji düzeylerine geçişte yaydıkları ultraviyole veya görünür bölge ışınının ölçülmesi işlemidir. Atomik emisyon spektroskopisi, uyarılmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre sınıflandırılmaktadır (Yıldız ve Genç, 1993)

Atomik spektroskopi çalışmalarında örnekler atomlaştırılması için kullanılan bazı metotlar tablo 1.1.4 de gösterilmektedir. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılanı alev atomlaştırması olup bu bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 1.1.4 Atomik spektroskopi metotlarının sınıflandırılması (Dündar, 1999).

| Atomlaştırma metodu | Tipik atomlaştırma sıcaklığı °C | Metodun temeli | Metodun genel adı ve kısaltması |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--|
| Alev | 1700-3150 | Absorpsiyon | Atomik absorpsiyon spektroskopisi AAS |
| Elektrotermal | 1200-3000 | Absorpsiyon Floresans | Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi Elektrotermal atomik floresans spektroskopisi |
| İndüktif çiftleşmiş argon plazma | 6000-8000 | Emisyon | İndüktif çiftleşmiş plazma spektroskopisi ICP |
| Doğru akım argon plazma | 6000-10.000 | Floresans Emisyon | İndüktif çiftleşmiş plazma floresans spektroskopisi DCP |
| Elektrik arkı | 4000-5000 | Emisyon | Ark kaynaklı emisyon spektroskopisi |
| Elektrik kıvılcımı | 40.000 | Emisyon | Kıvılcım kaynaklı emisyon spektroskopisi |

1.1.6.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi



Şekil 1.1.2 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi cihazının genel hatları

Alev atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans, ve emisyon spektroskopide kullanılmaktadır. Alev atomlaştırıcılarda bir sisleştirici borunun içinde yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışarak ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için bir seri yüzeye çarptırılmaktadır. Çarpmanın sonucunda numunenin büyük çaplı damlaları karışma odasının dibinde toplanmakta ve oradan da bir atık kabına gönderilmektedir. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılmaktadır. Laminar akışlı bekler, sakin bir alev ve uzun bir ışık yolu oluşturmaktadır. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirmektedir.

Bir alev atomlaştırıcıda atomlaşmanın olduğu bir alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışı ile taşınarak püskürtülmektedir.

İlk olarak çözücü buharlaşarak çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşmaktadır. Bu olaya çözücünün uzaklaşması denilmektedir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu bir atomik gaz oluşmaktadır. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, kanyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşmaktadır. Şüphesiz, yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde başka molekül ve atomlar da oluşmaktadır. Alevin ısı ile moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da ayrılmaktadır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşmaktadır.

Alevde yükseltgen olarak hava kullanıldığında 1700 °C–2400 °C elde edilirken kolay bozulan numuneler analiz edilmektedir. Daha refrakter numuneler için oksijen yada nitroz asit kullanılmakta ve 2500 °C-3100 °C civarında sıcaklık elde edilmektedir. Bu yöntemin avantajları arasında, kısa analiz süresine sahip olma ve elektrotermal atomlaştırıcılardakine göre daha az kimyasal girişim gözlenme sayılabilir. Dezavantajları arasında ise; analiz sırasında fazla miktarda numune çözültisine ihtiyaç duyulması ve katı örnekler doğrudan atomlaştırılmaya uygun olmaması sayılabilir. Alevli AAS ile yapılan analizlerde birtakım girişimler meydana gelmektedir.

1.1.6.1.1.1. Spektral girişimler

Oyuk katot lambalarının çizgileri çok dar olduğu için, çakışan çizgilerden oluşan girişim çok ender olmaktadır. Buna karşın, iki çizgi arasındaki dalga boyu farkı 0.01 nm dolaylarında ise, böyle bir girişim oluşabilmektedir. Örneğin, alüminyumun 308.215 nm'de ölçümüne dayalı bir tayinde 308.211 nm'de absorpsiyon yapan vanadyum girişime neden olmaktadır. Bununla birlikte böyle bir durumda alüminyum için, 309,27 nm gibi başka bir çizginin seçilmesi ile bu girişim giderilebilmektedir.

Moleküler yanma ürünlerinin geniş bantlar şeklinde ışın absorplaması veya parçacıkların ışını saçması da spektral girişim oluşturabilmektedir. Her iki olay da, geçen ışın demetinin şiddetini azaltmakta ve pozitif analitik hatalara yol açmaktadır. Bu ürünlerin kaynağı sadece kaynak yakıt/yükseltgen karışımı ise, alevde uygun bir

tanık çözelti püskürtülerek absorptans ölçümlerinde düzeltme yapılabilmektedir. Daha büyük sorunlar ise absorpsiyon veya ışın saçma olayının numune matriksinden kaynaklandığı durumlarda yaşanmaktadır. Bu tür girişimlerde, geçen ışın şiddeti (P) matriks bileşenleri tarafından azaltılırken, gelen ışın şiddeti (P⁰) etkilenmemektedir. Böylece absorptans değerlerinde ve konsantrasyonlarda artı yönde bir hata oluşmaktadır. Örneğin; toprak alkali karışımlarda baryum tayininde absorpsiyona dayalı bir girişim görülebilmektedir. Atomik absorpsiyon analizinde baryum için kullanılan dalga boyu, moleküler Ca(OH)₂ türünün neden olduğu geniş absorpsiyon bandının ortasında yer almaktadır, dolayısı ile kalsiyum, baryum tayininde girişim yapmaktadır. Bu etki, yükseltgen olarak hava yerine diazot monoksit kullanılması ile giderilebilmektedir. Oluşan daha yüksek sıcaklık, Ca(OH)₂ türünü parçalamakta ve absorpsiyon bandını yok etmektedir.

Titanyum (Ti), zirkonyum (Zr) ve tungsten (W) gibi kararlı oksitler oluşturan elementlerin derişik çözeltileri aleve püskürtüldüğünde atomlaşma ürünlerinin yol açtığı ışık saçılmasından dolayı spektral girişimler oluşabilmektedir. Anlaşıldığı kadarı ile kullanılan dalga boyundan daha büyük boyutlu metal oksit parçacıkları gelen ışını saçmaktadır. Fakat matriks ürünlerinin oluşturduğu spektral girişimlere sıkça rastlanmamakta ve bu tür girişimler yakıt/yükseltgen değeri ve sıcaklık gibi analitik parametrelerdeki değişmelerle yok edilebilmektedir. Diğer bir seçenek ise, girişime yol açtığı anlaşılan türü, numune matriksindeki konsantrasyonlardan daha yüksek konsantrasyonlarda tüm numune ve standart çözeltilere katmaktır; böylece numune matriksinin etkisi ihmal edilebilir düzeye getirilebilmektedir. Her çözeltiye katılan bu maddeye radyasyon tamponu denilmektedir (Fisher, 1998).

1.1.6.1.1.2. Kimyasal girişimler

Çalışma şartlarının uygun bir biçimde seçilmesi ile kimyasal girişimler en aza indirilebilmektedir. Kimyasal girişimlerin en yaygın türü, analit ile zor buharlaşabilen ürünler oluşturan anyonların varlığı ve böylece atomlaşma oranının azalmasıdır. Sonuç olarak düşük değerler elde edilmektedir. Buna örnek olarak, artan sülfür ve fosfat iyonu konsantrasyonu ile kalsiyum absorpsiyon değerlerindeki düşüş

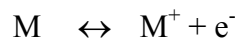
gösterilmektedir; bu iyonların ikisi de kalsiyum iyonu ile zor buharlaşan bileşikler oluşturmaktadır.

Zor buharlaşan ürünleri oluşmasından doğan girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklıkların kullanılması ile giderilmektedir. Diğer bir metotta ise, girişim yapan türlerle birleşerek analitin serbest kalmasını sağlayacak olan, katyon kullanılmaktadır. Bu katyonlara serbest bırakıcı reaktifler denmektedir. Örneğin, aşırı stronsiyum yada lantan iyonlarının katılması, kalsiyum tayininde fosfat girişimini en aza indirmektedir. Burada, stronsiyum veya lantan zor buharlaşacak bileşik oluşumunda analitin yerini alarak girişim yapan türlerle birleşmektedir.

Koruyucu reaktifler ise analit ile kararlı, fakat kolaylıkla buharlaşabilen ürünler oluşturarak girişimi engellemektedirler. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan reaktifler EDTA, 8- hidroksikinolin ve APDC (1-pirolidin-karboditioikasidin amonyum tuzu) dır. Örneğin, kalsiyum tayininde silisyum, fosfat ve sülfat girişiminin EDTA ile önlenildiği gösterilmiştir.

1.1.6.1.1.3. İyonlaşma etkileri

Havanın yükseltgen olarak kullanıldığı yakma karışımlarında, atom ve moleküllerin iyonlaşması önemsenmemektedir. Ancak, yükseltgen olarak oksijen veya diazot monoksitin kullanıldığı yüksek sıcaklıklı alevde önemli ölçüde iyonlaşma görülmekte ve aşağıda verilen dengeye göre serbest elektronlar önemli bir konsantrasyona ulaşmaktadır.



Burada M yüksüz atom veya molekülü, M^+ ise bu türün iyonunu göstermektedir. M^+ türünün spektrumu M 'in spektrumundan tamamen farklıdır; bu durum iyonlaşmada düşük sonuçlar alınmasına sebep olmaktadır. İyonlaşma olayının, serbest elektronun ürünlerden biri olduğu bir denge şeklinde görülmesi, analit atomlarının iyonlaşmasının, alevde bulunan diğer kolayca iyonlaşabilen metallerin varlığından doğrudan etkilendiği anlamına gelmektedir. Böylece, ortamda sadece M türleri değil de B türleri de bulunuyorsa ve B türleri aşağıdaki gibi iyonlaşıyorsa, B 'nin oluşturduğu elektronların etkisi ile M 'nin iyonlaşması da azalmaktadır.



Analit iyonlaşmasından doğan hatalar genellikle bir iyonlaşma bastırıcısı katılarak giderilebilmektedir; bu karışım alev yüksek konsantrasyonlarda elektron verilmesini sağlamakta, sonuçta analitin iyonlaşması bastırılmaktadır. Potasyum tuzları, bu elementin düşük iyonlaşma enerjisi nedeni ile, çoğunlukla iyonlaşma bastırıcısı olarak kullanılmaktadır (Skoog, 2001).

1.1.6.1.2. İndüktif Çiftleşmiş Plazma (ICP) Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde olduğu gibi emisyon spektroskopisinde de numuneler önce atomlaştırılır (buharlaştırılır). Ancak emisyon (ışın yayma) spektroskopisinde numuneler daha yüksek sıcaklıklarda atomlaştırılır. Bunun için de başlıca a) plazma b) ark c) spark metodları kullanılır.

Bu atomlaştırıcıların daha önceden bahsettiğimiz alev ve elektrotermal atomlaştırıcılara bazı üstün yönleri vardır. Bunlar başlıca şöyledir:

- a) Farklı element atomlarının birbirlerini karıştırma ihtimalleri azdır.
- b) Yan yana bulunan birçok elementi aynı zamanda tayin etmek mümkündür(konsantrasyonları çok düşük ve farklı olsa bile).
- c) Atomlaşmaları çok güç olan, zirkonyum, tungsten, uranyum, fosfor, bor gibi elementlerin sıcaklığa dayanıklı (refrakter) bileşikleri bile kolayca atomlaştırılır.
- d) Klor, brom, iyot, kükürt gibi metal olmayan elementlerin tayinleri mümkündür.
- e) Metotların tayin aralıkları çok geniştir.

Bunları alev atomlaştırıcılarda gerçekleştirmek mümkün olmaz. Çünkü her element için farklı alev şartları kullanılır. Birinin tayin edildiği alev bölgesinde öteki tayin edilemez (yükseltgen ve indirgen bölgeler ve alev profilleri).

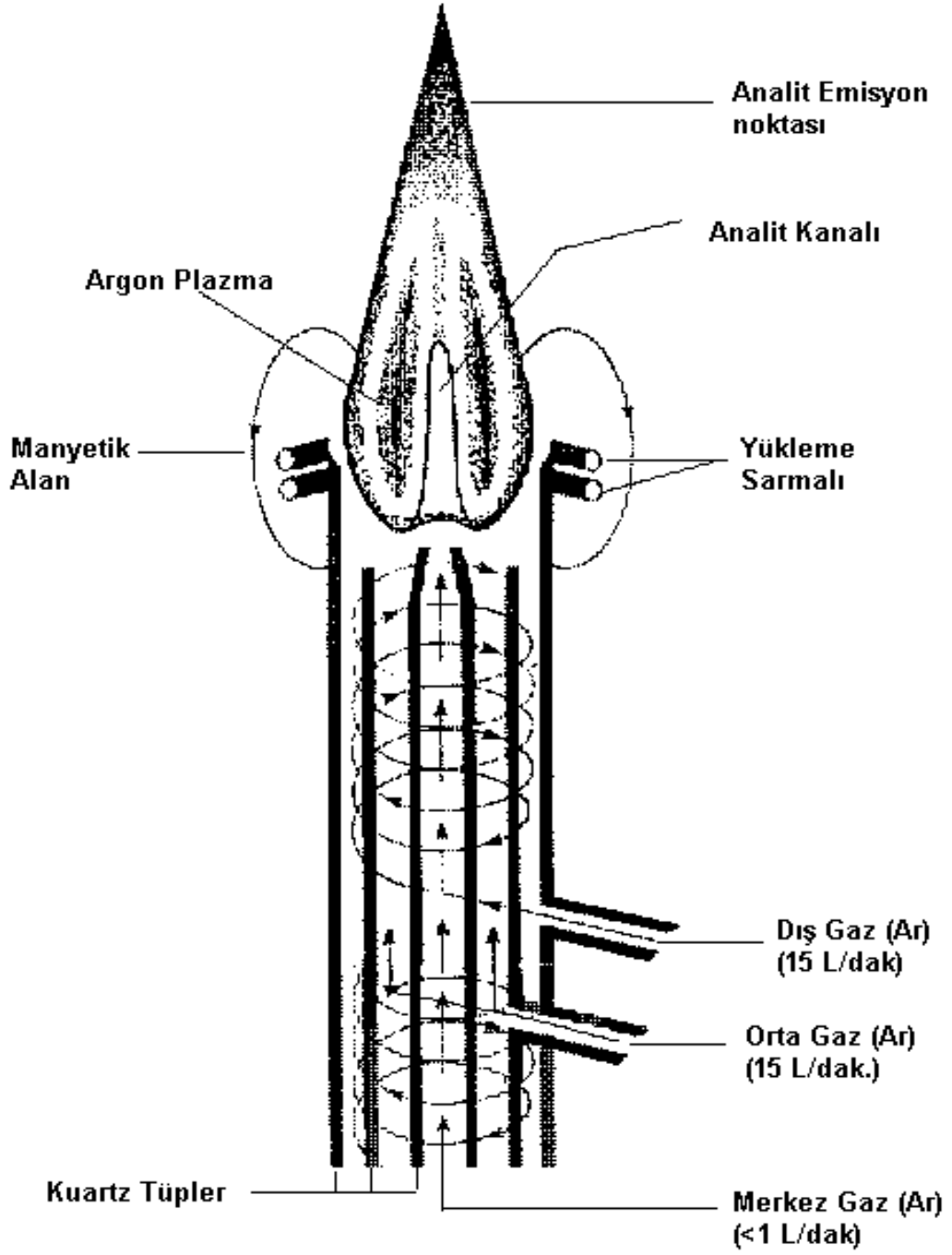
Yukarıda sayılan üstün yönlerine rağmen, plazma, ark ve spark metotlarının alev ve elektrotermal atomlaştırıcıların yerini alacağı söylenemez. Çünkü plazma, ark ve spark metodları emisyon, alev ve elektrotermal atomlaştırıcı metodlar daha çok absorpsiyon üzerine kurulmuştur. Emisyon ve absorpsiyon metodları birbirinin yerini alan değil, birbirini tamamlayan metodlardır. Üstelik atomik absorpsiyon cihazlarının basit ve ucuz olması, işletme masraflarının az olması, kesinliklerinin yüksek olması gibi üstün yönleri de vardır (Gündüz, 2001).

Teorik olarak, katyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten bir ortama plazma denir. Plazmanın dışarıya karşı yükü yaklaşık sıfırdır. Başka bir deyişle, plazmada negatif yüklerin toplamı pozitif yüklerin toplamına, yaklaşık olarak pozitif yüklerin toplamına eşittir. Plazmadaki katyonlar farklı elementlerden meydana gelebilir. Örneğin, argon plazmasında argon katyonları, elektronlar ve doğal olarak da çok daha düşük oranlarda analizi yapılan numuneden buharlaşan atomların katyonları bulunur. Plazmadaki argon katyonları büyük miktarda enerji absorplayarak (0.5 ile 5.0 kW arasında) meydana ortamın sıcaklığını uzun süre yaklaşık 10.000 K de sabit tutabilirler.

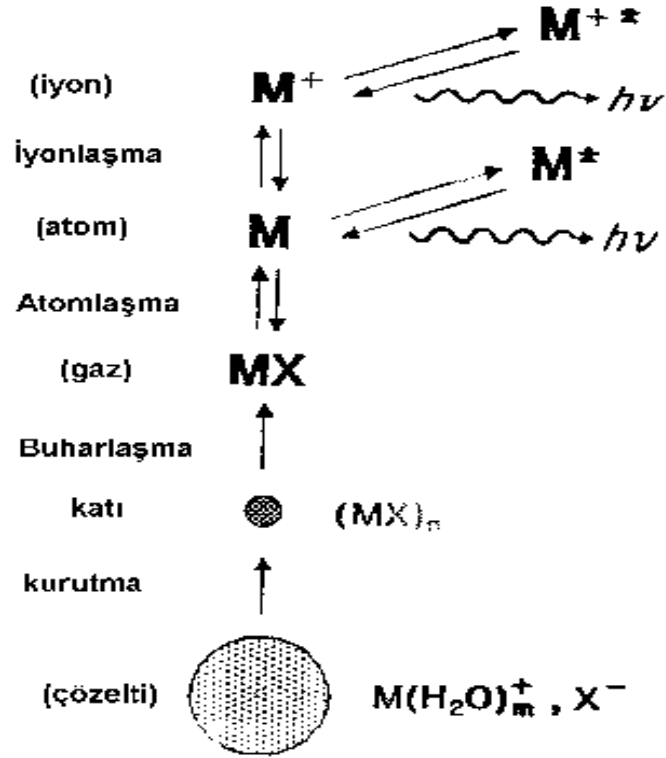
Argon plazma elde etmek için çeşitli güç kaynakları kullanılır. Bu kaynaklarda en çok kullanılanı, güçlü bir mikrodalga radyo frekansı ortamından argon gazı geçirilenidir. Buna İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma (ICP) denir. Plazma ortamında sıcaklık, öteki atomlaştırma ortamlarına göre daha üniformdur. Ayrıca atomların bu ortamda kalma süreleri daha uzundur (milisaniye mertebesinde). Bunun sonucu olarakta kendi ışınını absorplama olayları meydana gelmez.

İndüktif olarak çiftleşmiş plazma kaynağı, içi içe geçmiş üç kuvars borudan meydana gelir. Bunlar arasından dakikada 11-17 litre argon gazı geçirilir. Borulardan en genişinin çapı yaklaşık 2.5 cm dir. Bu borunun üst kısmında su ile soğutulan bir radyo indüksiyon bobini bulunur. Radyo indüksiyon jeneratörünün gücü, 27 MHz de yaklaşık 2 kW tır. Numune argon gazı ile sürüklenir. İyonlaşma bir tesla bobini sparkıyla başlatılır. Şekil 1.1.3'de plazma içinde iyon oluşumunun nasıl meydana geldiği görülmektedir. Numuneden meydana gelen iyonlar ve elektronlar bir indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alanla etkileşir.

Bunun sonucu olarak iyonlar ve elektronlar aynı yönde akmaya başlar. Ortamın bu akmaya karşı gösterdiği dirençle sıcaklık 10.000 K'e kadar yükselir (Gündüz, 2001).



Şekil 1.1.3. ICP Plazma kaynağı



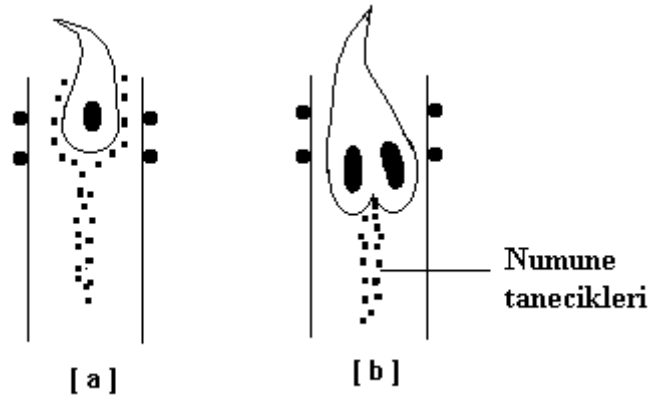
Şekil 1.1.4. Plazma içinde iyon oluşumunun şeması

1.1.6.1.2.1. ICP'yi karakterize eden özellikler

1. Yüksek sıcaklık (7000-10000 K) oluşur.
2. Yüksek elektron yoğunluğu (birkaç iyonlaşma girişi) vardır.
3. Kimyasal olarak inert bir ortamda serbest atomlar oluşur.
4. Alt seviyelerde moleküler türler yok veya çok azdır.
5. Optik olarak incedir.
6. Elektrotsuzdur.
7. Patlayıcı gaz yoktur.

İnert kimyasal ortamın anlamı, serbest atomların bağıl olarak plazma içinde uzun ömürlü olmasıdır. ICP'de yüksek elektron yoğunluğu kolayca iyonlaşabilen elementlerin ilavesiyle önemli oranda değiştirilememektedir.

ICP'nin bilinen ilk problemlerinden birisi örneğin verilmesi ile ilgilidir. Eğer plazma yaklaşık 4-5 Mhz gibi frekanslarda çalıştırılırsa göz yaşı damlası şeklinde plazma yapısı elde edilmektedir (Şekil 1.1.5a).



Şekil 1.1.5. (a) 5 Mhz ve (b) 27 Mhz'de plazma şekilleri.

(a)'da göz yaşı damlası şeklindeki plazmanın yüksek sıcaklık bölgesine numune nüfuz edememektedir.

1.1.6.1.2.2. Girişimler

Temel olarak üç girişim gözlenmektedir.

1. Kimyasal Girişimler
2. Spektral Girişimler
3. Moleküler Girişimler

1.1.6.1.2.2.1. Kimyasal girişimler

Genel olarak bu tür girişim alevli ve grafit fırınlı sistemlere göre ICP'de daha az görülür. Bunun nedeni ICP'de oksijensiz bir ortamın olmasıdır. Aynı zamanda disosiyasyonun meydana geldiği sıcak bölge ile uzun süreli temasın olması ve bu bölgenin sıcaklığının çok yüksek olmasından da kaynaklanmaktadır.

1.1.6.1.2.2.2. Spektral girişimler

ICP'de daha sık gözlenen girişim türüdür. Bu girişim türünde spektral çizgiler birbiri üstüne çakışmaktadır. Bunun nedeni yayınım (emisyon) spektrumunun bu tür hatlarla dolu olmasıdır. Bu girişim türü ICP'de en fazla gözlenen girişim türüdür. Bunun yanısıra moleküler girişimlere ICP'de pek fazla rastlanmaz (Dündar, 1999).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Baldaki Ağır Metal İçeriği Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Geçmiş yıllarda analiz yöntemlerinin gelişmesine paralel olarak eser elementler ve bunların canlı organizmaya etkileri konusunda birçok çalışma yapılmıştır (Bowen, 1966; Underwood, 1971; Prasad, 1976; Bryce-Smith, 1980; Vercruysse, 1984). Ayrıca, eser elementler grubuna dahil edebileceğimiz toksik metallerin gıdalarda doğal olarak bulunan veya çevreden bulaşan miktarları hakkında da çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Roschnik, 1973; Hopwood, 1975; Crowley, 1978; Varma ve Doty, 1979; Morse ve Lisk, 1980; Egan vd, 1985; Sevimli vd, 1992)

Dünyanın birçok yerinde baldaki ağır metal içeriğinin çevre kirliliğini belirlemede bir kriter olarak kullanılabilmesi yönünde çalışmalar vardır. Örneğin; Przybylowski ve arkadaşları (2001) yılında yaptıkları çalışma ile balın çevresel bir belirteç olarak kullanılabilmesini bildirmişlerdir. Ayrıca Favaro ve arkadaşları (1990), yaptıkları çalışma ile bu fikri desteklemektedirler. Bunun yanı sıra Leita (1996) da hem bal arısı hem de bal da yaptıkları araştırmada her ikisinin de çevresel belirteç olarak kullanılabilmesi sonucuna varmış, fakat Jones (1987) yaptığı bir araştırmada balın indikatör olarak bal arılarından daha az hassasiyet gösterdiğini rapor etmiştir.

Arı kolonilerinin çok farklı bitkisel kaynağa yayılım göstermeleri nedeni ile (Kurt ve Yamankaradeniz, 1982) son yıllarda çevresel bulaşma çalışmalarında arıların ve arı ürünlerinin indikatör olarak kullanılması yaygın olarak incelenmektedir. Bu sebeple ülkemizde ve dünyada birçok araştırmacı çevre kirliliğinin ve kimyasal bulaşmanın bir göstergesi olarak arılarda ve arı ürünlerinde eser element ve ağır metal kalıntılarını incelemişlerdir.

Jones (1987) İngiltere’de yaptığı araştırmasında balın indikatör olarak bal arılarından daha az hassasiyet gösterdiğini rapor etmiştir. Deneme çevre yolu yakınlarındaki 12 kovandan alınan ballar kullanılarak yapılmıştır. Bu araştırmada arıların derilerinde ve yiyeceklerinde toplanan ağır metal birikimini araştırmak için ölü arılar, bal ürünleri ve bazı çevresel materyallerde özellikle bal örneklerinin elde edildiği floraya ait toprak örneklerinde 9 hafta boyunca denemeler yapılmış ve

Cu, Pb, Cd analiz edilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki bal ve toprak örneklerindeki ağır metal kalıntıları arasında bir ilişki yoktur. Buna göre balda Cu; 0.035-6.510 mg/kg, Pb; <0.002-0.200 mg/kg toprakta ise Cu; 8.500-250 mg/kg, Pb; 22-570 mg/kg olarak bulunmuştur. Balda bu metaller için saptanan değerlerin geniş bir değişim aralığı göstermesine sebep olarak, farklı bitkisel kaynaklar, bölgeler ve çiçeklerin atmosferik partikülleri, tozları hapsetmesindeki farklılık gösterilmiştir. Ayrıca çevresel kirlilik izlemelerinde arılar, polenler ve balmumlarının kullanılabileceği belirtilmektedir.

Morse ve Lisk (1980) Amerika, Çin, Meksika ve El Salvador gibi ülkelerden topladıkları farklı orjinli ballarda 16 tane elementin miktarlarını araştırmışlardır. Zn ve Fe düzeyini çok yüksek bulmuşlardır. Buna göre Zn; 2.00-172 mg/kg, Fe; 5.80-183 mg/kg olarak saptanmıştır. Demir'e bağlı olarak Cr ve Ni miktarı da yüksek bulunmuştur. Demirin yüksek düzeyde çıkması, balların taşınması sırasında çelik konteynırların kullanılmasına bağlanmaktadır. Krom ve nikelin ise demir ile meydana getirdiği alaşımların kullanılmasından ileri gelebileceği belirtilmektedir.

Saptanan diğer element sonuçları ise şöyledir; Al; 4.86-10.4 mg/kg, B; 1.29-554 mg/kg, Cd; 0.102- 0.267 mg/kg, Ca; % 0.005-0.018, Co; 0.456-0.770 mg/kg, Cu; 0.675-1.41 mg/kg, Pb; 1.79-3.19 mg/kg, Mg; %0.001-0.005, Mn; 0.497-2.02 mg/kg, Ni; 0.304-1.25 mg/kg, P; %0.005-0.10, K; %0.033-0.151, Na; 9.59-28.7 mg/kg.

D'ambrosio ve Marchesini (1982) İtalya'da 7 adet bal örneğinde Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Se, Cr, Pb ve Cd tayinlerini yapmışlar ve örneklerin yüksek ağır metal düzeyinin görüldüğü kirletilmiş bölgelerden temin etmişlerdir. Birinci derecede kirlenmiş bölge olan Torino'da yaz ballarında 13.75 mg/kg Fe, 2.25 mg/kg Mn ve 2.37 mg/kg Pb ile, ilkbahar ballarında sırası ile 8.2 mg/kg Fe, 0.5 mg/kg Mn ve 0.083 mg/kg Pb saptamışlardır. Analiz sonucunda yaz ballarında bahar ballarına göre Fe içeriği 5.55 mg/kg, Mn içeriği 1.75 mg/kg, Pb içeriği ise 2.28 mg/kg daha yüksek bulunmuştur. Bu artışın en büyük nedeni olarak yaz aylarında artan yoğun trafik akışı gösterilmektedir.

Stein ve Umland (1986) Almanya da yaptıkları çalışmada, 14 değişik ilkbahar balında Pb; 0.130 mg/kg, Cd; 0.015 mg/kg, 17 adet yaz dönemi balında ise Pb; 0.27 mg/kg, Cd; 0.02 mg/kg olarak bulmuşlardır. Yaz ve ilkbahar balları karşılaştırıldığında ortalama kurşun konsantrasyonunun yaz dönemi balının diğerinin

yaklaşık iki katı olduğu görülmüş, kadmiyumda ise önemli bir artışa rastlanmamıştır. Bu sonuçlara dayanarak şehir merkezinde örneklerin kurşun içeriğinin daha fazla olduğu belirtilmiştir.

Darmati ve arkadaşları (1985) Yugoslavya'nın Arandelovca bölgesinden toplam 5 tane balda eser element analizi yapmışlardır. Buna göre; Pb; 0.5-1.5 mg/kg, Cd; 0.05 mg/kg, Ni; 0.1 mg/kg, Cr; 0.1-0.2 mg/kg, Cu; 0.05-0.45 mg/kg, Zn; 0.6-18.0 mg/kg, Fe; 0.9-2.3 mg/kg, Mn; 0.1-1.2 mg/kg olarak bulunmuştur.

Bu metallerin ballara bulaşma kaynaklarının çeşitli kap, ambalaj ve ekipmanların balların toplanması ve işlemlerden geçirilmesi sırasında kullanılmasından, çinko kirliliğinin ise galvanizli çelik ekipmanlar kullanılmasından kaynaklanabileceği belirtilmektedir.

Gajek ve arkadaşları (1987) yaptıkları çalışmada ithal edilmiş ballarda metalik kirlilikleri araştırarak 1972-1985 yılları arasında ithal edilen ballar ile 1985 yılında kirlilik kaynağına yakın bölgelerden toplanan Polonya ballarında Pb, Zn, Cu, Fe, As ve Sn düzeylerini araştırmışlardır. 1972-1985 yılları arasında Çin ve Kore'de ithal edilen ballarda izin verilenin üstünde kirlilik saptamışlardır. Zn miktarları %81 Pb miktarı %32 Fe miktarı %24 oranında izin verilen konsantrasyonlardan fazla çıkmıştır. Bu metallerin Polonya ballarındaki oranı ise izin verilen limitlerin içerisinde olduğu belirtilmektedir.

Çin ballarında bulunan sonuçlar ortalama olarak şöyledir. Pb; 0.46 mg/kg, Zn; 67.6 mg/kg, Fe; 20.7 mg/kg, As; 0.02 mg/kg, Cu; 0.8 mg/kg, Sn; 0.00 mg/kg.

Kore ballarında ise; Pb; 0.23 mg/kg, Zn; 70.4 mg/kg, Fe; 48.1 mg/kg, As; 0.00 mg/kg, Cu; 0.7 mg/kg, Sn; 0.2 mg/kg.

Bogdanov ve arkadaşları (1986) yaptıkları çalışmada İsviçre de üretilen ve yabancı kaynaklı ballarda ağır metal içeriğini AAS ile belirlemişlerdir. 1978-1979 yıllarında 25 adet yerli ve yabancı kaynaklı ticari bal örneği incelenmiştir. 1982-1984 ürünü 15 bal örneği, metal birikiminin yüksek olabileceği otoyol ve büyük şehirlerden alınmış, kontrol olarak ise kirlilikten uzak bölgelerden örnekler alınarak aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

Çiçek balları için 18 örnekte bulunan sonuçlar ortalama (en düşük-en yüksek) olarak şu şekildedir. Pb; 0.09 (0.02-0.37) mg/kg, Zn; 2.78 (0.50-8.50) mg/kg, Cd;

0.005 (0.002-0.02) mg/kg, salgı ballarında ise Pb; 0.2 (0.002-0.52) mg/kg, Zn; 4.53 (1.50-19.50) mg/kg, Cd; 0.019 (0.004-0.056) mg/kg dir.

Salgı ballarının metal içeriği nektar ballarından 2-4 kat daha fazladır. Kirlenmiş bölgelerden toplanmış salgı ballarında Pb konsantrasyonu 0.33- 0.52 mg/kg, kontrol bölgesinden alınanlarda ise 0.25-0.34 mg/kg bulunmuştur. Kirletilmiş bölgelerdeki çiçek ballarındaki kurşun düzeyi 0.09-0.37 mg/kg olarak, kontrol ballarında ise 0.06-0.15 mg/kg olarak bulunmuştur. Kadmiyum içeriği ile bölgesel farklılık arasında bir ilişki saptanamamıştır. Ayrıca metal kirliliği seviyesinin ilkbahar ballarında, sonbahar ballarından daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Araştırmacılar saptanan miktarların çocuklar ve bebekler için sağlık açısından bir tehlike arz etmediğini belirtmişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda kurşunun kirletilmiş bölgeler için potansiyel bioindikatör olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Tong ve arkadaşları (1975), Amerika'da yaptıkları çalışmada çinko madenciliği yapılan bölgeye yakın yerlerden, endüstri bölgelerinden ve otoyollara yakın bölgelerden alınan 19 adet bal örneğinde analizler yapmışlardır. Bulunan değerler şöyledir. Pb; 0.003 mg/kg, Cd; <0.001-0.028 mg/kg, Cu; 0.13-3.3 mg/kg, Zn; 0.18-5.6 mg/kg, Fe; 0.41-40 mg/kg, Mn; 0.18-12 mg/kg, K; 450-20.000 Mg; 2-350 mg/kg, Ca; 3-540 mg/kg dır.

New York eyaleti civarında üretilen bazı bal örneklerinin yüksek metal içeriğinin nedeni olarak yoğun trafik gösterilmekte fakat Al, Ba, Ca, Cu, Mg, Ni, Pd, Si gibi elementlerin gerçek kaynağının tam olarak bilinmediği belirtilmektedir. Balda yüksek düzeyde Zn ve Sn bulunması ise gıdaların bu metallerden yapılmış tank kap ve ambalajlarla teması sonucu olabileceği belirtilmektedir. Bu araştırmanın sonucu olarak su ve hava ortamlarının, metaller ve diğer elementler tarafından kirletilmesinin başlıca kaynakları olarak eksoz gazları, güç santralleri, madencilik ve endüstri dallarının oluşturduğu rapor edilmiştir.

Varju (1970), Macaristan'ın çeşitli bölgelerinden topladığı 12 akasya balı örneğinde yaptığı çalışmada çeşitli mineral örnekleri için aşağıdaki sonuçlara ulaşmıştır. PO₄; 129 mg/kg, Ca, 178 mg/kg, Mg; 17 mg/kg, Fe 2.8 mg/kg, B; 3.5 mg/kg, Cu; 0.29 mg/kg, Mn; 0.3 mg/kg, Zn; 5.1 mg/kg, Sn; 0.2 mg/kg, Pb; 0.05 mg/kg olarak bulunmuştur. Demir ve kalsiyumca zengin topraklarda büyüyen akasya

ağaçlarının balları da bu elementler bakımından miktar olarak zengin olabileceği belirtilmiştir.

Grajewska ve arkadaşları (1984), 28 adet Polonya'ya ithal edilmiş ve 7 adet Polonyada üretilmiş bal örneğinde Cu, Zn, Cr, Sn, Hg, Cd, Pb, As, gibi eser elementlerin analizini yapmışlardır. İthal ballarda ortalama mg/kg olarak Cu; 0.90, Zn; 49.1 Cr; 0.06 Sn; 0.00, Hg; 0.012, Cd; 0.26, Pb; 0.30, As; 0.006 olarak bulunurken ev ballarında Cu; 0.50, Zn; 1.8 Cr; 0.04 Sn; 0.00, Hg; 0.011, Cd; 0.004, Pb; 0.05, As; 0.00 olarak bulunmuştur.

İthal edilen ürünlerin %56 sının izin verilen çinko düzeyi olan 15 mg/kg'ı geçtiği ve genel olarak diğer metal seviyelerinin izin verilen sınırlar içinde kaldığı belirtilmiştir. Bu farkın uygun olmayan paketlenmeden ileri gelebileceği ileri sürülmüştür.

Cimino ve arkadaşları (1984), Sicilya'da bulunan Etna Yanardağı civarından ve metal kirliliği olmayan bölgelerden aldıkları ballarda 24 elementin analizini Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile yapmışlardır. Sonuçta Etna yanardağı civarından elde edilen örneklerde yüksek düzeyde Ba, Co, K, Li, Mn, Sr,As ve Zn bulunmuştur. Bu sonuç yanardağın küllerinin metal içeriğinin zengin olmasına bağlanmıştır. Sonuçta; Cu; 0.09 mg/kg, Cd; 0.024 mg/kg, Pb; <0.05 mg/kg olarak bulunmuştur.

Przybylowski ve Wilczynska (2001) Hollanda'nın Pomeranian bölgesindeki 15 adet balda Zn, Cd, Pb, içeriğini AAS ile analiz etmişlerdir. Çalışmada çiçek balı, ıhlamur ağacı balı, fundalık ağacı balı gibi balların yanı sıra çam balları da analiz edilmiştir. Çam ballarında analiz edilen miktarlar sırası ile 7.76 mg/kg, 0.015 mg/kg ve 0.048 mg/kg olarak bulunmuştur. Pomeranian bölgesinin balların kalitesinin iyi olduğu fakat ağır metal miktarlarının yüksek olduğu rapor edilmiştir. Aynı zamanda bu araştırmada balın çevre kirliliğini belirleyen bir indikatör olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Caroli ve arkadaşları 2000 yılında İtalya'da yaptıkları bir çalışmada okaliptüs bitkisinden elde edilmiş 600 bal örneğinde ve robenia bitkisinden elde edilmiş 450 bal örneğindeki ağır metal içeriklerini ICP cihazında analiz etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada bulunan sonuçlar şöyledir;

Robinia balları için. As; 0.0035 mg/kg, Cd; 0.0006 mg/kg, Cr; 0.0024 mg/kg, Cu; 0.058 mg/kg, Fe; 0.209 mg/kg, Mn; 0.091 mg/kg, Ni; 0.018 mg/kg, Pb; 0.023 mg/kg, Sn; 0.0081 mg/kg, Zn; 0.178 mg/kg dır.

Okalıptüs balları için bu değerler; As; 0.0033 mg/kg, Cd; 0.0007 mg/kg, Cr; 0.0027 mg/kg, Cu; 0.141 mg/kg, Fe; 0.926 mg/kg, Mn; 1.905 mg/kg, Ni; 0.0078 mg/kg, Pb; 0.138 mg/kg, Sn; 0.008 mg/kg, Zn; 0.405 mg/kg olarak bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar arasındaki fark nektarların toplandığı bölgenin botanik özelliğinin farklılığından kaynaklanabileceği veya balların işlenirken içeriğinin değişebileceği bildirilmiştir.

Crane (1975) çam balı ve çiçek ballarında K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, ve diğer mineral içeriklerini incelemiştir. Çiçek ballarında mg/kg olarak önemli oranda K; 205, Na; 18, Ca; 49, Mg; 19, Fe; 2,4 Cu; 0,29, Mn; 0,3 minerallerinden bulmuştur. Çam ballarında oldukça yüksek miktarda yukarıda bahsedilen elementlerden bulunmuş fakat Ca miktarı neredeyse sabit kalmıştır.

Kalnins ve Detroy (1984), arı kovanlarını korumak için kullanılan tahta koruyucuların balmumu, bal ve bal arılarında bıraktıkları kalıntı düzeylerini incelemişlerdir. Bunun için hiç koruyucu kullanılmayan kovanlarla kullanılanları karşılaştırmışlardır. Koruyucu kimyasal maddeler; bakır naftenat, bakır-8-kinolinolat,, pentaklorofenol (PCP), kromat bakır arsenat (CCA), asit bakır kromat (ACC), tri bütil kalay oksit (TBTO) dir. Sonuç olarak arılardaki ve balmumundaki PCP ve kalay miktarı bu koruyucu ile muamele edilen kovanlarda daha yüksek bulunmuştur. As artışı ise CCA ile muamelesi sonucunda arılarda, arı kovanlarınınkinden daha fazla çıkmıştır.

Demirsoy (1985), Önder ve Tezcan (1988) yıllarında yaptıkları çalışmalarda ülkemizde trafiğin yoğun olduğu şehir merkezlerine yakın kovanlardan elde edilen gerek çam ballarında gerekse çiçek ballarında kurşun ve kadmiyum konsantrasyonunun yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Sevlimli ve arkadaşları (1992) de yaptıkları çalışmada bölgesel farklılığın balın mineral madde içeriğine etkisini belirlemek amacı ile 5 farklı yöreden bal örnekleri toplayarak iz element düzeylerini incelemişlerdir. Araştırma sonucunda K; 366-960 mg/kg, Fe; 201-353 mg/kg, Zn; 97-138 mg/kg, Br; 8.54- 8.84 mg/kg, Co; 0.173-0.574 mg/kg olduğu saptanmış ve eser element sonuçlarının büyük bir değişim

aralığı gösterdiği ve bölgesel farklılıkların önemli olduğu belirlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada da mineral ve ağır metal içeriğinin balların coğrafik kaynağının belirlenmesinde de uygun bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Anklam 1998).

Günbey- Şerifoğlu (1993), Ege bölgesi ağırlıklı olmak üzere, yurdun çeşitli yörelerinden alınan 74 bal örneğinde eser element ve ağır metal içeriğini araştırmıştır. Elde edilen sonuçları FAO-WHO Gıda Komisyonu tarafından belirlenen düzeylerin altında kaldığını bildirmiştir. Çalışmada çam ballarında çiçek ballarına oranla 3 kat fazla Cd, Cu, K iki kat fazla Fe, Mn, Mg 0.5 kat fazla Zn içerdiği ortaya çıkmıştır. Bazı örneklerde bulunan yüksek demir ve çinko düzeyini, uygun olmayan depolama koşullarında, metalik kaplardaki demir ve çinkonun balın asidik özelliğinden ötürü bala bulaşabilmesine bağlamıştır. Bulunan metal düzeyleri şu şekildedir; Pb; 0.027-0.032 mg/kg, Cd; 0.003-0.009 mg/kg, Fe; 4.90-5.56 mg/kg, Cu; 0.350-0.990 mg/kg, Zn; 0.977-1.520 mg/kg, Mn; 0.309-0.679 mg/kg, Ca; 37.7-71.5 mg/kg, Mg; 21.0-46.8 mg/kg, K; 416-1527 mg/kg.

Üren ve arkadaşları (1998) tarafından Türkiye'deki ballarda Pb, Cd, Fe, Cu, Zn, Mn, Ca, Mg, ve K içerikleri hem termik santral civarındaki hem de termik santralden etkilenmeyen bölgelerdeki ballarda araştırılmıştır. Bulunan değerler termik santral civarındaki çam ballarında sırası ile 0.038 mg/kg, 0.010 mg/kg ve 12.3 mg/kg, 0.901 mg/kg, 1.28 mg/kg, 0.589 mg/kg, 50.2 mg/kg, 40.1 mg/kg, 1209 mg/kg ve termik santralin etkisinin görülmediği bölgede sırası ile 0.035 mg/kg, 0.011 mg/kg ve 10.4 mg/kg, 1.05 mg/kg, 1.54 mg/kg, 0.752 mg/kg, 28.5 mg/kg, 55.0 mg/kg, 1926 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu elementlerden birçoğu çam ballarında çiçek ballarından daha fazla bulunmuştur. Bu ballarda herhangi bir Pb, Cd, Fe, Zn kirliliğine rastlanmamış hatta bu elementlerin miktarları izin verilen limitlerin oldukça aşağısında bulunmuştur. Buna dayanak kovanlardan 15-18 km uzakta bulunan termik santralin ballarda herhangi bir kirliliğe sebep olmadığı belirtilmiştir.

Yılmaz ve Önder (1999) Güneydoğu Anadolu'nun farklı bölgelerinden alınan 30 bal örneğindeki Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Co ve Ni miktarları kuru kül etme yöntemi kullanılarak Alevli AAS de ölçülmüştür. Bu metallerde ölçülen miktarlar sırası ile 118 mg/kg, 296.51 mg/kg, 51.0 mg/kg, 33.1 mg/kg, 1.8 mg/kg, 6.6 mg/kg, 1.0 mg/kg, 2.7 mg/kg, 1.0 mg/kg ve nikel de limitlerin altında olarak ölçülmüştür.

Böylece Güneydoğu Anadolu ballarında düşük kül miktarı ve bazı ballarda da yüksek mineral madde bulunmuştur.

Tolon (1999) tarafından Muğla ve yöresi çam ballarının biyokimyasal özelliklerine yönelik yapılan araştırmada bölgedeki yatağan termik santrallerinin, çevreyi kirletmekte olduğu dolayısıyla doğal yapının, ekolojinin ve de bunlarla ilişkili olarak bal üretimi ve balın kalitesinin olumsuz yönde etkilemekte olduğu tespit edilmiştir. Yine bu çalışmada bal içerisindeki bazı ağır metaller ve mineral değerleri, Gıda Kodeksinde belirtilen üst sınırların üzerinde yer almaktadır. Ancak arının doğal bir süzge görevi yaptığı, havada ve toprakta bulunan metal içeriklerinin bu değerlerden çok daha yüksek düzeylerde olabileceği de değerlendirilmektedir. Çalışma sonuçlarına göre balda bulunan metal içeriklerine, hava koşulları toprak yapısı, iklim etkileri, bitki örtüsü gibi bir çok etmenin rol oynadığı belirtilmektedir. Buna göre Tolon'un ballarda bulunduğu metal içerikleri şu şekildedir; Pb; 4.87-76.57 mg/kg, Cd; 6.69-15.40 mg/kg, Fe; 113.60-171.76 mg/kg, Cu; 2.07-4.14 mg/kg, Zn; 1.41-2.80 mg/kg, Mn; 1.03-1.55 mg/kg, Ca; 66.03-94.46 mg/kg, Mg; 56.09-77.21 mg/kg, K; 1813-2496 mg/kg olarak saptanmıştır.

2.2. Balın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Beyazoğlu (1986), çam balının kaynağını arıların çamların genç dallarından topladıkları şekerli sıvı şeklinde tanımlamıştır. Salgı balı da denen çam balı yüksek sakkaroz (%5-%10) , kül (%0.4-1.0) ve şekeriz kuru kalıntı (%12'ye kadar) ve daha düşük evirtik şeker (%60-%70) ile çiçek balından ayrılır. Şeker içeriği sınırları şöyle verilmektedir; Glukoz %26.5-34, fruktoz %38.2-41.0, sakkaroz %0.5-1.5, maltoz %5.0- 10.8 ve daha yüksek şekerler (dekstrinler) %0.6-2.2. Çamlık bölgelerde üretilen salgı ballarında fruktoz ve glukoz miktarları çiçek ballarına oranla daha düşüktür (Köse 1986).

Yılmaz ve Önder (1999) Güneydoğu Anadolu'nun farklı bölgelerinden alınan 30 bal örneğinde ortalama invert şeker 72.6, sakkaroz 3.0, HMF 3.6 mg/kg, diastaz sayısı 14.8, serbest asitlik 17.2 meg/kg, lakton 5.7 meg/kg, pH 4.2, kül %0.23, proline 47.0 mg/kg ve nem %15.7 olarak bulunmuştur.

Przybylowski ve Wilczynska (2001) Hollanda'nın Pomeranian bölgesindeki 15 adet çam balında yaptıkları analizlerde invert şekeri %71.0, sakkarozu %3.1, HMF miktarını 7.1 mg/kg, diastaz sayısını 17.9, pH'ı 3.9, nemi %18.1 olarak bulmuşlardır. Hollanda bal standartlarında ise bu değerler su sınırlardadır. invert şekeri >%70, sakkarozu < %5, HMF miktarını <30 mg/kg, diastaz sayısını >8.3, pH'ı <5, ve nemi <%20. bu çalışmadaki değerler verilen sınırların içerisinde.

Crane'nin (1975) yaptığı birçok analizin ortalaması olarak çiçek balının yüzde bileşimi şöyle bulunmuştur; %17- 20 su, %70-80 evirtik şeker, ortalama %1.90 sakkaroz, %0.3 azotlu maddeler, %0.1-0.4 elma asidi olarak organik asitler, 0.2-2.0 meg/100 gr lakton, %0.1 – 0.35 anorganik madde (kül), %1.5 dekstrin, kg da 150 mg Cl⁻ ve 200 mg/kg SO₄⁻² bulunur. Şekersiz kuru kalıntı (organik asitler, azotlu maddeler ve dekstrin) yaklaşık %3 dür.

1956-1957 yıllarında White 490 çiçek, 14 salgı balını analiz ederek salgı ve çiçek balları arasındaki farkları incelemiş ve salgı ballarındaki glikozun çiçek ballarına göre %5.2, fruktozun %6.4 daha düşük olduğunu bulmuştur (Börekçioğlu, 1987). Buna karşılık indirgen disakkaritler ve oligosakkaritlerin daha fazla olduğu saptanmıştır (Doner, 1977).

Hemen hemen bütün bal çeşitlerinde fruktoz (meyve şekeri) ve glikoz (üzüm şekeri) daha fazla oranda bulunmaktadır. Çamlık bölgelerde üretilen salgı ballarında fruktoz ve glukoz miktarları çiçek ballarına oranla daha düşüktür. Ballarda özellikle glikoz miktarı, kristalizasyona neden olmakta, ayrıca balın kalitesini de etkilediği için ballarda şekerlerin belirlenmesi bu nedenle önem taşımaktadır (Anonim, 1988).

Dalgıç (1994) tarafından yapılan bir çalışmada çam ballarında çiçek ballarına oranla sakkarozun daha yüksek, invert şekerin ise daha düşük olduğu tespit edilmiştir. İvert şekerin azalmasına paralel olarak HMF değeri de azalma göstereceğinden çam ballarındaki HMF değeri çiçek ballarından daha düşük bulunmuştur. Ayrıca çam ballarındaki kül oranının çiçek ballarına nazaran daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Crane, 1975).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Çalışma Bölgesinin Seçimi

Çalışmada üç farklı bölge seçilmiştir (Şekil 3.1). Seçilen bölgelerdeki üreticilerden çam balı örnekleri toplanarak, örneklerin ağır metal ile fizikokimyasal içerikleri analiz edilmiştir. Analiz edilen balların fizikokimyasal içeriği Türk Standartları verileri ile ağır metal içeriği ise ülkemizde ve dünyada yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir. Seçilen bölgeler;

3.1.1. Termik santral bölgesi

Muğla ve çevresinde 3 adet termik santral bulunur. Bunlar Yatağan Termik Santrali, Kemerköy Termik Santrali ve Gökova Termik Santralidir. Bu termik santraller birbirlerine 15-20 km uzaklıkta bir alan içerisinde yer almaktadır. Bu termik santrallerin bulunduğu bölgeye termik santraller bölgesi denmiştir. Bu bölgeler termik santrallerine olan uzaklıkları dikkate alınarak seçilmiştir.

1. Bencik Köyü -Yatağan (Yatağan Termik Santrale 18-15 km)
2. Çiçekli Köyü - Ula (Kemerköy Termik Santrale 55 km)
3. Yalı Kavak, Çamlık Köy - Bodrum (Gökova Termik Santrale 70 km)
4. Zeytin Alanı - Köyceğiz (Yatağan Termik Santrale 110km)
5. Ören Köy - Fethiye (Gökova Termik Santrale 215 km)

3.1.2. Trafik yoğunluğunun fazla olduğu ve termik santral etkisindeki bölge

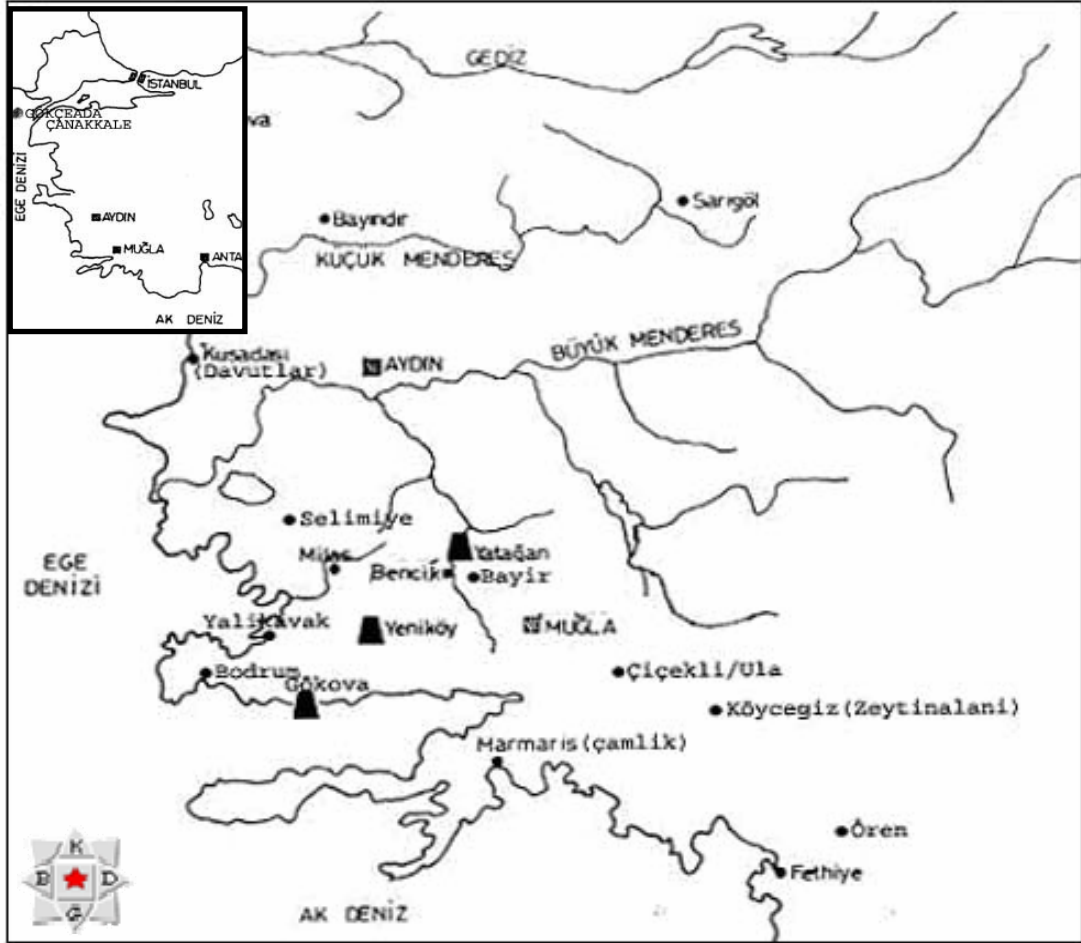
Seçilen bu bölgeler termik santral bölgesine yakın olmakla birlikte örnekler karayolu kenarlarındaki kovanlardan alındığı için yoğun olarak trafikten etkilenmektedir.

1. Selimiye – Milas karayolu kenarı (Kemerköy Termik Santrale 60 km)
2. Çamlık - Marmaris karayolu kenarı (Kemerköy Termik Santrale 40 km)
3. Bayır-Yatağan karayolu kenarı (Yatağan Termik Santrale 22 km)

3.1.3. Referans bölgesi

Bu bölgeler herhangi bir endüstriyel faaliyetin etkisinin görülmediği karşılaştırma amaçlı olarak seçilen bölgelerdir.

1. Davutlar - Kuşadası
2. Gökçeda - Çanakkale



Şekil 3.1 Bal örneklerinin toplandığı Muğla ve yöresinin genel görünümü

3.2. Örneklerin Toplanması

Bal örnekleri 2002 yılının nisan, temmuz ve ekim dönemlerinde Bencik-Yatağan, Çiçekli-Ula, Yalıkavak, Çamlık-Bodrum, Zeytinalanı-Köyceğiz, Ören-Fethiye, Selimiye-Milas, Çamlık-Marmaris, Yatağan-Bayır, Davutlar-Kuşadası, Gökçeada-Çanakkale'deki üreticilerden temin edilmiştir (şekil 3.1). Bu noktalardan toplanan bal örnekleri üzeri etiketli ve koyu renkli cam kavanozlara konulmuştur. Etiketlerin üzerinde örneğin alındığı yer ve örneklerin alındığı tarih işlenmiştir. Laboratuara getirilen örnekler analiz edilinceye kadar oda sıcaklığında ve karanlıkta saklanmıştır.

3.3. Örneklerin Analize Hazırlanması

Sıvı haldeki örnekler, deneyden evvel iyice karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. İçinde kristal oluşmuş örnekler ise kapalı bir kap içinde, su banyosuna konarak, 60 °C nin altında, yarım saati geçmeyecek şekilde ısıtılarak çözünmesi sağlanmıştır. Bu işleme rağmen tamamen çözünme sağlanmadığı hallerde ise, sıcaklık çok kısa bir süre için 65 °C ye kadar çıkarılmıştır. Diastaz sayısı tayini ve hidroksimetil furfural tayinlerinde kullanılacak örnekler hiç ısıtılmamıştır.

Petekli örneklerden analiz numunesi hazırlamak için, petek kesilerek; uygun büyüklükte bir parça alınmıştır. Alınan parçadan bal numunesi süzülerek ayrılmıştır (Ötleş 1995).

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ve İndüktif Çiftleşmiş Plazma Spektroskopisi (ICP) yöntemleri ile ağır metal miktarının belirlenmesi için numunenin çözelti halinde olması ön koşuldur. Bu amaçla örnekler 10g olacak şekilde tartılmış, tartılan örnekler daha önceden sabit tartıma getirilmiş ve tartımı alınmış olan yüksek ısıya dayanıklı, numuneler için yeterince büyük olan porselen krozelere konularak yapısında bulunan suyun buharlaşması için 105 °C'de üç gün süre ile etüvde kurutulmuştur. Daha sonra örnekler kül fırınında, fırının sıcaklığı kademeli olarak arttırılarak sıcaklık 500 °C'ye kadar çıkarılmış ve yakılmıştır. Örnekler beyaz kül elde edilinceye kadar birkaç gün kül fırınında bekletilmiştir. İyice kül olan örnekler fırının sıcaklığı düştükten sonra fırından çıkarılarak desikatörde

soğumaya bırakılmıştır. Yarım saat süre ile soğutulan örnekler tekrar tartılarak numunelerdeki kül miktarları belirlenmiştir. Daha sonra küller HNO_3/HCl karışımı olan kral suyu ile çözündürülmüştür. Çözünmenin tam olması ve kral suyunun içindeki azot oksitlerin uzaklaştırılması için krozelerdeki örnekler çeker ocakta tablalı ısıtıcılar yardımı ile bir miktar ısıtılmıştır. Tamamen çözülen örnekler mavi bantlı süzgeç kağıtları ile 50 mL'lik balon jodelere kantitatif huniler kullanılarak süzölmüş ve süzöntü ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır (Conti, 2001; Yılmaz, 1999). Böylece örnekler analize hazır hale getirilmiştir.

3.4. Örneklerin Analiz Edilmesi

- 1) Spektroskopik Analizler
- 2) Fizikokimyasal Analizler

3.4.1. Spektroskopik Analizler

3.4.1.1. Hazırlanan örneklerin AAS ile analizi

Alevli atomik Absorpsiyon spektroskopisi Zn, Mn, Ni, Cu ve Fe analizleri yapılmıştır. Bunun için öncelikle bu metallere ait standart çözeltiler hazırlanmış ve cihazda bu analize ait gerekli ayarlamalar yapılmıştır.

3.4.1.1.1. Zn (Çinko) analizi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde Zn tayini için öncelikle bu metalin standart çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 1000 mg/L lik stok çinko çözeltisinden mikropipetle 2.5 ml alınarak 50 mL'ye seyreltilmiştir. Böylece 50 mg/L lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan ara stok çözeltisinden sırası ile 0.2 mL, 0.3 mL, 0.4 mL, 0.5 mL ve 0.6 mL alınıp 25 mL'lik balon jodelere konularak bidestile saf su ile 25 mL çizgisine tamamlanmıştır. Böylece 0.4 mg/L, 0.6 mg/L, 0.8 mg/L, 1.0 mg/L ve 1.2 mg/L'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

3.4.1.1.2. Mn (Mangan) analizi

Mn tayini için standart çözeltisi hazırlamak için 1000 mg/L lik stok mangan çözeltisinden 2.5 mL alınarak 50 mL'ye seyreltilmiştir. Böylece 50 mg/L lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan ara stok çözeltisinden sırası ile 0.5 mL, 0.75 mL, 1.0 mL, 1.25 mL ve 1.5 mL alınıp 25 mL'lik balon jodelere konularak bidestile saf su ile 25 mL çizgisine tamamlanmıştır. Böylece 1 mg/L, 1.5 mg/L, 2 mg/L, 2.5 mg/L ve 3 mg/L'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

3.4.1.1.3. Fe (Demir) analizi

Fe tayini için öncelikle bu metalin standart çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 1000 mg/L lik stok demir çözeltisinden 2.5 mL alınarak 50 mL'ye seyreltilmiştir. Böylece 50 mg/L lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan ara stok çözeltisinden sırası ile 0.5 mL, 1.5 mL, 2.5 mL, 3.5 mL ve 4.5 mL alınıp 25 mL'lik balon jodelere konularak bidestile saf su ile 25 mL çizgisine tamamlanmıştır. Böylece 1mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L ve 9 mg/L'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

3.4.1.1.4. Cu (Bakır) analizi

Cu tayini için bakır'ın standart çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 1000 mg/L lik stok bakır çözeltisinden 2.5 mL alınarak 50 mL'ye seyreltilmiştir. Böylece 50 mg/L lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan ara stok çözeltisinden sırası ile 0.5 mL, 0.75 mL, 1 mL, 1.25 mL, 1,5 mL alınıp 25 mL'lik balon jodelere konularak bidestile saf su ile 25 mL çizgisine tamamlanmıştır. Böylece, 1 mg/L, 1.5 mg/L, 2 mg/L, 2,5 mg/L ve 3 mg/L'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

3.4.1.1.5. Ni (Nikel) analizi

Ni tayini için nikel standart çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 1000 mg/L lik stok nikel çözeltisinden 2.5 mL alınarak 50 mL'ye seyreltilmiştir. Böylece 50 mg/L lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan ara stok çözeltisinden sırası ile 0.5

mL, 1 mL, 1,5 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, alınıp 25 mL'lik balon jöjelere konularak bidestile saf su ile 25 mL çizgisine tamamlanmıştır. Böylece, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L ve 8 mg/L'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile Zn, Mn, Ni, Cu ve Fe analizleri esnasında örnekler alevde dağılımının düzgün olması ve sağlıklı sonuç vermesi için cihazda gerekli ayarlamalar yapılarak en uygun şartlar sağlanmış (Tablo 3.1) ve her bir örnek cihaza verildikten sonra 2'şer dakika beklenmiş ve örnekler 2 s'lik periyotlarda 3'er kez okutulmuştur. Okunan her 10 örnekten sonra konsantrasyonu belli olan bir standart okutularak cihazdan yada analizden kaynaklanan bir sapma olup olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 3.1 AAS Cihazındaki analizler için çalışma koşulları

| AAS Çalışma Koşulları | Fe | Cu | Zn | Mn | Ni |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Dalga Boyu(nm) | 248.3 | 327.7 | 213.9 | 279.5 | 232.0 |
| Lamba Akımı(mA) | 6.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| Bant Genişliği(nm) | 0.2 | 0.5 | 0.5 | 0.2 | 0.2 |
| R ² | 0.997 | 0.998 | 0.999 | 0.996 | 0.998 |
| Işık Kaynağı | Oyuk Katot | Oyuk Katot | Oyuk Katot | Oyuk Katot | Oyuk Katot |
| Yakıt Tipi | Hava Asetilen | Hava Asetilen | Hava Asetilen | Hava Asetilen | Hava Asetilen |
| Hava /Yakıt Oranı(L/min) | 12/2 | 12/2 | 12/2 | 12/2 | 12/2 |
| Max Hata | 0.584 | 0.170 | 0.138 | 0.125 | 0.243 |

3.4.2. Fizikokimyasal Analizler

Tüm bal örneklerinin fizikokimyasal analizleri (Nem, Kül, pH, Serbest asitlik, Diastaz sayısı, HMF, İvert seker, Sakkaroz, Lakton ve Formol indeksi) analizleri TSE 3036 bal standardına göre yapılmıştır.

3.4.2.1. Nem miktarının belirlenmesi

Balların nem içerikleri, vakumlu etüvde kurutma veya refraktometrede doğrudan ölçüm yoluyla tespit edilebilmektedir. Ballarda şeker miktarının fazla ve viskozitenin yüksek olması nedeniyle, TSE ve bir çok uluslar arası örgüt ballarda refraktometrik yöntemi tercih etmektedir. Kullandığımız yöntemde, refraktometre ile balın 20 °C'deki kırılma indeksi okunmuştur. Okuma sıcaklığı 20 °C'nin altında veya üzerindeyse her 1 °C için 0,00023 değeri çıkarılmış veya ilave edilmiştir. 20 °C' de gerçekleştirilen okumalardan sonra nem miktarını hesaplama cetvelinden faydalanarak balın nem miktarı bulunmuştur.

3.4.2.2. Kül miktarının belirlenmesi

Kül miktarının balın rengi ile ilişkisi olduğundan dolayı örneklerin kül miktarının bilinmesi önem taşır (Ötleş 1995).

Kül miktarının belirlenmesi için, 10 g bal darası alınmış ve sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere tartılmıştır. 2-3 gün 105 °C'lik etüvde suyunu tamamen çekene kadar kurutulmuştur. 600 °C de fırında kül edilmiştir. Buradan da % kül miktarı ($\%kül = \frac{(kroze+kül) - kroze}{10g} \times 100$) bal miktarı x100) formülüne göre hesaplanmıştır. Elde edilen kül HCl-HNO₃ karışımı ile ekstrakte edilmiştir ve tortu kalmaması için mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek süzüntü saf su ile 50 mL ye tamamlanmıştır (Yılmaz,1999).

3.4.2.3. pH değeri - serbest asitlik - lakton ve formol sayıları belirlenmesi

Bal örneklerindeki serbest asidi belirlemek için örnekler 0,1 N alkali ile pH= 7'ye kadar titre edilmiştir. Sonunda 0,1 N alkali fazlası ile laktonu sabunlaştırmak için kuvvetli alkali yapılmıştır. Alkali fazlası 0,1 N asitle titre edilmiştir. Alkali harcaması farkı, var olan laktona karşılıktır. Çözelti pH=8'e titre edilmiş sonra nötrleştirilmiş formalin çözeltisi katılmıştır böylece pH düşürülmüştür. Yeniden pH=8 e titre edilmiş ve son titrelemedeki alkali harcaması formal sayısına karşılık olarak alınmıştır. Formal sayısı, 100 g bal için kullanılan alkali mililitresidir.

3.4.2.4. Titre edilebilen toplam asitlik

Yöntemin prensibi, suyla seyreltilen bal örneğinin fenolftalein indikatörü yanında ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titrasyonuna dayanır. Sonuçlar, 1 kg baldaki mili eşdeğer gram veya formik asit veya elma asidi cinsinden hesaplanır.

Buna göre örneğe bir büretten sürekli karıştırılarak ve çabuk damlatmak sureti ile pH= 7,0 oluncaya kadar 0,1 N NaOH akıtılmıştır. Bitiş noktasına 40-60 saniyede varılacak şekilde titrileme yürütülmüştür. 60 saniye sonra alkali harcaması not edilmiştir (büretteki alkali düzeyi (a) olarak alınmıştır).

3.4.2.5. Lakton içeriği

Baldaki laktonların hidrolizi, balın pH değerini düşürmektedir. Ballar uzun süre depoladıklarından, laktonların hidrolizi sonucu pH düşmekte ve asitlik yükselmektedir. Bu nedenle laktonun kontrolü önem taşır.

Bir önceki analizi devamı olarak bitiş noktasına (pH=7) varıldıktan ve alkali hatası (a) not alındıktan sonra daha 4,5-5 mL, 0,1 N alkali katılmıştır, böylece pH 9.8'e yükseltilmiştir. Bir dakika beklenmiş ve 5,00 ml lik pipetten 5 ml 0,1 N HCl katılmıştır. pH yeniden 7 nin altına düşmüştür. Daha sonra 0,1 N alkali ile yavaş yavaş yeniden pH=7 ye titre edilmiştir. pH sabit kalmıştır (değeri düşmemiştir). Büretteki (b) sıvı düzeyi ikinci titrilemeden sonra not edilmiştir. Daha sonraki bir

deneyde (formol titrilemesi bittikten sonra) 5,00 ml 0,1 N HCl' nin (aynı pipeti kullanarak) nötralleşmesi için alkali harcaması bulunmuştur. Harcama (e). Laktonun hidrolizinden sonra meydana gelen asidi nötralleştirmek için harcanan alkali laktonun içeriğine tekabül etmektedir.

3.4.2.6. Formol titrilemesi

Balların protein içerikleri düşük olduğundan formol sayıları da düşüktür. (%0,04). Titrimetrik olarak yapılan analizde, Lakton belirlenmesinden sonra titrilenmiş çözelti önce 0,1 N alkali ile pH= 8'e (büretteki sıvı düzeyi (c) not edilir) ayarlanmış ve 15 ml nötralleştirilmiş formol çözeltisi katıldığında pH düşmüştür. 1 dakika beklenmiş ve aynı büretle 0,1 N NaOH ile yavaş yavaş pH=8' e titre edilmiştir. Bu son titrilemeden sonraki büret düzeyi (d) not edilmiştir. Daha sonraki hesaplamalar TSE 3036 bal standardına uygun olarak yapılmıştır.

3.4.2.7. Diastaz sayısı analizi

Yöntemin prensibi bala konan belirli miktardaki nişasta çözeltisinin sabit bir sıcaklıkta tutulması sırasında balda mevcut diastaz enziminin etkisiyle nişastanın bir kısmının hidrolizlenmesi ve hidrolizlenmeyen kısmının iyot çözeltisi ile titrasyonuna dayanır.

Bunun için 10g bal (ısıtılmamış), bir miktar suda çözülerek 100 mL'ye saf su ile seyreltilmiştir. 12 ayrı deney tüpüne bal çözeltisi, saf su ve nişasta+tampon karışımı konularak bir seri hazırlanmıştır (toplam 18 mL). İyice karıştırılan tüpler 47 °C'ye ayarlanmış su banyosunda bir saat bekletilmiştir. Bir saat bekletme sonunda su banyosundan alınan deney tüpleri buz banyosunda hemen soğutulmuştur. Tüplere 1'er damla iyot çözeltisinden damlatılıp iyice çalkalanmıştır. Tüpler 1 numaradan itibaren gözle dikkatli bir şekilde incelenmiştir. Mavilik gösteren ilk tüp sınır olarak alınmıştır. Bundan bir önceki deney tüpündeki nişastanın tamamı iyot ile hiç renk vermeyecek şekilde hidroliz olmuş olarak kabul edilmiştir. TSE 3036 bal standardında verilen tablodan renksiz görünen en son tüpün karşılığı olan diastaz

sayısı okunmuştur. Bu değer incelenen bal örneğinin diastaz sayısı olarak kabul edilmiştir.

3.4.2.8. Hidroksimetilfurfural (HMF) analizi

HMF, gıdalarda bulunan karbonhidratların ısıtılması sonucu ortaya çıkmaktadır. Bal örneklerinin ısı ile muamelesi hakkında bilgi vermektedir. Yöntemin prensibi baldaki hidroksimetilfurfural'ın para-toluidin ve barbitürik asit ile renkli bir komplekse dönüştürülüp 550 nm dalga boyunda adsorbansının ölçümüne dayanır (Ötleş, 1995).

HMF, heksozların asit katalizörlüğünde dehidrasyonları sırasında oluşur. Ballardaki HMF basit şekerlerin (glukoz,fruktoz gibi) glukonik asit yada diğer bal asitlerinin içinde parçalanmaları ile oluşur. Böylece ballardaki HMF miktarı basit şekerlerin miktarda azalmaları ile ortaya çıkar (Anam ve Dart, 1995).

HMF tayini için 10 g bal örneği (ısıtılmamış), 20 mL oksijensiz saf su içinde çözülmüştür. Çok az saf su kullanarak 50 mL'lik bir balon jojeye alınmıştır, aynı su ile 50 mL çizgisine kadar seyreltilmiştir. Bu çözeltiden 2 şer mL 2 ayrı deney tüpüne alınmıştır, üzerine 5 er mL para-toluidin konulmuştur. Tüplerden birine 1.00 mL saf su, diğerine 1.00 mL barbitürik asit konulmuş ve karıştırılmıştır. Bu işlem iki dakika içinde tamamlanmıştır. 550 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede örneğin absorbansı ölçülmüştür. Hesaplamalar TSE 3036 bal standardına göre yapılmıştır.

3.4.2.9. İvert şeker analizi

Yöntemin prensibine göre, invert şeker eşdeğeri bilinen bakır (II) çözeltisinin belli bir hacmi, bazik ortamda, baldan hazırlanan sulu çözelti ile metilen klorür indikatörü yanında titre edilir. Baldaki glikoz ve fruktoz, molekül başına iki elektron vererek yükseltgenirken, bakır (II) iyonları da bakır (I) haline indirgenir. Bu titrasyonda harcanan bal çözeltisi hacminden, baldaki indirgen şeker yüzdesi bulunur.

Buna göre 2.0 g bal örneğinden alınarak 80-100 ml su içinde çözülmüştür. Üzerine 1 ml Carrez I ve 1 mL Carrez II konulmuş, çalkalanmış ve 250 mL'ye

seyreltilmiştir. Carrez çözeltilerinin ilavesinden sonra oluşan tortular, siyah bant filtre kağıdından örneğin süzülmesi yolu ile uzaklaştırılmıştır. 100 mL lik iki balon jojeye 50 şer mL bu karışımdan konulmuştur. Bu balon jojelerden biri invert şeker analizinde, diğeri ise sakkaroz analizinde kullanılmıştır. İvert şeker analizinde kullanılacak olan balon joje, saf su çizgisine kadar seyreltilmiştir. Karıştırılan bu çözeltiden 10-15 ml bir bürete alınmıştır.

Kör deneme için 5.0 mL Fehling A, 5,0 mL Fehling B, 10 ml su ve 5.0 mL deney çözeltisi bir erlene alınmış ve karıştırılmıştır. Hafif bir bek alevi altında çalkalayarak veya manyetik karıştırıcı ile karıştırarak kaynama süresi tespit edilmiştir, bundan sonra iki dakika daha karıştırılmıştır. 10-12 damla metilen mavisi konup büretteki deney çözeltisi ile 3 dakikada titrasyon sona erecek şekilde, renk maviden kiremit kırmızısına dönüncüye kadar titre edilmiştir. Titrasyon sırasında sıvının üst kısmındaki renk değişikliğine dikkat edilmelidir. Kör denemenin sarfiyatı, baştan konulan 5,0 mL ile büretten sonradan akıtılan hacmin toplamıdır (V_s).

Son titrasyonda ise, başta alınan 5.0 mL invert şeker çözeltisi yerine, biraz önce hesaplanan V_s nin 2.0-3.0 mL eksiği alınarak (alınan hacmin 0.01 mL kesinlikte bilinmesi şarttır) aynı titrasyon bir defa daha tekrarlanmış ve toplam standart invert şeker çözeltisi sarfiyatı bulunmuştur (V_n). Hesaplamalar TSE 3036 bal standardına göre yapılmıştır.

3.4.2.10. Sakkaroz analizi

Yönteme göre, bal örneği asidik ortamda hidroliz edilerek yapısındaki şekerin tamamı indirgen aldoz ve ketozlar haline dönüştürülmekte, oluşan indirgen şekerler bazik ortamda bakır (II) iyonlarıyla muamele edilmektedirler. Şekerler, molekül başına iki elektron vererek yükseltgenirken, bakır (II) iyonları da bakır (I) oksit haline indirgenir. Ayarı ve hacmi belli olan bir bakır (II) çözeltilisini, bal örneğinden hazırlanmış indirgen şeker çözeltisi ile metilen mavisi indikatörü yanında titrasyonu yapılır, harcanan bal çözeltisi hacminden baldaki toplam şeker yüzdesi bulunur. Bu değerden önceden bulunan invert şeker yüzdesinin çıkartılması ve farkın 0,95 çevirme faktörü ile çarpımı sonucunda sakkaroz miktarı hesaplanmış olur.

Buna göre invert şeker analizinde olduğu gibi hazırlanan deney örneği üzerine 5 mL derişik HCl eklenmiş ve 65-67 °C deki su banyosunda kendi sıcaklığı bu sıcaklığa ulaşınca kadar arada çalkalanarak bekletilmiştir. Bundan sonra 5 dakika daha ısıtılmıştır. Bu sürenin sonunda hemen soğutularak 5-6 damla fenolftalein indikatörü yanında hafif pembe renk elde edinceye kadar titre edilmiştir. Su ile 100 mL ye seyreltilip karıştırılan bu çözelti deney çözeltisi olarak kullanılmıştır. Kör deneme de aynen invert şeker analizindeki gibi yapılmıştır.

Son titrasyonda ise, başta alınan 5.0 mL sakkaroz çözeltisi yerine, biraz önce hesaplanan V_s 'nin 2.0-3.0 mL eksiği alınarak (alınan hacmin 0.01 mL kesinlikte bilinmesi şarttır) aynı titrasyon bir defa daha tekrarlanmış ve toplam standart sakkaroz çözeltisi sarfiyatı bulunmuştur Hesaplamalar TSE 3036 bal standardına göre yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Ağır Metal ve Eser Element Analiz Bulguları

Muğla yöresinden nisan, temmuz, ekim dönemlerinde üç farklı bölgeden ve 10 değişik örnekleme bölgesinden temin edilen toplam 30 adet bal örneğinde, aynı yöntemle hazırlanan örneklerdeki Fe, Cu, Ni, Zn ve Mn analizleri Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ile Fe, Cu, Ni, Zn, Mn'nın yanı sıra Pb ve Cd analizleri de İndüktif Çiftleşmiş Plazma Spektroskopisi (ICP) ile yapılan ağır metal ve eser element analizlerinin sonuçları tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 4.1, tablo 4.2 ve tablo 4.3'de AAS ile yapılan Fe, Cu, Mn, Zn ve Ni metallerinin analiz sonuçları her bir örnekleme noktası için verilmiştir. Tablo 4.1 nisan, tablo 4.2 temmuz ve tablo 4.3 ekim dönemlerine ait olmak üzere gösterilmektedir. Her bir tabloda o döneme ait ortalama metal sonuçları ayrı ayrı verilmektedir. Aynı zamanda söz konusu metal için bütün dönemler ve bütün örnekleme noktalarını kapsayan yıllık ortalama değerleri de gösterilmektedir. Hem dönem ortalamalarının hem de yıllık ortalama değerlerinin standart sapmaları tablolarda gösterilmektedir.

Tablo 4.4 , tablo 4.5 ve tablo 4.6'da AAS'ye benzer olarak ICP ile yapılan Fe, Cu, Mn, Zn, Ni metallerinin analiz sonuçlarının yanı sıra Pb ve Cd metallerinin analiz sonuçları da her bir örnekleme noktası için verilmiştir. Tablo 4.4 nisan, tablo 4.5 temmuz ve tablo 4.6 ekim dönemlerine ait olmak üzere gösterilmektedir. Her bir tabloda o döneme ait ortalama metal sonuçları ayrı ayrı verilmektedir. Aynı zamanda söz konusu metal için bütün dönemler ve bütün örnekleme noktalarını kapsayan yıllık ortalama değerleri de gösterilmektedir. Hem dönem ortalamalarının hem de yıllık ortalama değerlerinin standart sapmaları tablolarda gösterilmektedir.

Tablo 4.1 Nisan dönemi AAS sonuçları (mg/kg)

| Metaller | Zeytinalan- Köyceğiz | Çiçekli Köyü- Ula | Yalıkavak- Bodrum | Örenköy- Fethiye | Bencik- Yatağan | Bayır Yatağan | Çamlık- Marmaris | Selimiye - Milas | Davutlar Kuşadası | Gökçeada- Çanakkale | Dönemin Ortalaması | Yıllık Ortalamalar |
|----------|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|--------------------|------------------|---------------------|---------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ni | ALA | 0.108 | ALA | 1.63 | 1.32 | 0.57 | 0.04 | ALA | 0.37 | 0.054 | 0.58 ±5.2 | 1.31 ±4.6 |
| Zn | 0.175 | 0.01 | 0.76 | 0.9 | 0.29 | 0.23 | 1.55 | 0.46 | 0.16 | 0.29 | 0.48 ±5.2 | 0.39 ±4.6 |
| Mn | 2.68 | 2.25 | 1.75 | 0.43 | 0.75 | 0.23 | 0.77 | 0.901 | 1.056 | 0.77 | 1.16 ±5.2 | 1.08 ±4.6 |
| Cu | 8.29 | 5.19 | 4.99 | 0.56 | 0.59 | 6.95 | 0.18 | 0.87 | 0.94 | 0.83 | 2.94 ±5.2 | 2.24 ±4.6 |
| Fe | 13.06 | 18.15 | 17.6 | 8.63 | 10.79 | 19.86 | 14.7 | 10.27 | 11.6 | 2.49 | 12.7 ±5.2 | 11.42 ±4.6 |

ALA= Analiz Limitlerinin Altında

Tablo 4.2 Temmuz dönemi AAS sonuçları (mg/kg)

| Metaller | Zeytin alan- Köyceğiz | Çiçekli Köyü-Ula | Yalı kavak- Bodrum | Ören köy- Fethiye | Bencik- Yatağan | Bayır Yatağan | Çamlık Marmaris | Selimiye- Milas | Davutlar Kuşadası | Gökçeada- Çanakkale | Dönemin Ortalaması | Yıllık Ortalamalar |
|----------|--------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ni | 0.42 | 1.64 | ALA | 2.44 | 0.25 | 1.096 | 0.67 | ALA | 0.25 | 1.82 | 1.07 ±4.5 | 1.31 ±4.6 |
| Zn | 0.17 | 1.25 | 0.07 | 0.15 | 0.23 | 0.53 | 0.26 | 0.92 | 0.18 | 0.29 | 0.402 ±4.5 | 0.39 ±4.6 |
| Mn | 1.15 | 0.95 | 0.76 | 1.075 | 1.18 | 0.603 | 2.57 | 0.74 | 1.63 | 0.69 | 1.14 ±4.5 | 1.08 ±4.6 |
| Cu | 7.65 | 1.03 | 0.69 | 0.19 | 4.97 | 3.38 | 5.65 | 0.5 | 3.37 | 0.8 | 2.82 ±4.5 | 2.24 ±4.6 |
| Fe | 9.2 | 5.16 | 6.53 | 16.49 | 5.11 | 9.76 | 11.12 | 29.97 | 13.15 | 5.53 | 11.2 ±4.5 | 11.42 ±4.6 |

ALA= Analiz Limitlerinin Altında

Tablo 4.3 Ekim dönemi AAS sonuçları (mg/kg)

| Metaller | Zeytinalan- Köyçeğiz | Çiçekli Köyü- Ula | Yalıkavak- Bodrum | Örenköy- Fethiye | Bencik- Yatağan | Bayır- Yatağan | Çamlık- Marmaris | Selimiye- Milas | Davutlar- Kuşadası | Gökçeada- Çanakkale | Dönemin Ortalaması | Yıllık Ortalamalar |
|----------|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ni | ALA | 8.26 | ALA | 0.63 | 2.07 | ALA | 1.86 | 0.02 | 2.37 | 0.85 | 2.29 ±4.2 | 1.31 ±4.6 |
| Zn | 0.005 | 0.02 | 0.13 | 0.05 | 1.08 | 0.16 | 0.07 | 0.03 | 0.12 | 1.15 | 0.28 ±4.2 | 0.39 ±4.6 |
| Mn | 1.008 | 1.9 | 0.98 | 0.71 | 0.87 | 0.56 | 1.012 | 0.98 | 1.05 | 0.52 | 0.96 ±4.2 | 1.08 ±4.6 |
| Cu | 0.55 | 3.86 | 1.24 | 0.46 | 0.56 | 0.43 | 0.64 | 0.63 | 0.71 | 0.41 | 0.95 ±4.2 | 2.24 ±4.6 |
| Fe | 6.99 | 26.3 | 5.9 | 3.4 | 15.6 | 11.6 | 5.0 | 6.7 | 17.2 | 4.9 | 10.4 ±4.2 | 11.42 ±4.6 |

ALA= Analiz Limitlerinin Altında

Tablo 4.4 Nisan dönemi ICP sonuçları (mg/kg)

| Metaller | Zeytinalan- Köyceğiz | Çiçekli Köyü- Ula | Yalıkavak- Bodrum | Örenköy- Fethiye | Bencik- Yatağan | Bayır- Yatağan | Çamlık- Marmaris | Selimiye- Milas | Davutlar- Kuşadası | Gökçeada- Çanakkale | Dönemin Ortalaması | Yıllık Ortalamalar |
|----------|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ni | 0.47 | 0.75 | 0.62 | 0.58 | 0.67 | 1.41 | 0.74 | 0.99 | 0.73 | 0.25 | 0.72 ±3.96 | 0.86 ±3.7 |
| Zn | 0.51 | 0.61 | 1.64 | 0.74 | 0.71 | 1.12 | 0.48 | 1.22 | 2.66 | 0.9 | 1.06 ±3.96 | 1.51 ±3.7 |
| Mn | 1.76 | 2.46 | 1.68 | 0.4 | 0.48 | 2.18 | 0.26 | 1.19 | 1.18 | 0.35 | 1.19 ±3.96 | 1.03 ±3.7 |
| Cu | 7.05 | 6.95 | 7.9 | 0.56 | 0.64 | 9.1 | 0.15 | 1.99 | 1.41 | 0.63 | 3.64 ±3.96 | 2.69 ±3.7 |
| Fe | 11.65 | 15.9 | 17.6 | 3.28 | 7.4 | 15.3 | 8.8 | 14.7 | 13.6 | 3.9 | 11.2 ±3.96 | 10.43 ±3.7 |
| Pb | 0.21 | 0.099 | 0.32 | 0.103 | 0.27 | 3.06 | 0.08 | 0.18 | 0.18 | 0.05 | 0.45 ±3.96 | 0.25 ±3.7 |
| Cd | 0.009 | 0.007 | 0.008 | 0.013 | 0.011 | 0.01 | 0.009 | 0.022 | 0.013 | 0.012 | 0.011 ±3.96 | 0.013 ±3.7 |

Tablo 4.5 Temmuz dönemi ICP sonuçları (mg/kg)

| Metaller | Zeytinalan- Köyceğiz | Çiçekli köyü- Ula | Yalıkavak- Bodrum | Örenköy- Fethiye | Bencil- Yatağan | Bayır- Yatağan | Çamlık- Marmaris | Selimiye- Milas | Davutlar- Kuşadası | Gökçeada Çanakkale | Ortalama değerler | Yıllık Ortalamalar |
|----------|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Ni | 0.71 | 7.1 | 0.51 | 0.49 | 1.045 | 0.43 | 1.22 | 0.25 | 1.06 | 0.15 | 1.3 ±3.12 | 0.86 ±3.7 |
| Zn | 0.39 | 1.06 | 4.34 | 0.02 | 4.26 | 0.36 | 4.98 | 0.67 | 0.81 | 0.43 | 1.73 ±3.12 | 1.51 ±3.7 |
| Mn | 0.53 | 2.8 | 1.28 | 0.47 | 0.66 | 0.55 | 0.99 | 0.53 | 1.26 | 0.28 | 0.94 ±3.12 | 1.03 ±3.7 |
| Cu | 0.67 | 5.5 | 2.81 | 0.56 | 0.57 | 0.57 | 0.85 | 0.58 | 1.18 | 0.24 | 1.35 ±3.12 | 2.69 ±3.7 |
| Fe | 4.74 | 24 | 7.75 | 4.3 | 14.9 | 3.6 | High | 4.36 | 15.2 | 2.15 | 8.998 ±3.12 | 10.43 ±3.7 |
| Pb | 0.23 | 0.29 | 0.17 | 0.09 | 0.06 | 0.096 | 0.48 | 0.099 | 0.22 | 0.09 | 0.18 ±3.12 | 0.25 ±3.7 |
| Cd | 0.009 | 0.012 | 0.009 | 0.01 | 0.007 | 0.009 | 0.01 | 0.012 | 0.02 | 0.01 | 0.011 ±3.12 | 0.013 ±3.7 |

High= Analiz Limitlerinin Üstünde

Tablo 4.6 Ekim dönemi ICP sonuçları (mg/kg)

| Metaller | Zeytinalan- Köyçeğiz | Çiçekli köyü- Ula | Yalıkavak- Bodrum | Örenköy- Fethiye | Bencilik- Yatağan | Bayır- Yatağan | Çamlık- Marmaris | Selimiye- Milas | Davutlar- Kuşadası | Gökçeada- Çanakkale | Ortalama değerler | Yıllık Ortalamalar |
|----------|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|-------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|
| Ni | 0.42 | 0.496 | 0.45 | 1.07 | 0.31 | 0.23 | 0.97 | 1.52 | 0.19 | 0.14 | 0.58 ±3.88 | 0.86 ±3.7 |
| Zn | 0.98 | 1.09 | 2.95 | 0.52 | 1.1 | 0.69 | 1.99 | 6.0 | 1.5 | 0.61 | 1.74 ±3.88 | 1.51 ±3.7 |
| Mn | 0.94 | 1.09 | 0.72 | 0.32 | 0.57 | 0.47 | 3.23 | 0.67 | 1.15 | 0.43 | 0.96 ±3.88 | 1.03 ±3.7 |
| Cu | 7.5 | 1.19 | 1.28 | 0.095 | 3.9 | 5.45 | 7.9 | 0.27 | 2.41 | 0.8 | 3.073 ±3.88 | 2.69 ±3.7 |
| Fe | 7.0 | 5.8 | 7.7 | 12.45 | 4.13 | 11.3 | 19 | 29.3 | 8.1 | 4.8 | 10.95 ±3.88 | 10.43 ±3.7 |
| Pb | 0.06 | 0.14 | 0.16 | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 0.18 | 0.29 | 0.04 | 0.07 | 0.114 ±3.88 | 0.25 ±3.7 |
| Cd | 0.009 | 0.013 | 0.05 | 0.013 | 0.006 | 0.008 | 0.011 | 0.01 | 0.006 | 0.03 | 0.016 ±3.88 | 0.013 ±3.7 |

4.2. Fizikokimyasal Analiz Bulguları

Bu çalışmada özellikle Yatağan termik santrali etkisinde kalan çam ballarının fizikokimyasal analizleri, referans bir çam balı ile birlikte değerlendirilerek çam ballarının fizikokimyasal içeriklerinin ne ölçüde etkilendiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda Yatağan'da üretilen çam balları ile, referans olarak seçilen ve endüstriyel kirlilikten etkilenmeyen Kuşadası-Aydın ve Gökçeada-Çanakkalede üretilen çam ballarının üç farklı döneme ait (nisan, temmuz ve ekim) fizikokimyasal analizleri (Nem, kül, pH, serbest asitlik, diastaz sayısı, hidroksimetilfurfural, invert şeker, sakkaroz, lakton ve formol indeksi) yapılmıştır. Analiz sonuçları Türk Standartları Enstitüsü verileriyle mukayese edilmiştir (tablo 4.7).

Tablo 4.7 am ballarının fizikokimyasal içerikleri

| PARA METRE | MUGLA | | | AYDIN | | | ÇANAKKALE | | | TSE 3036 Bal Standardı |
|--------------------------------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-----------|--------|-------|------------------------------|
| | Nisan | Temmuz | Ekim | Nisan | Temmuz | Ekim | Nisan | Temmuz | Ekim | |
| Nem (%) | 19.40 | 17.20 | 18.00 | 17.60 | 19.40 | 16.60 | 17.40 | 15.00 | 20.00 | <21 |
| Kül (%) | 0.60 | 0.49 | 0.40 | 0.53 | 0.21 | 0.20 | 0.43 | 0.14 | 0.27 | <1,2 |
| pH | 3.42 | 3.73 | 3.92 | 3.95 | 3.15 | 4.15 | 3.72 | 3.80 | 3.34 | - |
| Serbest Asitlik (meg/kg) | 18.13 | 23.53 | 21.64 | 19.54 | 15.90 | 21.78 | 17.29 | 19.74 | 15.95 | <40 |
| Lakton (meg/kg) | 9.54 | 7.57 | 2.76 | 4.95 | 11.02 | 4.20 | 5.58 | 8.83 | 7.14 | - |
| HMF (meg/kg) | 41.08 | 2.69 | 5.76 | 5.57 | 7.10 | 0.00 | 17.85 | 2.11 | 0.00 | <40 |
| Formal (meg/kg) | 5.30 | 3.79 | 2.76 | 3.96 | 8.08 | 5.77 | 3.72 | 9.35 | 5.73 | - |
| Diastaz Sayısı | 10.90 | 17.90 | 10.90 | 13.90 | 13.90 | 17.90 | 8.30 | 13.90 | 17.90 | >8 |
| Invert Seker (%) | 76.95 | 75.43 | 72.92 | 69.60 | 77.75 | 70.24 | 74.69 | 80.50 | 76.20 | >60 |
| Sakkaroz (%) | 2.51 | 2.18 | 3.10 | 1.85 | 2.03 | 3.21 | 3.64 | 2.25 | 1.78 | <10 |

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

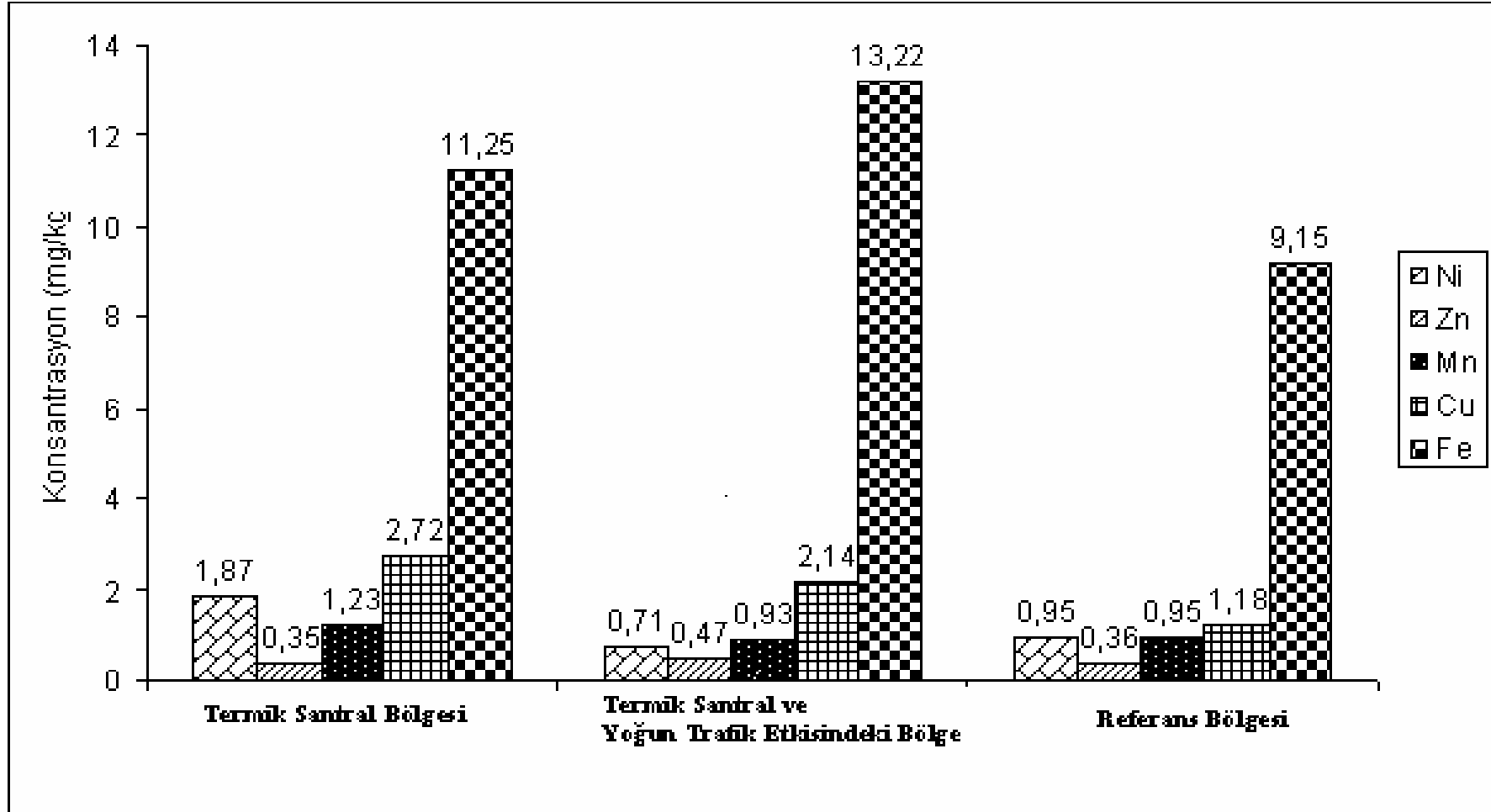
5.1. Ağır Metal İçeriği

Bal örnekleri içindeki mineral ve eser elementler çevre kirliliği ve balın coğrafik kökeni hakkında bilgi vermektedir (Anklam 1998). Ayrıca balda ağır metalin saptanması balın kalite kontrolü ile de yakından ilgilidir (Caroli, 1999).

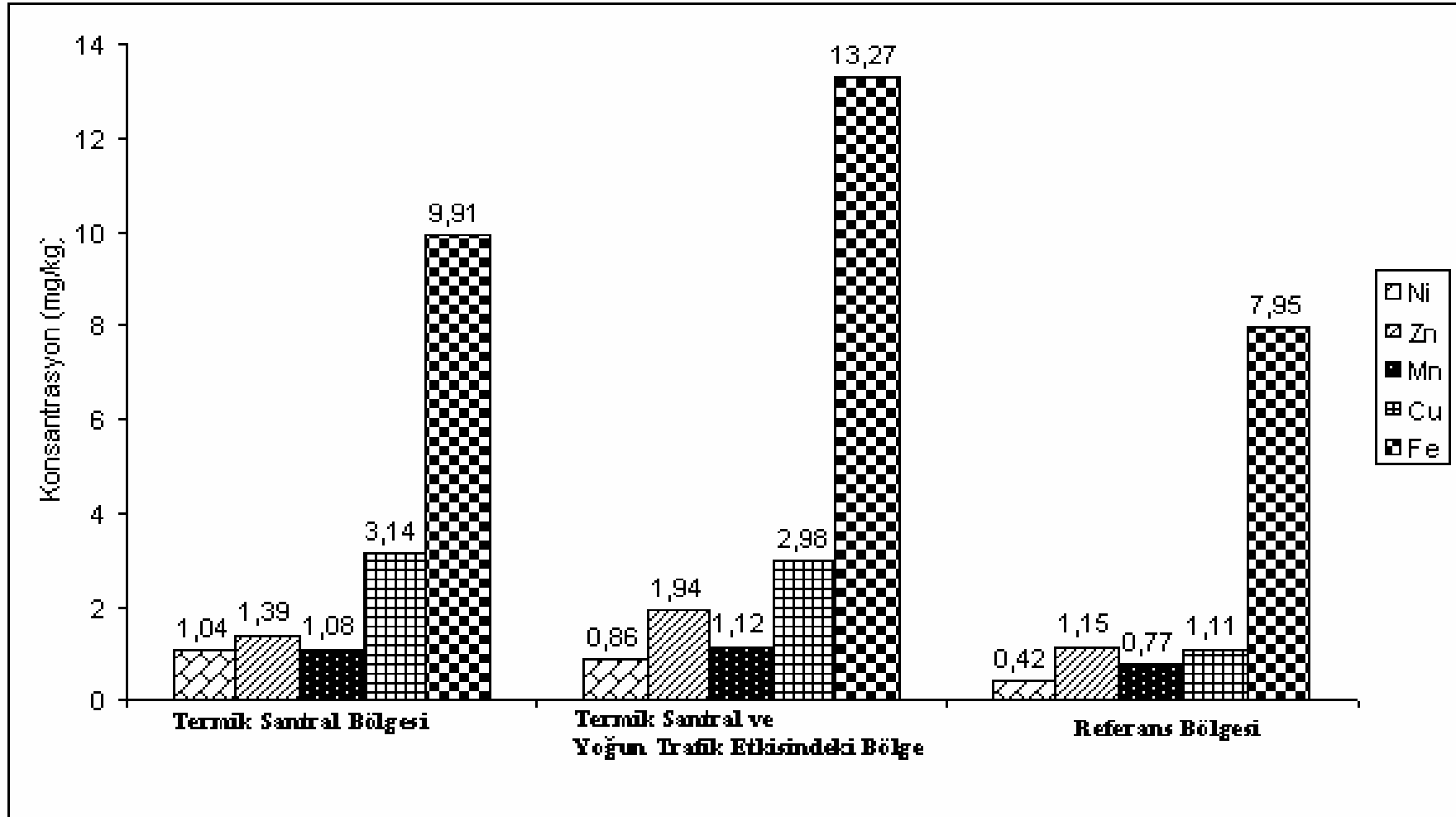
Balın yapısındaki ağır metaller mikrogram seviyesinde olduğu için tayini de güç olmaktadır. Ayrıca balların asidik karakterinden dolayı depolama taşıma ve ambalajlama esnasında metal içeriklerinde değişme meydana gelmektedir (Üren-Şerifoğlu; Sarıkaya, Y, 1998)

Bu çalışmada, 2002 yılı içerisinde Muğla ve yöresi ile Yatağan termik santrali etkisinde kalan çam ballarının değişik zaman periyotlarında toplanan 30 örneğinin ağır metal içeriklerinin belirlenerek toplanan bu bal örneklerinin bölgesel çevre kirliliğinin bir belirteci olup olamayacağını araştırılması amaçlanmıştır. Toplanan bal örneklerinde bulunan Fe, Cu, Mn, Ni, Zn miktarları AAS ile, bu metallerle birlikte Pb ve Cd miktarları da ICP ile belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda Muğla ve yöresinde üretilen çam ballarının ortalama değerleri AAS de ölçülen elementlerde Fe ;11.420, Cu; 2.236, Mn; 1.084, Ni; 0.958, Zn; 0.388 mg/kg ICP de ölçülen elementler de sırası ile Fe; 10.429, Cu; 2.687, Mn; 1.028, Ni; 0.864, Zn; 1.509, Pb; 0.248, Cd; 0.013 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bulunan bu değerler dünyada ve ülkemizde yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır (Tablo 5.1).

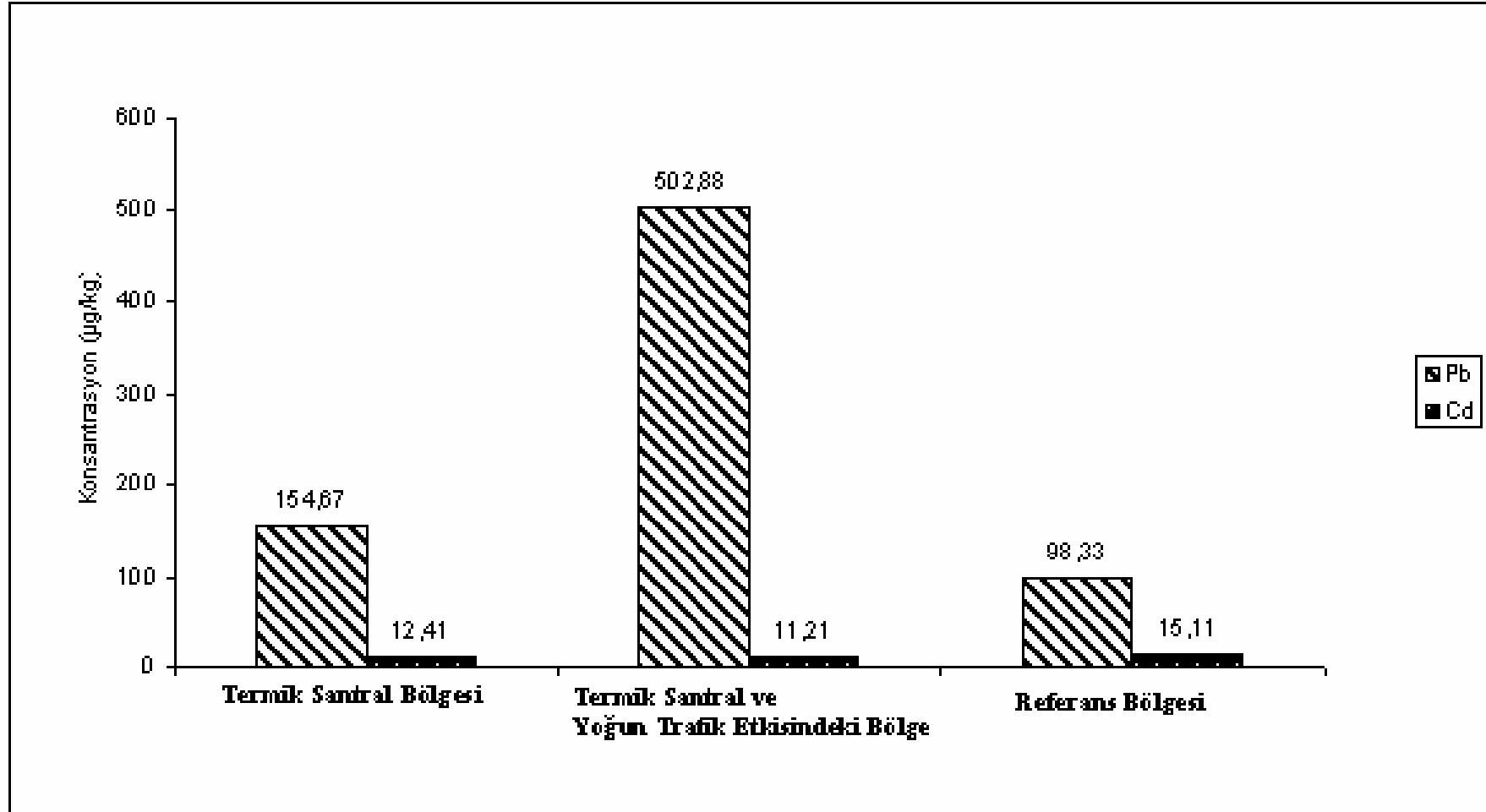
Şekil 5.1'de AAS ile ölçülen Fe, Cu, Mn, Ni, Zn'nun bölgelere göre ortalama değerleri, şekil 5.2'de ICP ile ölçülen Fe, Cu, Mn, Ni, Zn'nun bölgelere göre ortalama değerleri ve şekil 5.3'de ICP de ölçülen Pb ve Cd'un ortalama değerleri gösterilmektedir.



Şekil 5.1 AAS ile ölçülen metallerin bölgelere göre ortalama değerleri



Şekil 5.2 ICP ile ölçülen metallerin bölgelere göre ortalama değerleri



Şekil 5.3 ICP ile ölçülen Pb ve Cd metallerinin bölgelere göre ortalama değerleri

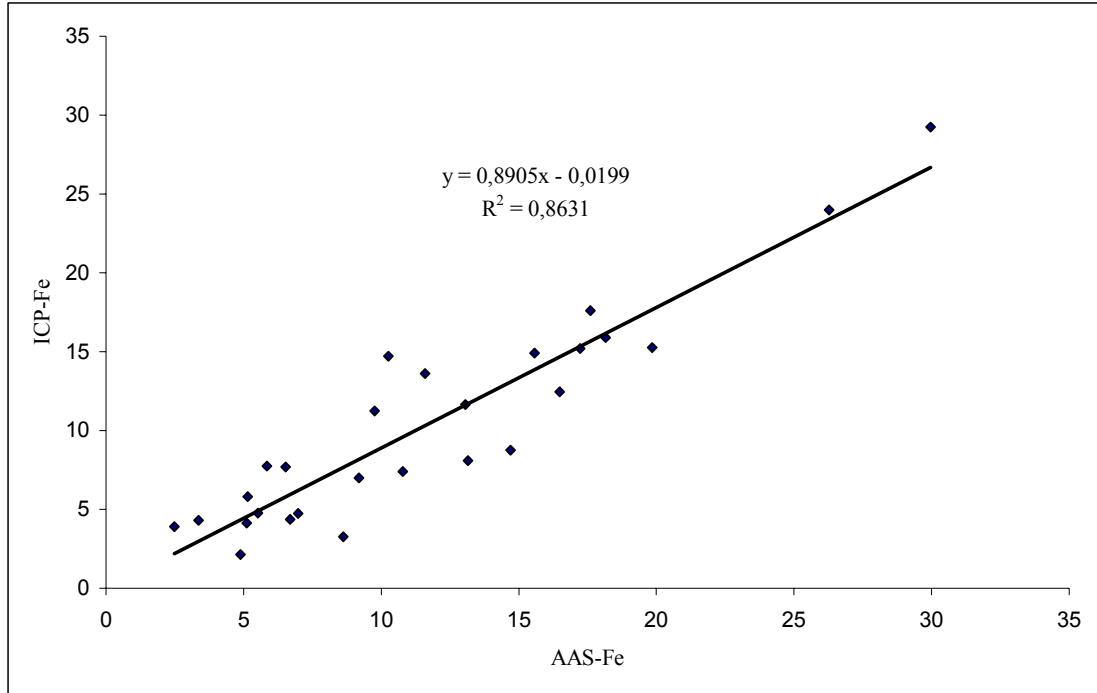
5.1.1. Fe (Demir)

Demir insanlar için çok gerekli bir elementtir ve canlı vücudunda önemli görevleri vardır. Demir hemoglobinin yapısında bulunup, karbondioksit ve oksijenin taşınmasında rol oynamaktadır (Dinçer, 2002).

Demir eksikliği vücutta anemi gibi bir takım hastalıklara yol açmaktadır. Bu yüzden dünya gıda kodeksi tarafından gıdalarda bulunabilecek maksimum demir miktarı 1.5-15 mg/kg olarak belirlenmiştir. Vücut ağırlığının kg'ı başına günlük kabul edilebilir miktar ise 0,8 mg olarak saptanmıştır (tablo 1.1.3).

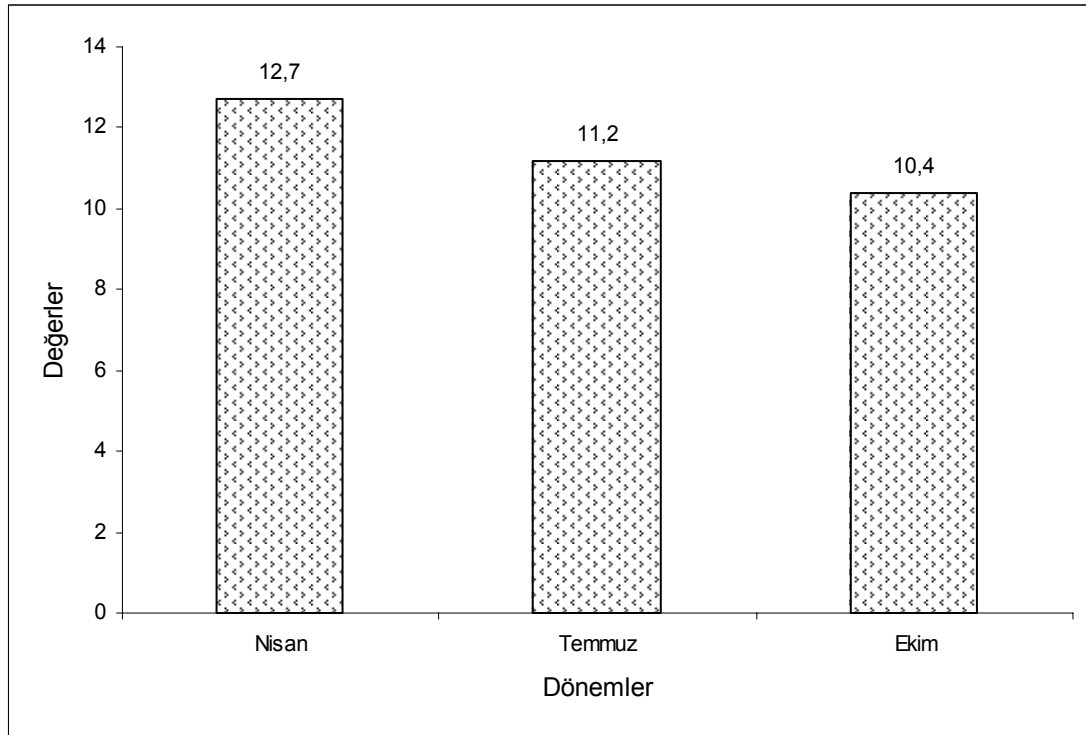
Bu çalışmada elde edilen demir sonuçlarına bakıldığında bu değer AAS ile yapılan ölçümlerde ortalama 11.42 mg/kg, ICP ile yapılan ölçümlerde ise 10.43 mg/kg düzeyinde bulunmuştur. Bulunan bu değerler FAO-WHO'nun öngördüğü üst sınıra yakın olmakla beraber sınırlar içerisinde ve kabul edilebilir düzeydedir.

Bu çalışmada demir analizleri için iki farklı spektroskopik yöntem kullanılmıştır. Hem AAS hem de ICP de ölçülen demir sonuçları karşılaştırıldığında ortaya çıkan grafiğin R^2 si 0.8631 olarak bulunmuştur. Yani her iki yöntemle de ölçülen demir sonuçları %86 oranında birbiri ile benzerlik arz etmektedir (şekil 5.4)



Şekil 5.4 AAS ve ICP ile Ölçülen Fe değerlerinin karşılaştırılması

Her iki yöntemle de bulunan sonuçlar birbiri ile uyumlu olduğu için dönemlere göre demir miktarlarının değerlendirilmesinde AAS ile yapılan ölçümler kullanılmıştır. Bu sonuçlara göre AAS ile ölçülen demir miktarlarının dönemlere göre grafiği aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (şekil 5.5).



Şekil 5.5 AAS ile ölçülen Fe değerlerinin dönemsel grafiği

Demir konsantrasyonu dönemlere göre incelendiğinde AAS ile yapılan ölçümlerde Nisan dönemi demir miktarı ortalama 12.7 mg/kg, temmuz dönemi demir miktarı ortalama 11.2 mg/kg ve ekim dönemi demir miktarı ortalama 10.4 mg/kg olarak bulunmuştur. Buna göre demir miktarları kademeli olarak dönemler boyunca azalmaktadır.

Bulunan bu değerlere bölgeler bazında bakıldığında ise en yüksek değer trafik etkisinin görüldüğü termik santral bölgesinde maksimum olduğu görülmektedir (şekil 5.1, şekil 5.2). D'ambresio ve Marchesini (1982) yaz aylarında artan trafik yoğunluğunun balda demir içeriğini arttırdığını söylemişlerdir (Conti 2001).

Bu çalışmada karayoluna yakın bölgeden toplanan örneklerde de demir içeriği de 13.22 mg/kg ile diğer bölgelere nazaran daha yüksektir. Bu değer AAS ile yapılan analizlerde termik santral civarında 11.25 mg/kg ve referans bölgede 9.15 mg/kg olarak bulunmuştur (şekil 5.1). Bu durumda varılan sonuç nisan döneminde artan trafiğe bağlı olarak demir konsantrasyonunun da arttığı yönündedir.

Bulunan bu değerler yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında Morse'un (1980), Gajek'in (1987), Tong'un (1975), Sevimli'nin (1992) ve Tolon'un (1999) bulduğu değerlerin çok çok altında fakat Darmati'nin (1985), Varju'nun (1970), Crane'nin (1975) ve Günbey-Şerifoğlu'nun (1993) rapor ettiği değerlerin çok üzerinde bulunmuştur. Bunun yanında D'ambrosi'nin bulduğu değerle de uyumludur.

Tolon'un 1999 yılında Muğla ve yöresindeki çam ballarının biyokimyasal ve ağır metal içerikleri üzerine yaptığı çalışmada demir miktarını 135 mg/kg düzeyinde bulmuştur. Bulunan bu değer FAO-WHO gıda kodeksinin belirttiği değerlerin yaklaşık dokuz kat üzerindedir. Sevimli 1992'de yaptığı çalışmada bulduğu demir değerini 201-353 mg/kg, Morse ve Lisk 1980'de ABD'de yaptığı çalışmada bulduğu demir değerini 183 mg/kg olarak açıklamıştır. Bu çalışmalarda bulunan fazlası ile yüksek demir değerleri, demir düzeyinin bölgesel farklılıklara göre geniş bir değişim aralığı gösterdiği şeklinde yorumlanmaktadır.

Bu çalışma, Tolon'un yaptığı çalışma ile benzer olarak Muğla ve yöresindeki ballarda yapılmıştır. Ancak bu çalışmada bulunan ortalama 11.40 mg/kg'lık demir değeri Tolon'un bulduğu değerlerden oldukça farklıdır. Bulunan değerlerin Tolon'un yaptığı çalışma ile benzer yanı sıra, termik santral bölgesindeki değerlerin referans olarak alınan bölgeye nazaran daha fazla olmasıdır. Aynı zamanda bu değer trafik yoğunluğunun olduğu termik santral bölgesinde maksimum düzeydedir.

Yine Günbey-Şerifoğlu'nun 1993 yılında Bencik-Yatağan köyündeki üreticilerden temin edilen ballardaki demir miktarı 19.7 mg/kg olarak bulunmuştur. Bazı örneklerde ise bu değerler 45.6 mg/kg'a kadar çıkmaktadır. Bulunan bu değerler, bu çalışmadaki 11.40 mg/kg değerinin de üzerindedir.

Baldaki eser element miktarı, trafik veya endüstriyel dumanlar dışında topraktaki eser element konsantrasyonları ile de ilişkilidir. Toprağın yapısındaki veya atmosferik çökeltme ile toprağa ulaşan elementler buradan bitkiye nektara ve oradan

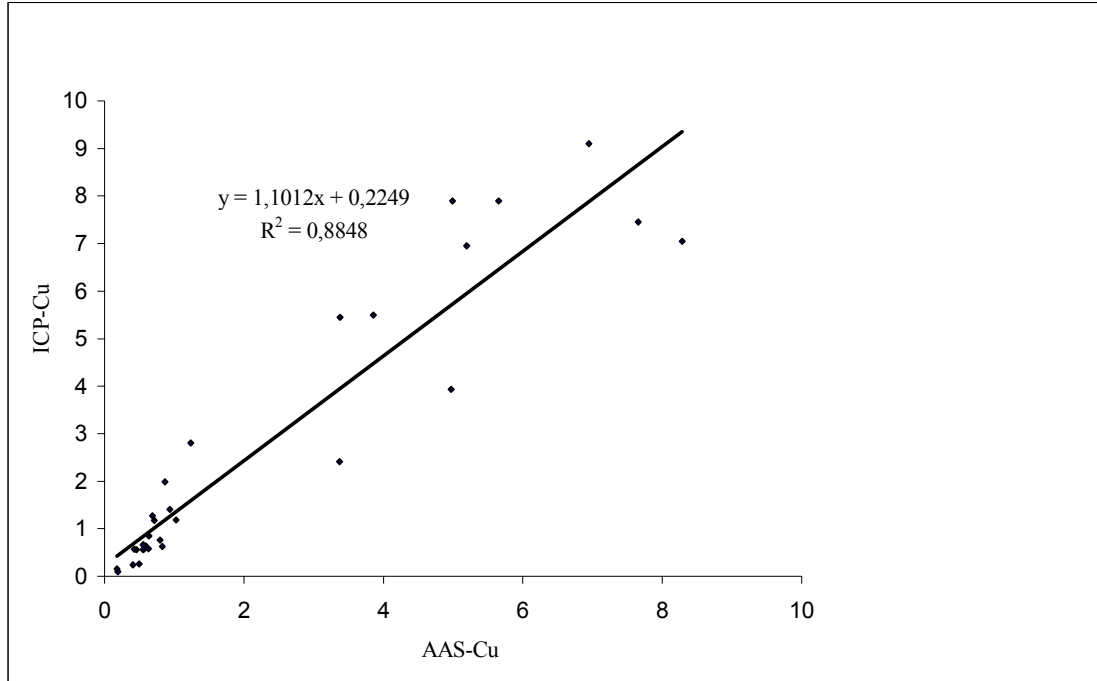
da bala geçmektedir. Toprak pH'sının 6'dan düşük olması demirin bitkiler tarafından emilimini arttırmaktadır (Günbey-Şerifoğlu,1996).

Ersen ve Önal (1986) havadaki metal kirliliğinin toprak kirliliğine neden olduğunu dolayısı ile bu kirlenmenin topraklarda yetişen bitkilere ve bitkileri ziyaret eden arılardan elde edilen bala yansıdığını belirtmektedir. Bu yoruma uygun olarak termik santrallere yakın olan örneklerdeki demir miktarları mukayese edildiğinde termik santral civarında bulunan miktar referans bölgede bulunan değerden fazla fakat yol kenarında bulunan değerden daha düşük olarak bulunmuştur.

5.1.2. Cu (Bakır)

FAO-WHO gıda kodeksi (1989) bakır için gıdalarda bulunabilecek maksimum miktarı 0,1-5.0 mg/kg olarak belirlemiş ve vücut ağırlığının kg'ı başına günlük alınabilecek dozu 0,005-0,5 mg olarak saptamıştır (tablo 1.1.3).

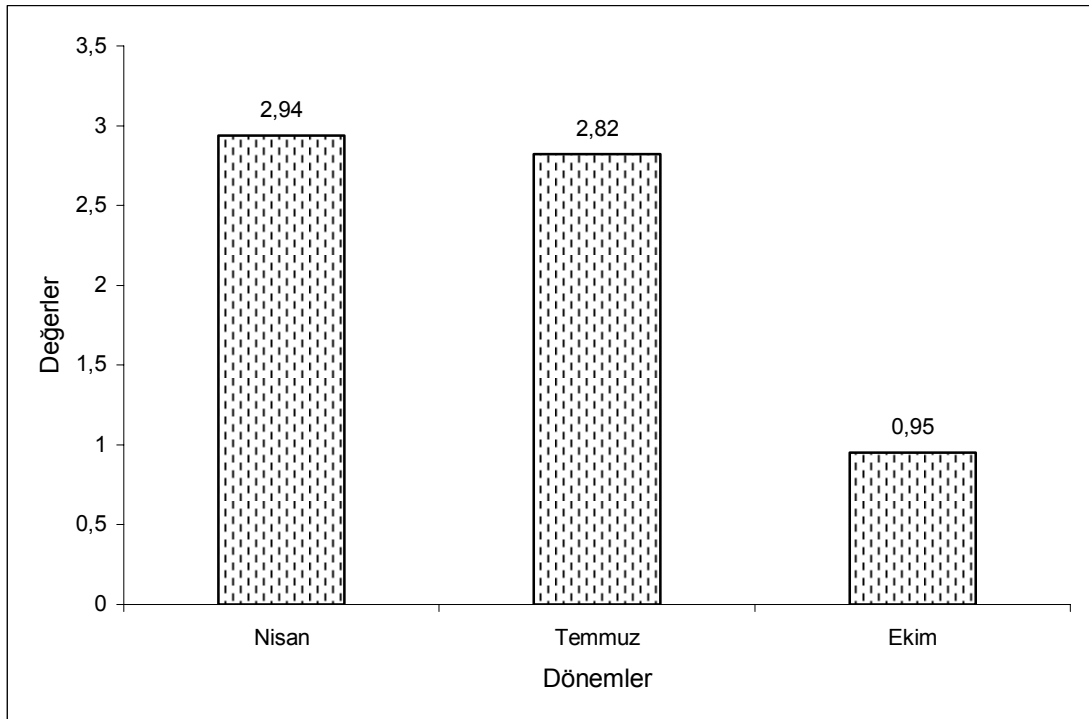
İki farklı spektroskopik yöntemle yapılan bu çalışmada baldaki bakır miktarı AAS ile yapılan analizlerde ortalama 2.236 mg/kg, ICP ile yapılan analizlerde 2.687 mg/kg olarak bulunmuştur.



Şekil 5.6 AAS ve ICP ile ölçülen Cu değerlerinin karşılaştırılması

Hem AAS hem de ICP de ölçülen bakır sonuçları karşılaştırıldığında ortaya çıkan grafiğin R^2 si 0.8848 olarak bulunmuştur. Yani her iki yöntemle de ölçülen bakır sonuçları %89 oranında birbiri ile benzerlik arz etmektedir (şekil 5.6).

Her iki yöntemle de bulunan sonuçlar birbiri ile uyumlu olduğu için dönemlere göre bakır miktarlarının değerlendirilmesinde AAS ile yapılan ölçümler kullanılmıştır. Bu sonuçlara göre AAS ile ölçülen bakır miktarlarının dönemlere göre grafiği aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (şekil 5.7).



Şekil 5.7 AAS ile ölçülen Cu değerlerinin dönemsel grafiği

Dönemlere göre bulunan sonuçlara bakıldığında AAS ile yapılan ölçümlerde nisan dönemi bakır miktarı ortalama 2.938 mg/kg, temmuz dönemi bakır miktarı ortalama 2.823 mg/kg ve ekim dönemi bakır miktarı ortalama 0.948 mg/kg olarak bulunmuştur. Bakır sonuçları kademeli olarak azalmakla birlikte nisan ve temmuz dönemlerinde birbirine çok yakındır. Büyük oranda bir azalmaya ekim döneminde

rastlanmaktadır. Bulunan bu değerler gıda tüzüğünde belirtilen sınırların içerisinde yer almaktadır.

Jones (1987) yıllara göre ballarda bakır düzeyinin farklılık göstermesinin topraktaki, havadaki bakır konsantrasyonuna ve bitkilerin atmosferdeki bakır moleküllerini hapsedme yeteneklerine bağlı olabileceğini bildirmiştir. Aynı araştırmacı, toprakta ve balda yaptığı bakır analizi sonuçlarına göre toprakta 8.5-205 mg/kg, balda 0.035-6.51 mg/kg düzeyinde bakır saptanmıştır. Bu sonuçlar, yöredeki toprağın yapısında bakır düzeyinin balda saptandan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu bulgular Önder ve Tezcan (1988)'in, balda, topraktaki düzeyden daha az bakır bulunması, arıların bitkilerden aldıkları metal kirliliğine doğal süzgeç görevi yaparak, metal kirliliğini balda daha az yansıttıkları görüşüyle paralellik göstermektedir.

Bu çalışmada elde edilen bakır sonuçları bölgeler bazında değerlendirildiğinde ise hem AAS ile hem de ICP ile yapılan analizlerde elde edilen değerler termik santrale yakın bölgelerde sırası ile 2.72 mg/kg ve 3.14 mg/kg, karayoluna yakın noktalarda bulunan kovanlardan elde edilen örneklerde sırası ile 2.14 mg/kg ve 2.98 mg/kg, referans bölgelerde ise sırası ile 1.18 mg/kg ve 1.11 mg/kg düzeyindedir (şekil 5.1, şekil 5.2). Bu sonuç, yola yakın yerleştirilen kovanlardan elde edilen bal örneklerinde, referans bölgelere göre daha yüksek fakat termik santralin yanından elde edilen değerlerden daha düşüktür. Günbeyoğlu (1992), Yatağan termik Santraline yakın ve uzak bölgelerden aldığı toprak örneklerinde analiz sonucunda, bakır içeriğinin termik santrale yakın (600 m) bölgelerde 780 mg/kg, uzak (3 km) bölgelerde ise 240 mg/kg, olarak saptamıştır. Ayrıca bu sonuç, yola yakın yerleştirilen kovanlardan elde edilen bal örneklerinde, egzoz gazlarındaki metal kalıntılarının balda daha fazla yansıdığını bildiren Önder ve Tezcan (1988)'in görüşleriyle uyumludur.

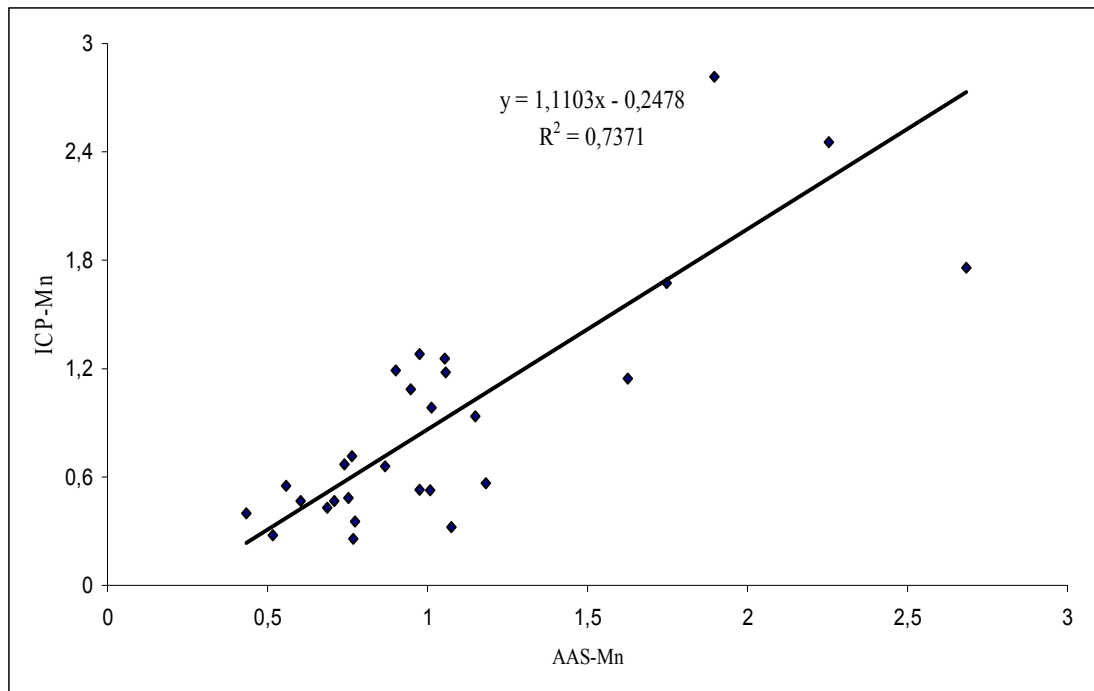
Günbey-Şerifoğlu'nun 1993 yılında yaptığı çalışmada Bencik-Yatağan köyünden alınan bal örneklerindeki bakır miktarını 0.45-1.24 mg/kg olarak bulmuştur. Tüm balların ortalama bakır miktarı ise 0.99 mg/kg'dır. Bu çalışmada Bencik-Yatağan köyünden alınan bal örneklerindeki bakır miktarı ise AAS ile yapılan analizlerde ortalama 2.04 mg/kg ve ICP ile yapılan analizlerde ortalama 1.71 mg/kg olarak bulunmuştur. 1993 yılında Günbey-Şerifoğlu'nun bulunduğu değerler 2004 yılında aynı bölgede yapılan bu çalışmada bulunan değerlerin neredeyse iki katıdır.

Bulunan bu değerler yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında Jones'in (1987) ve Tolon'un (1999) bulduğu değerlerin altında fakat yapılan diğer çalışmaların üzerinde bulunmuştur (tablo 5.1). Bulunan bu sonuçların yüksek olmasına sebep olarak zirai ilaçların bakır içerikli olması gösterilebilir. CuSO_4 asmalarda ve çeşitli tarımsal ürünlerde fungusit olarak kullanılmaktadır.

Bulunan bu değerlerin yüksek çıkmasının başka bir sebebi de balların hazırlanması, süzülmesi ve depolanması esnasında Zn ve Cu bulaşması olabileceğidir. Bu metallerin alaşımları yada galvanizli demirden yapılmış ekipmanlar ile balın doğrudan temas etmesiyle bulaşma meydana gelmektedir. Jones (1987) ambalajlama için kullanılan kapaklarda yaptığı ölçümde $80 \mu\text{g/kg}$ Pb ve Cu saptamıştır.

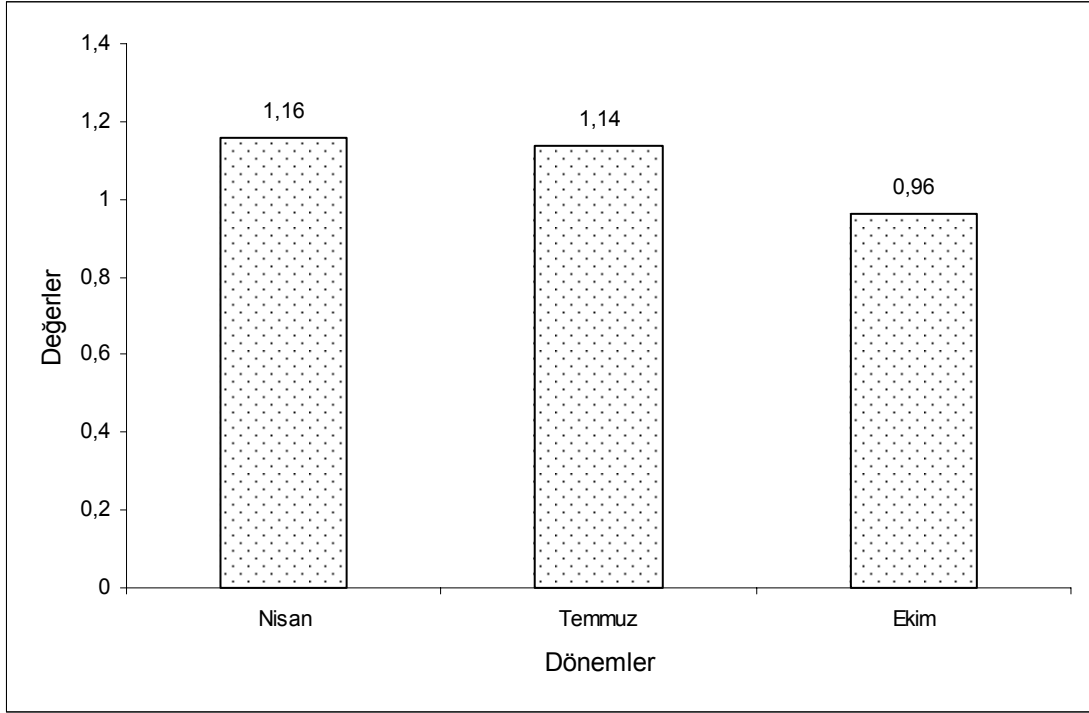
5.1.3. N (Mangan)

Yapılan analizlerde mangan konsantrasyonu AAS ile yapılan ölçümlerde ortalama 1.084 mg/kg , ICP ile yapılan ölçümlerde de 1.028 mg/kg olarak bulunmuştur.



Şekil 5.8 AAS ve ICP ile ölçülen Mn değerlerinin karşılaştırılması

Hem AAS hem de ICP de ölçülen mangan sonuçları karşılaştırıldığında ortaya çıkan grafiğin R^2 si 0.7371 olarak bulunmuştur. Yani her iki yöntemle de ölçülen mangan sonuçları %74 oranında birbiri ile benzerlik arz etmektedir (şekil 5.8).



Şekil 5.9 AAS ile ölçülen Mn değerlerinin dönemsel grafiği

Bu sonuçlara dayanarak AAS ile ölçülen mangan miktarlarının dönemlere göre sonuçları yukarıdaki şekilde gösterilmektedir (şekil 5.9).

AAS ile yapılan ölçümlerde nisan dönemi mangan miktarı ortalama 1.160 mg/kg, temmuz dönemi mangan miktarı ortalama 1.135 mg/kg ve ekim dönemi mangan miktarı ortalama 0.957 mg/kg olarak bulunmuştur. Bakır miktarı ile benzer şekilde mangan miktarları da nisan ve temmuz dönemlerinde birbirinin neredeyse aynı iken ekim döneminde düşüş göstermektedir.

Bu çalışmadaki değerler bölgelere göre değerlendirildiğinde ise; AAS ile ölçümü alınan örneklerdeki mangan değeri ile ICP de ölçülen örneklerdeki mangan değerleri birbirine benzerlik arz etmektedir. Termik santral bölgesinde mangan değeri AAS'de

1.23 mg/kg, ICP'de ise 1.08 mg/kg, trafik kirliliğinin olduğu bölgede sırası ile 0.93 mg/kg ve 1.12 mg/kg, referans bölgelerde ise 0.95 mg/kg ve 0.77 mg/kg olarak bulunmuştur. Ballarda saptanan mangan miktarı topraktan ve bitkiden bala geçen miktar olarak kabul edilebilir (Günbey-Şerifoğlu 1999).

Referans bölgesinden toplanan bal örneklerindeki mangan miktarları ile yatağan termik santraline 18-20 km mesafeden alınan örneklerdeki mangan miktarları karşılaştırıldığında bulunan değerler arasında çok önemli bir farkın olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda termik santrallerin ballardaki mangan miktarı üzerinde etkisi olmadığı söylenebilir.

Conti ve arkadaşları (2000) Roma merkezinde taşıt trafiğinin yoğun olduğu bölgeden alınan ballarda metal içeriklerinin referans olarak seçilen bölgeden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Tolon'da 1999 yılında yaptığı çalışmada ballardaki mangan konsantrasyonu üzerine trafiğin etkisinin önemli olduğunu bildirmiştir. Fakat bu araştırmada elde edilen sonuçlar, baldaki mangan konsantrasyonu üzerine trafik kirliliğinin etkisinin önemli olmadığını da ortaya koymaktadır. Yola yakın bölgelerdeki bal örneklerinin mangan konsantrasyonu referans bölgeden elde edilen örneklerin mangan sonuçları ile uyum içerisindedir.

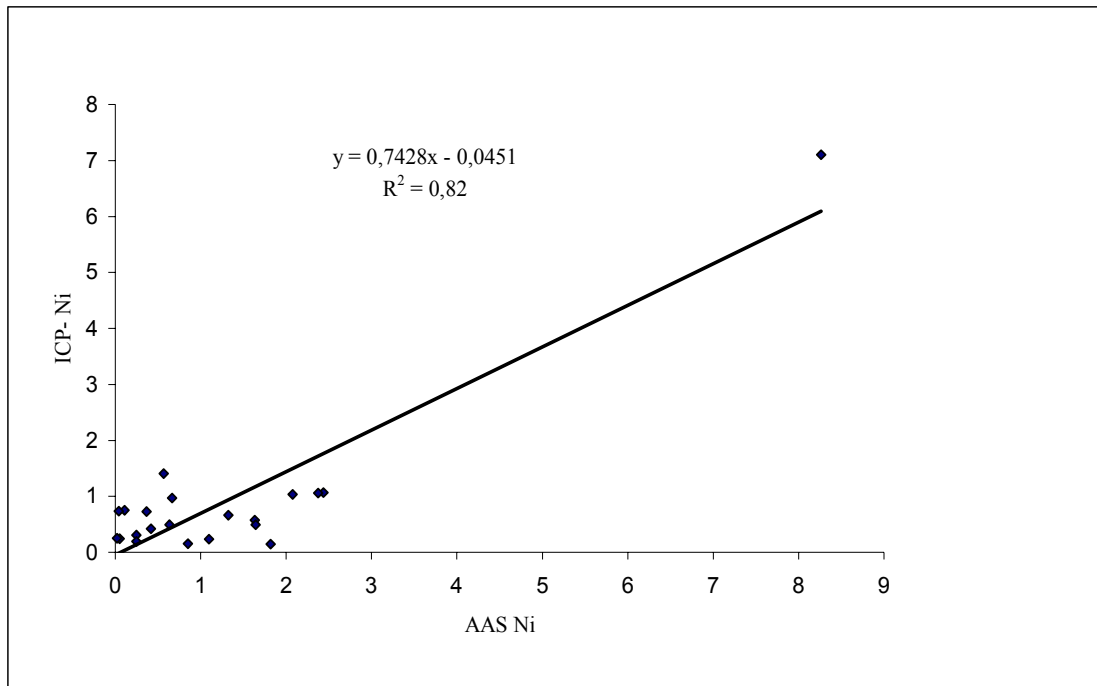
Günbey-Şerifoğlu'nun 1993 yılında Bencik-Yatağan köyü üreticilerinden farklı yıllarda alınan ballarda tespit ettiği ortalama mangan düzeyi 0.383 mg/kg ile 0.749 mg/kg arasında değişmektedir. Ege bölgesinde çeşitli yerlerde üretilen tüm balların ortalama mangan değerleri ise 0.679 mg/kg olarak bulunmuştur. 2004 yılında yapılan bu çalışmada ise Bencik-Yatağan köyünden alınan örneklerdeki mangan değerleri AAS ile yapılan analizde 0.75-1.18 mg/kg, ICP ile yapılan analizlerde 0.48-0.57 mg/kg arasında değişmektedir. Bulunan bu değerler Günbey-Şerifoğlu'nun rapor ettiği mangan değerleri ile benzerlik göstermektedir.

Bu değerler diğer ülkelerde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında Morse'un (1980), D'ambrosio (1982), Tolon'un (1999) ve Tong'un (1975) rapor ettiği değerlerin altında, fakat Varju'nun (1970) ve Crane'nin (1975) rapor ettiği değerlerin üzerindedir. Bu çalışmada bulunan değerler Darmati 'nin (1985) ve Günbey'in (1993) rapor ettiği değerlerle uyumludur (tablo 5.1).

5.1.4. Ni (Nikel)

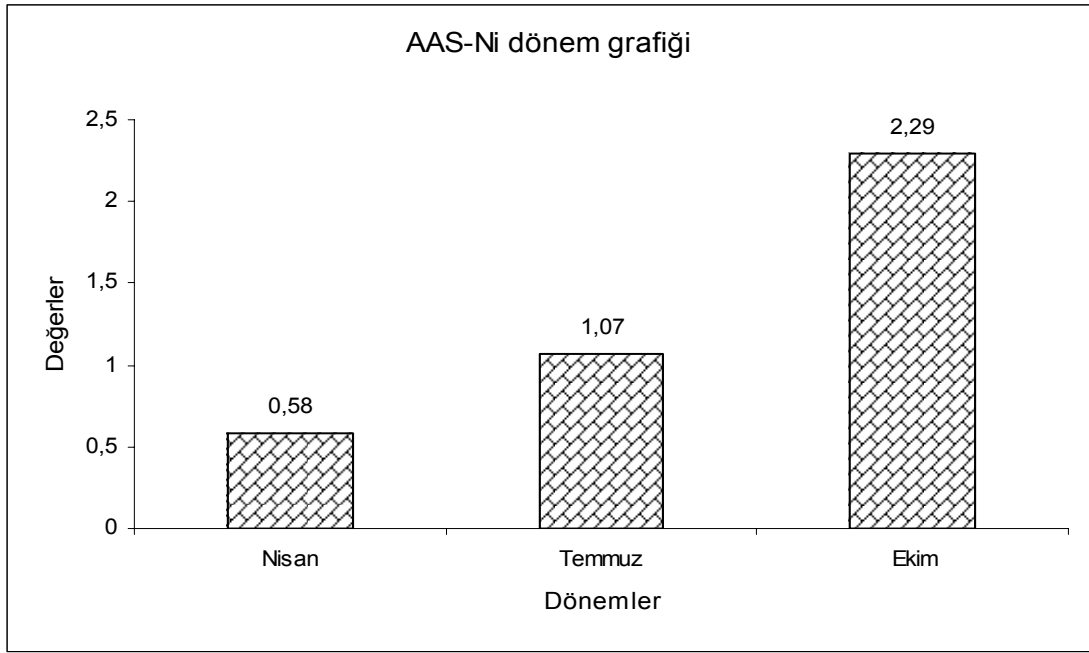
Yapılan analizlerde nikel konsantrasyonu AAS ile yapılan ölçümlerde ortalama 1.306 mg/kg, ICP ile yapılan ölçümlerde de 0.864 mg/kg olarak bulunmuştur.

Hem AAS hem de ICP de ölçülen nikel sonuçları karşılaştırıldığında ortaya çıkan grafiğin R^2 si 0.82 olarak bulunmuştur. Yani her iki yöntemle de ölçülen nikel sonuçları %82 oranında birbiri ile benzerlik arz etmektedir (şekil 5.10).



Şekil 5.10 AAS ve ICP ile ölçülen Ni değerlerinin karşılaştırılması

Çalışmada bulunan bu değerleri bölgelere göre değerlendirdiğimizde ise; AAS ile ölçümü alınan örneklerdeki nikel değeri ile ICP de ölçülen örneklerdeki nikel değerleri termik santral bölgesinde ve referans bölgelerde birbirine benzerlik arz etmemekte sadece trafik kirliliğinin olduğu bölgede benzerlik göstermektedir. Termik santral bölgesinde nikel değeri AAS'de 1.87 mg/kg, ICP'de ise 1.04 mg/kg, referans bölgelerde AAS'de 0.95 mg/kg ve ICP'de 0.42 mg/kg trafik kirliliğinin olduğu bölgede ise sırası ile 0.93 mg/kg ve 1.12 mg/kg, olarak bulunmuştur.



Şekil 5.11 AAS ile ölçülen Ni değerlerinin dönemsel grafiği.

AAS ile ölçülen nikel miktarlarının dönemlere göre sonuçları ise yukarıdaki şekilde gösterilmektedir (şekil 5.11).

AAS ile yapılan ölçümlerde nisan dönemi nikel miktarı ortalama 0.584 mg/kg, temmuz dönemi nikel miktarı ortalama 1.072 mg/kg ve ekim dönemi nikel miktarı ortalama 2.292 mg/kg olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler demir, bakır ve manganın aksine dönemlere göre kademeli bir artış göstermektedir.

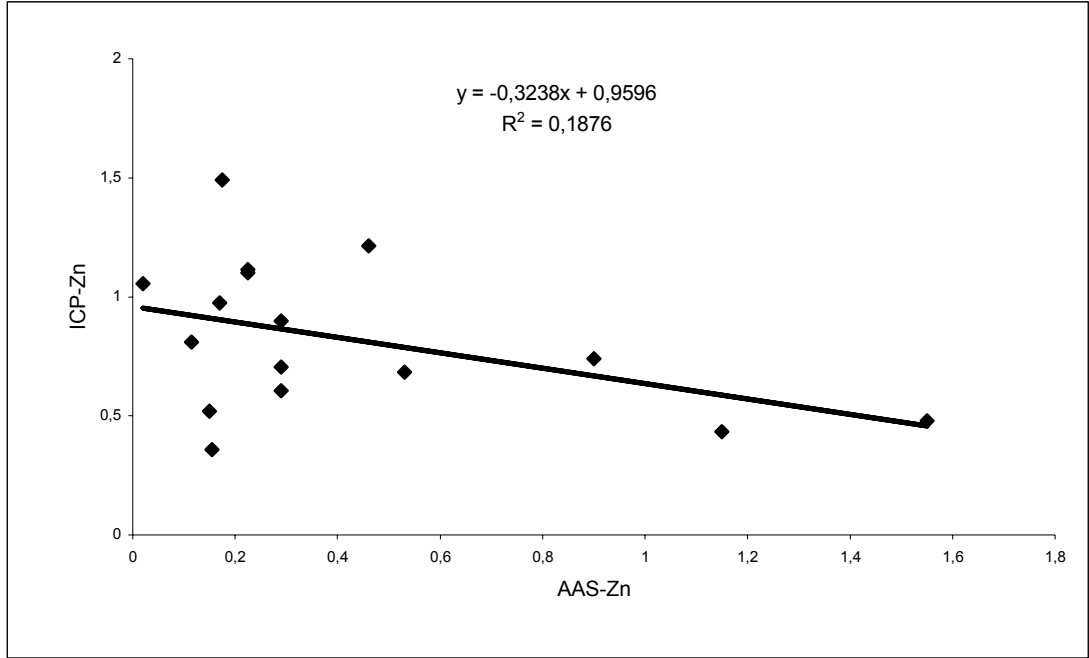
Bu değerler diğer ülkelerde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında AAS ile yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçlar Morse'un (1980) sonuçları ile uyum içinde iken Darmati'nin (1985) ve Caroli (2000)'in tespit ettiği sonuçların üzerindedir (tablo 5.1).

5.1.5. Zn (Çinko)

Gıda kodeksi gıdalarda bulunabilecek maksimum çinko düzeyini 5 mg/kg günlük vücut ağırlığının kg'ı başına alınacak düzeyi ise 0,3-1,0 mg olarak belirlemiştir. Ayrıca gıdalarda bulunabilecek maksimum Fe ,Cu, Zn toplamı da 20 mg/kg dır (tablo 1.1.3).

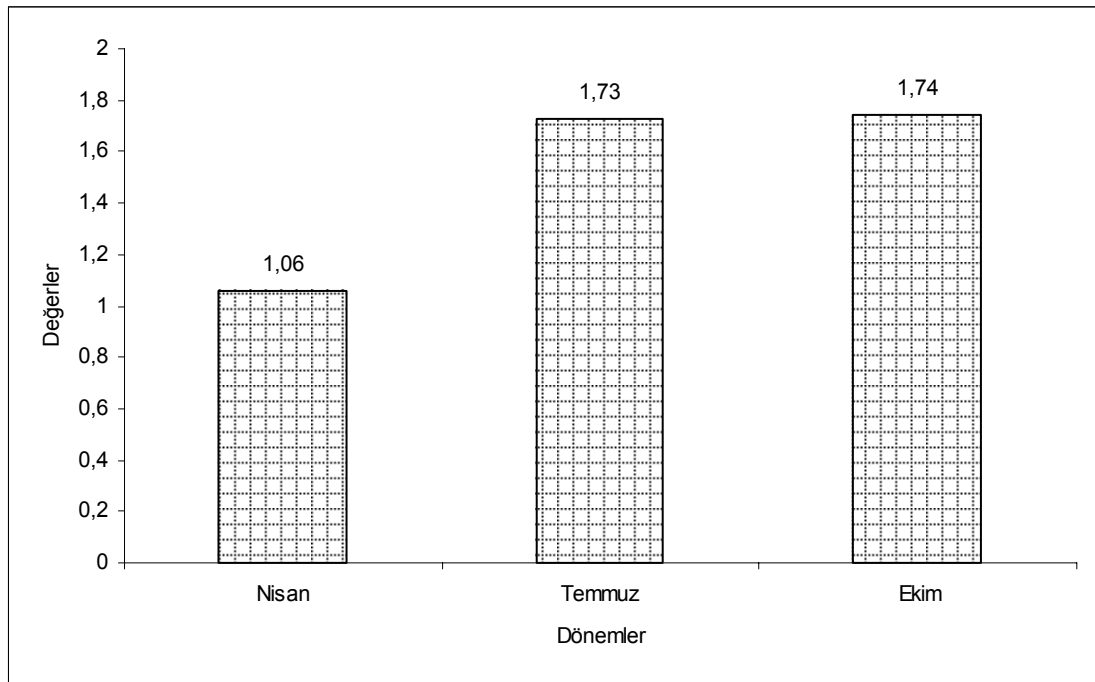
Yapılan analizlerde çinko konsantrasyonu AAS ile yapılan ölçümlerde ortalama 0.388 mg/kg, ICP ile yapılan ölçümlerde de 1.51 mg/kg olarak bulunmuştur.

Çinko ölçümleri açısından hem AAS hem de ICP de bölgeler bazında ortalamalar alındığında paralel sonuçlar çıkmasına rağmen (şekil 5.1, şekil 5.2) tüm ölçümler karşılaştırıldığında karşılaştırma katsayıları $R^2=0.1876$ gibi düşük bir değer çıkmaktadır. Yani her iki yöntemle de ölçülen çinko sonuçları %19 oranında birbiri ile benzerlik arz etmektedir (şekil 5.12). Buna neden olarak çinko ölçümlerinde AAS'de optimum şartların sağlanamaması gösterilebilir.



Şekil 5.12 AAS ve ICP ile ölçülen Zn değerlerinin karşılaştırılması.

Çinko ölçümlerinde kullanılan iki yöntemin birbiri ile birebir benzerlik göstermemesi nedeni ile değerlendirme yaparken ICP'de elde edilen dönemsel sonuçlar kullanılmıştır.



Şekil 5.13 ICP ile ölçülen Zn değerlerinin dönemsel grafiği

ICP ile yapılan analizlerde Nisan dönemi çinko miktarı ortalama 1.06 mg/kg, temmuz dönemi çinko miktarı ortalama 1.73 mg/kg ve ekim dönemi çinko miktarı ortalama 1.74 mg/kg olarak bulunmuştur. AAS ile yapılan ölçümlerde ise nisan dönemi çinko miktarı ortalama 0.482 mg/kg, temmuz dönemi çinko miktarı ortalama 0.402 mg/kg ve ekim dönemi çinko miktarı ortalama 0.28 mg/kg olarak bulunmuştur.

Bulunan çinko değerleri bölgelere göre karşılaştırıldığında ise AAS de elde edilen sonuçlarda termik santral bölgesi ile referans bölgedeki sonuçlar birbirine çok yakın bulunmuştur. Termik santral civarında 0.35 mg/kg, trafik kirliliğinin olduğu bölgede 0.47 mg/kg ve referans bölgesinde 0.36 mg/kg dır. ICP ile yapılan ölçümlerde de AAS ile yapılan analizlere paralel olarak Termik santral civarında 1.39 mg/kg, trafik kirliliğinin olduğu bölgede 1.94 mg/kg ve referans bölgesinde 1.15 mg/kg olarak bulunmuştur (şekil 5.1, şekil 5.2). Nitekim Tolon'un 1999 yılında Muğla yöresindeki balların çinko düzeyleri ile ilgili yaptığı çalışmada termik santrallere yakın yerlerden elde edilen bal örneklerinin uzak noktalardan elde edilenlere göre 1.68 mg/kg daha düşük düzeyde çinko içerdiği saptanmıştır.

Bu bulgulardan yararlanarak termik santrallerin balların çinko düzeyi üzerinde olumsuz bir etkisinin görülmediği söylenebilir. Fakat her iki yöntemle de yapılan ölçümlerde trafik etkisinin görüldüğü termik santral bölgesinde çinko konsantrasyonu diğer iki bölgeye nazaran daha yüksek bulunmuştur. Bu durumda trafik yoğunluğunun olduğu termik santral bölgesinde diğer bölgelere göre yüksek bulunan çinko miktarı trafik kirliliğinin ballardaki çinko düzeyine olumsuz etkisi olduğu şeklinde açıklanabilir.

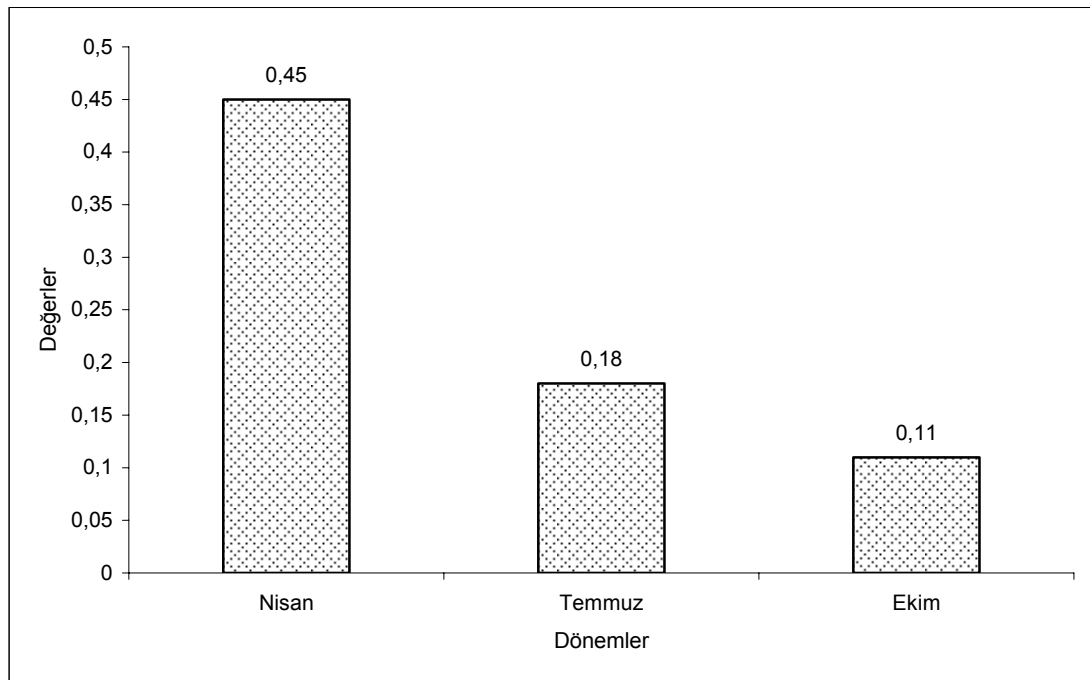
Bölgelerdeki örneklerde yapılan ölçümlerde bölgeler arasında farklı çıkan değerler, balların hazırlanması ve ambalajlanması esnasında galvanizli konteynırlarla temasından olabilmektedir (Tong 1975, Jones 1987). Fakat bu çalışmada örnekler direk olarak üreticisinden alındığı için bu durum toprağın çinko yönünden zengin olması ve bunun bala yansması şeklinde de açıklanabilir.

Bu değerler diğer ülkelerde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında Günbey-Şerifoğlu (1993)'nin 1.52, Üren (1998)'nin 1.41, Caroli (2000)'nin 0.405 yaptığı çalışmalarla uyumlu, fakat Morse (1980)'un çalışmasındaki sonuçlara kıyasla çok daha düşüktür (tablo 5.1). Günbey-Şerifoğlu'nun 1993'de yaptığı çalışmada çinko konsantrasyonu 1.18-1.34 mg/kg olarak saptanmıştır. İncelenen tüm balların ortalama çinko değeri ise 1.52 mg/kg olarak bulunmuştur. Günbey-Şerifoğlu'nun bulunduğu değerler bu çalışmada ICP ile yapılan analizlerde elde edilen değerlerle uyum içerisindedir. Ayrıca bu çalışmadaki değerler gıda tüzüğünde belirtilen sınırlarla da uyumludur.

5.1.6. Pb (Kurşun)

Kurşunun herhangi bir fonksiyonu olmamakla rağmen doğal olarak tüm besinlerde eser miktarda bulunmaktadır (Üren-Şerifoğlu 1996). Bu çalışmada elde edilen değerler 0.043 mg/kg ile 3.055 mg/kg arası değişmektedir. Maksimum değer olan 3.055 mg/kg değerine sadece Yatağan-Bayır mevkiinden alınan örnekte rastlanmıştır. Tüm balların ortalaması ise 0.248 mg/kg olarak bulunmuştur.

ICP ile ölçülen örneklerin dönemlere göre kurşun konsantrasyonlarına bakıldığında özellikle nisan döneminde 0.447 mg/kg gibi diğer dönemlere göre yüksek bir değer çıkmıştır. Bu değer temmuz döneminde 0.183 mg/kg ve ekiminde 0.114 mg/kg olarak bulunmuştur (şekil 5.14).



Şekil 5.14 ICP ile ölçülen Pb değerlerinin dönemsel grafiği

Nisan dönemindeki değerin yüksek çıkmasının sebebi bu dönemdeki Yatağan-Bayır bölgesinden toplanan balların kurşun konsantrasyonunun çok yüksek olmasıdır. Bu değer yüzünden ortalama çok yüksek çıkmaktadır. Bu değer alınmadığında ise ortalama 0.181 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Temmuz dönemi yaz aylarını kapsadığı için ve yaz aylarında da bu bölgedeki trafiğin yoğun olduğu düşünüldüğünde bu sonuç kaçınılmazdır.

Kurşun konsantrasyonuna termik santrallerin etkisi incelendiğinde ise termik santralin etkisinin görüldüğü bölgedeki konsantrasyonlar ortalama 0.155 mg/kg dır. Bu değer trafik yoğunluğunun olduğu bölgede 0.503 mg/kg ve referans bölge olarak belirlenen bölgede ise 0.098 mg/kg dır. Saptanan Pb konsantrasyonlarına bakılınca trafik yoğunluğunun fazla olduğu termik santral bölgesindeki kurşun konsantrasyonu termik santral civarındakinden fazladır (şekil 5.3). Bu sonuçlarda kurşun konsantrasyonu üzerinde trafiğin olumsuz bir etkisinin olduğunu ortaya koymaktadır.

Literatürlerde saptanan değerlere bakıldığında ise Pb miktarının 0.05-3.19 mg/kg aralığında değiştiği görülmektedir. Fakat Tolon'un (1990) yaptığı çalışmada bu değer

32.95 mg/kg olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer FAO-WHO'nun bildirdiği değerlerin çok üzerindedir. Bu değer aynı zamanda Türkiye'de ve dünyada yapılan diğer bütün çalışmalarda bulunan değerlerden oldukça yüksektir. Tolon bu değerlerin yüksek çıkmasını kurşun konsantrasyonunun çok geniş bir varyasyon göstermesi ile açıklamıştır. Aynı zamanda Jones (1987)'in çalışmasına dayanarak baldaki kurşun konsantrasyonuna kirletici kaynakların, bitki türünün, arıların nektar toplama zamanı ve sıklığının, su kaynaklarının, mevsimin, yağmurların, çiçeklerin atmosferdeki partikülleri hapsedme yeteneğinin etki ettiği sonucuna varmıştır.

Günbey-Şerifoğlu'nun (1993) Ege bölgesi ballarında yaptığı çalışmada bu yapılan çalışmadakine benzer olarak Bencik köyünden alınan örneklerdeki kurşun konsantrasyonu 0.033 mg/kg olarak bulunmuştur. Çalışmada incelenen tüm balların ortalama kurşun konsantrasyonları ise 0.28 mg/kg olarak bulunmuştur.

Geçmiş yıllarda Yatağan yöresinden alınan toprakta yapılan kurşun ölçümleri Gülbayoğlu (1992) tarafında 1.440-680 mg/kg, Özpetek ve Maytalman (1997) tarafından ise 2-64 mg/kg gibi oldukça yüksek değerlerde bulunmuştur (Tolon, 1999). Yapılan bu çalışmada Bencik-Yatağan ve Bayır-Yatağan mevkilerinden toplanan bal örneklerinde kurşun konsantrasyonu sırası ile Bencik-Yatağan'da 0.05-0.27 mg/kg ve Bayır-Yatağan'da 0.07-3.04 mg/kg olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler en yüksek değer olan nisan dönemi Bayır-Yatağan balı hariç diğer bütün çalışmalardaki değerlerin altındadır.

Balların metal içeriğine bir çok faktörün etki ettiği bilinmektedir. Örneğin yaz aylarında arıların farklı yönlere dağılım göstermelerinden dolayı yoğun bal yapımı esnasında yan yana iki kovanda bile farklı elementel içerik olabilmektedir (Tong, 1975).

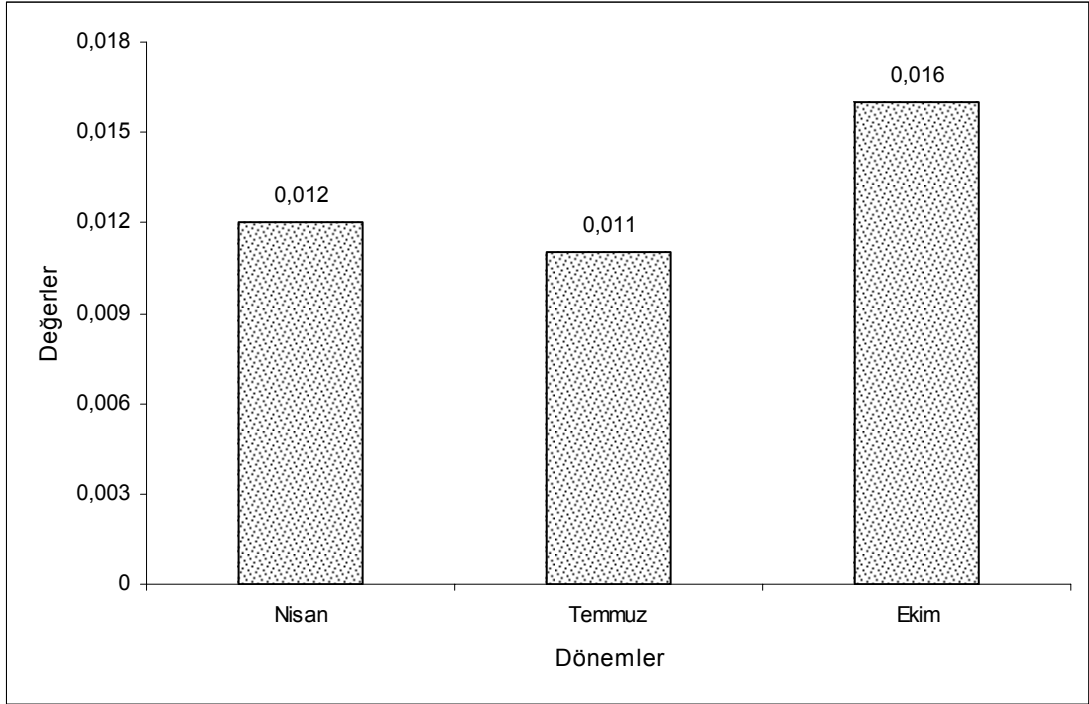
5.1.7. Cd (Kadmiyum)

Kadmiyumun çevre kirliliği dışındaki bulaşma kaynakları plastik ve teneke kutuda depolama ve ambalajlamadan kaynaklandığı belirtilmektedir (Stein ve Umland, 1987).

Gıda kodeksi tarafından gıdalarda bulunabilecek maksimum Cd düzeyi henüz belirlenmemiştir. Fakat vücut ağırlığının kg'ı başına haftalık alınabilecek miktar 0.0067-0.0083 mg/kg olarak saptanmıştır (tablo 1.1.3).

Bu çalışmada kullanılan bal örneklerinde kadmiyum düzeyleri gıda kodeksinde verilen değerlere göre oldukça yüksek bulunmuştur. Analiz edilen çam ballarında kadmiyum düzeyi ortalama 0.013 mg/kg dır.

ICP ile ölçülen kadmiyum konsantrasyonu dönemlere göre incelendiğinde ise nisan döneminde ortalama 0.012 mg/kg, temmuz döneminde ortalama 0.011 mg/kg ve ekim döneminde ortalama 0.016 mg/kg olarak tespit edilmiştir (şekil 5.15).



Şekil 5.15 ICP ile ölçülen Cd değerlerinin dönemsel grafiği

Bölgelere göre ortalama değerlere bakıldığında ortaya çok ilginç bir tablo çıkmaktadır. Referans bölge olarak seçilen bölgedeki kadmiyum konsantrasyonu

termik santral bölgesi ve trafik etkisinin görüldüğü termik santral bölgesinden daha fazladır (şekil 5.3). Ayrıca trafikten etkilenmediği düşünülen termik santral bölgesindeki 0.0124 mg/kg olan değer, trafik yoğunluğunun olduğu termik santral bölgesinde 0.0112 mg/kg olan değerden az bir farkla da olsa daha yüksektir. Bu durum termik santralin ve trafik yoğunluğunun baldaki kadmiyum düzeyi üzerinde etkisinin olmadığı şeklinde açıklanabilir. Fakat bu görüş Demirsoy (1985), Gülbayoğlu (1992), Günbey-Şerifoğlu (1993) ve Tolon (1999) tarafından trafiğin yoğun olduğu yollara ve şehir merkezlerine yakın bulunan kovanlardan elde edilen bal örneklerinin yoğun olarak kadmiyum içerdiğini öne süren görüşleri ile uyumlu değildir. Nitekim Tolon 1999 da yaptığı çalışmada bal örneklerindeki kadmiyum düzeyini 12.4 mg/kg olarak tespit etmiştir. Bu değer yola yakın yerlerden alınan örneklerde 16.85 mg/kg, yoldan uzak olan noktalardan alınan örneklerde 7.96 mg/kg olarak bulunmuştur.

Günbey-Şerifoğlu'da 1993 yılında Ege bölgesi ballarında yaptığı araştırmada tüm çam ballarının ortalama kadmiyum miktarını 0.0095 mg/kg olarak bildirmiştir. Bu değer Bencik-Yatağan yöresinden sağlanan bal örneklerinde en düşük 0.0038 mg/kg, en yüksek 0.019 mg/kg ve ortalama 0.011 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, Bencik-Yatağan yöresinden alınan bal örneklerinin kadmiyum miktarı da en düşük 0.006 mg/kg, en yüksek 0.011 mg/kg ve ortalama 0.0086 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Bulunan bu değerler Türkiye'de ve Dünya'da yapılan diğer çalışmalarla kıyaslandığında ise bu çalışmada bulunan ortalama 0.013 mg/kg değeri, Üren'in (1998) 0.011 mg/kg, Przybylowski'nin (2001) 0.015 mg/kg ve Stein'in (1986) 0.015 mg/kg olarak bildirdiği değerler ile uyumludur. Bu değer Caroli'nin (2000) 0.009 mg/kg ve Günbey-Şerifoğlu'nun (1993) 0.009 mg/kg olarak bildirdiği değerlerin üzerindedir. Fakat Conti'ni (2000) 0.063 mg/kg, Cimino'nun (1984) 0.024 mg/kg, Crajewska'nın (1984) 0.26 mg/kg, Tong'un (1975) 0.028 mg/kg, Bogdanov'un (1986) 0.056 mg/kg, Darmati'nin (1985) 0.05 mg/kg ve Morse'un (1980) 0.267 mg/kg olarak bildirdiği kadmiyum değerlerinin altındadır. Tablo 5.1 da tek göze çarpan 15.40 mg/kg kadmiyum değeri Tolon'a ait olup bu değer bildirilen bütün değerlerin üzerindedir.

5.2. Fizikokimyasal İçerik

Bu çalışmada; Yatağan'da üretilen çam balları ile, referans olarak seçilen ve endüstriyel kirlilikten etkilenmeyen Kuşadası-Aydın ve Gökçeada-Çanakkale de üretilen çam ballarının üç farklı döneme ait, (ocak-mart, nisan-haziran ve temmuz-eylül) fizikokimyasal analizleri (nem, kül, pH, serbest asitlik, diastaz sayısı, hidroksimetil furfural, invert seker, sakkaroz, lakton ve formol indeksi) yapılmış, analiz sonuçları Türk Standartları Enstitüsü (TSE) verileriyle mukayese edilmiştir .

Elde edilen bulguların değerlendirilmesi neticesinde her üç ilde de üretilen çam ballarının fizikokimyasal içeriklerinin TSE standartlarındaki çam ballarına ait verilerle uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

Referans olarak incelenen bölgelerde üretilen çam balları ile Yatağan'da üretilen çam ballarının analiz sonuçları arasında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Yatağan termik santralının neden olduğu ekolojik kirliliğin çam ballarının fizikokimyasal içerikleri üzerine bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

5.2.1. Kül

Balın içerisinde mineral madde ve kül oranı düşük olmasına karşın bunların beslenme açısından önemleri fazladır. Kül beslenme fizyolojisi, balın kaynağının teşhis edilmesi ve de balın doğal olup olmadığının teşhis edilmesi açısından önemlidir (Dalgıç, 1994). Çam balları yüksek mineral madde içermesi sebebi ile renklerinin daha koyu ve kül miktarı daha yüksektir (Tolon, 1999).

Mineral bileşiklerin toplam ölçütü olan kül miktarı Yatağan çam ballarında %0.4-0.6 referans çam ballarında ise %0.14-%0.53 arasında bulunmuştur. Araştırmamızda bulunan kül değerleri TSE 3036'nın belirttiği %1.0'lık maksimum değerinin altındadır. Bu oran bize ballarımızda yabancı madde olup olmadığını gösterir. En yüksek kül değerlerine Yatağan çam ballarında rastlanmıştır. Beyazoğlu (1986) yaptığı çalışmada bu değerleri %0.4-%1.0 arasında bulmuştur.

5.2.2. Nem

Balların elde ediliş şekli, tazelik ve bayatlığına göre değişiklik gösteren renk, koku, lezzet, görünüş ve viskozite gibi özellikler tamamen su oranına bağlıdır (Temiz 1984).

Baldaki nem oranının yüksek bulunması balın erken hasat edilmesinden veya uygun olmayan depolama koşullarından kaynaklanabilir. Doğaroğlu (1992) am ballarındaki nem oranının %17 düzeyinde olması gerektiğini fakat erken hasat edilmiş ballarda nem oranının yüksek olabileceğini veya açıkta ve nem geçirebilir kaplarda tutulması ile havadan nem çekerek su oranının arttırılabileceğini bildirmişlerdir.

Örneklerin su içeriği ile ilgili değerler Yatağan am ballarında %17.2 ile %19.4 mg referans bölgelerde ise %15-%20 arasında değişmektedir. Örneklerdeki nem miktarları ortalama olarak TSE bal standardının sınırı olan %21'lik sınırın altında tespit edilmiştir (Anonim, 1990).

5.2.3. HMF

Balda yanlış ısıtma ve bekletmenin göstergesi sayılan HMF değeri Yatağan am ballarında 0.69-41.08 meg/kg referans bölgesindeki ballarda ise 0.00-17.85 meg/kg arasında tespit edilmiştir. Bu değerlerden, sadece Yatağan civarında üretilen am ballarının ocak-mart dönemine ait olan verilerde, 41.08 ile standartların üzerinde bulunmuştur. Türk besin tüzüğü ve TSE 3036 yerli ballar için st sınır HMF değerini 40 mg/kg olarak saptamıştır. Çalışmada saptanan yüksek HMF değerleri balların saklanması sırasında ısıya maruz kalmış olabilecekleri ihtimali ile açıklanabilir.

5.2.4. Diyastaz

Bal örneklerinde bulunan ortalama diyastaz değerleri Yatağan ballarında 17.9 ile 10.9 referans am ballarında ise 8.3 ile 17.9 aralığındadır. FAO/WHO gıda kodeksi

(1989) ve TSE bal (1990) da belirtilen diyastaz sayısının 8'den az olmaması gerektiği ifadesi ile uyumludur.

5.2.5. İvert şeker

TSE bal standardında (1990) çam ballarının invert şeker düzeyi %60 olarak belirlenmiştir. Örneklerdeki invert şeker düzeyi ise Yatağan bölgesindeki ballarda %72.92 ile %76.95 referans bölgesi çam ballarında ise %69.60 ile %80.5 aralığındadır. Bu değer TSE de belirtilen değer üzerindedir.

İvert şeker düzeyinin sınırların altında olması durumunda ise balların uzun süre depolandığı sonucu çıkarılabilir çünkü balların bekleme süresi arttıkça yapısındaki monosakkarit oranlarında da azalma görülmektedir. (White vd, 1961).

5.2.6. Sakaroz

TSE bal standardında (1990) sakkaroz oranının çam ballarında en fazla %10 olması gerektiği belirtilmiştir. Çalışmadaki örneklerde sakkaroz miktarları Yatağan bölgesi çam ballarında ortalama %2.59 referans bölgede ise ortalama 2.46 dır. yani TSE bal standardı ile uyumludur. Sakkaroz değerinin düşük olması invert şeker oranının yüksek olması ile ilişkilendirilebilir. Çünkü invert şeker oranı arttıkça sakkaroz oranı azalmaktadır.

5.2.7. Asitlik

TSE balda (1990) asitlik üst sınırı 40 meg/kg olarak belirtilmiştir. Bu çalışmadaki sonuçlar ise Yatağan bölgesi ballarında ortalama 21.1 referans bölgesi çam ballarında ise ortalama 18.36 dır. Bulunan değerler TSE standartlarına uymaktadır.

Crane (1975) ve Doğaroğlu (1999) balda bulunan enzimlerin asit oluşturduğunu bu durumda yüksek oranda diyastaz içeren balların daha yüksek asit oluşumuna neden olabileceğini bildirmişlerdir.

5.2.8. pH

Araştırmadaki bal örneklerinde ortalama pH değeri Yatağan bölgesi ballarında 3.42 ile 3.92 referans am ballarında ise 3.15 ile 4.15 aralığındadır. Bu değerler TSE bal standardında belirtilen 4.2 lik pH st sınırının altındadır. Elde edilen pH değeri White (1961-1962)'nin belirttiği 3.42-6.10 sınırın içerisindedir. Crane 1975'in belirttiği 4.45 pH değerinin altında bulunmuştur.

Yatağan termik santrali civarından alınan örneklerdeki pH değeri referans bölgede llenlerle benzerlik arz etmektedir.

5.2.9. Lakton

Lakton sayısı 2-20 (1 kg balın lakton sayısı titrasyonunda kullanılan 1N NaOH ın mL cinsinden miktarı) değerleri arasında olmalıdır (Ötleş, 1995). Bu çalışmada yatağan am ballarında 2.76 ile 9.54, Referans bölgesi ballarında ise 4.40 ile 11.02 aralığında bulunmuştur. Yapılan bu çalışmadaki değerler yukarıda belirtilen verilerle uyumludur.

5.2.10. Formol

Balların protein içerikleri düşük olduğundan formol sayıları da düşüktür (%0.04). formol sayısı genel olarak 4.5 ile 15.5 arasında olmalıdır (Ötleş, 1995). Yapılan bu çalışmadaki değerler ise Yatağan am ballarında 2.76 ile 5.30 arasında, referans bölgesi am ballarında ise 3.72 ile 9.35 arasında değişmektedir. Bu değerlere bakarak verilerimizin yukarıda belirtilen verilerle uyumlu olduğu söylenbilir.

KAYNAKLAR

1. Al Somai, N., Coley K. E., Molan P. C, Hancock B. M ., 1994. Susceptibility of Helicobacter Pylori to the Antibacterial Activitiy of Manuka Honey. *J. Royal Soc. Med.* 87: 9-12.
2. Ali A.T., 1995, Natural Honey Exerts its Protective Effects Against Ethanol-Induced Gastric Lesions in Rats by Preventing Depletion of Glandular Nonprotein Sulfhydryls. *Trop Gastroenterol*, 16:18–26.
3. Ali A.T. 1991, Prevention of Ethanol-Induced Gastric Lesions in Rats by Natural Honey, and its Possible Mechanism of Action. *Scand J. Gastroenterol*, 26:281–8 .
4. Alpan, S. 1977, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsünce Bilinen, Türkiye Yeraltı Kaynakları Envanteri, *M.T.A Enstitüsü*, Ankara, 390 s.
5. Anam, O. O., Dart, R.K., 1995, Influence of Metal Ions on Hydroxymrthylfurfural Formation in Honey, *Analytical Proceedings Including Analytical Communications*, 32: 515-517.
6. Anklam, E., 1998, A Review of the Analytical Methods to Determine The Geographical and Botanical Origin of Honey, *Food Chemistry*, 63:(4), 549-562.
7. Anonim, FAO-WHO Food Standart Programme, Codex Standarts for Sugars (Honey), CAC/. 1989.
8. Anonim, Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Arıcılık Kitabı, Ankara, 1988.
9. Anonim, Bal, TSE 3036 Bal Standardı Türk Standartlari Enstitüsü, Ankara. 1990.
10. Anonim, T.C Resmi Gazete, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, Ankara, 2000
11. Anonymous, Official Methods of Analysis of the AOAC, Association of Offical Analitical Chemist, Washington DC. 2004.
12. Anonymous, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. Sixteenth Edition, APHA, AWWA, WPCF. Washington. 1985,
13. Anonymous, Codex Standarts For Sugars (Honey), FAO/WHO Food Standart Programme CAC/ 1989.

14. Armon, P.J., 1980. The Use of Honey in the Treatment of Infected Wounds. *Tropical Doctor*, 10: 91.
15. Ayan, R., *Eksoz Gazlarında Bulunan Kurşunun, Sarmalık Yaprak, Çekirdeksiz, Taze ve Kuru Üzümlere Etkileri Üzerine Araştırmalar*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 1995.
16. Aydemir, T., *Çevre Örneklerinde AAS ile Pb Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 1983.
17. Bigersson, B., Sterner O., Zimerson E., 1988, *Chemie Und Gesundheit, Eineverstdndliche Einführung in Die Toxikologie*, VCH. Verlagsgesellschaft, 3: 527-558.
18. Beyazoğlu, O., 1986, Nektar (Balözü), *Doğa Tübitak Biyoloji Dergisi*, 10(3): 265-268.
19. Bogdanov, S., Zimmerli, B., Erard, M., 1986, Heavy Metals in Honey. *Mitteilungen aus Dem Gebiete Der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* 77: 153-158 (Almanca).
20. Bowen, H. J. M., 1966, Trace Elements in Biochemistry, *Academic Press*, London and New York, 241s.
21. Börekçioğlu, N., *Süzme Balların Cam Kavanozlarda Değişik Şartlarda Saklanması Sırasında Şekerlerde Meydana Gelen Değişmeler*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 1987.
22. Brayce-Smith, D., 1980, Lead and Brain Fonction, *Infood and Health*, Brich, *Applied Science Publishers*, 5: 511-521.
23. Caroli, S., Forte, G., Iamiceli A. L., Galoppi, B., 1999, Determination of Essential and Potentially Toxic Trace Elements in Honey by Inductive Couple Plasma- Based Techniques, *Talanta* (50), 327-336.
24. Cebe, M., 1987, *Fizikokimya*. Cilt I, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 718.
25. Ceyhan, N., *Muğla Ballarının Mikrobiyolojik Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi. Muğla Üniversitesi, Muğla, 2000.
26. Cimino, G., Zilno, M., Panuccio, M.R., 1984, Heavy Metal Pollution, Part X: Impact of Volcanic Activity on Etnean Honey, *Environmental Technology Let.*, 5(10), 453-6.
27. Cocker L.J., 1951, The Enzymic Production of Acid Honey. *J. Sci. Food Agric*, 2: 411.

28. Conti, M., E., Botre, F., 2001, Metals Contamination Honeybees and Their Products Potential Bioindicators of Heavy, *Environmental Monitoring and Assessment*. 69: 267-282,
29. Cook, N.C., Sammon S., 1996, Flavonoids: Chemistry, Metabolism, Cardioprotective Effects, and Dietary Sources. *Nutr. Biochem.* 7: 66–76.
30. Cowley, M. K. 1978, Atomic Absorption Spectrometry in Food Analysis, in Developments in Food Analysis Techniques-1, *Science Publisher*, 293-314.
31. Crane, E., 1975. *Honey: A Comprehensive Survey*, Morrison and Gibb Ltd., Myfair/ London, 608 p.
32. Çokadar, H., İleri, R., 2003, Nikel (II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon ile Giderilmesi, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 46; 38-48.
33. Çolakoğlu, M., Kavas, A., Ötleş, S., Çevre Sorunlarının Çözümünde Gıda Mühendisliğinin Yeri ve Önemi, *Çevre '86 Sempozyumu*, 3-5 Haziran 1986, İzmir.
34. D'Ambrosio, M. and Marchesini, A. 1982, Heavy Metal Contamination of Honey, *Atti Soc. Ital Sci. Nat.*123 (5/8), 129-131 (Yugoslavca)
35. Dalgıç, R., *Türkiye Ege (Akdeniz) Bölgesi Ballarının Biyokimyasal ve Palinolojik Yönden İncelenmesi*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 1994.
36. Darmati, D., Boskoviç L., Darmati S., 1985. Trace Element in Honey From Sumadija Region, *Harana: Ishrana*, 26(5/8): 129-131.
37. Demirsoy, M., 1985, Araç Eksoz Gazlarının Hava Kirliliğine Olan Etkileri, *Çevre '85 Sempozyumu*, 5-7 Haziran, İzmir, 9s.
38. Dilgin Y., Elazığ ve Yöresinde Yetişen Sebze-Meyve ve Bunların Yetiştirildiği Topraktaki Pb ve Cd'un AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi, Elazığ, 1999.
39. Dinçer, F. N., Seminer Notları, Ankara Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (BİTAUM), 2002.
40. Doğaroğlu, M., 1999, *Modern Arıcılık Teknikleri*, Anadolu Matbaa, İstanbul, 296 s.
41. Doner L. S., 1977. The Sugar of Honey. A Rewiew. *J Science Food Agriculture*, 28: 443–456.

42. Duffus, J.H., Howard G.J. Worth, 1996, *Fundamental Toxicology for Chemist*, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services. 517 p.
43. Dumronglert, E., 1983. A Follow-up Study of Chronic Wound Healing Dressing with Pure Natural Honey, *J. Nat. Res. Council*, 15(2): 39-66
44. Dustmann, J.H., 1979, Antibacterial Effect of Honey, *Apiacta*, 14(1), 7-11.
45. Dündar. M. Ş., 1999, Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü. *Klasik ve Modern Metotlar Ders Notları*, Adapazarı.
46. Efem S.E. 1988, Clinical Observations on the Wound Healing Properties of Honey. *Br .J. Surg.* 75:679–81.
47. Egan, H., Kirk, R.S., Sawyer, R, 1985, *Pearsons Chemical Analysis of Foods*, 8th. Ed. Churchill Livingstone, London and New York, 591 p.
48. Ekşi, A. 1981. Bazı Toksik Metal İyonlarının Gıdalara Bulaşma Kaynakları *Bilim ve Teknik*, 168, 35-39
49. Enistegil, N., 1977. Bal, Bal Hileleri, Taklit, Tagsis ve Mevzuat, Batı Anadolu 1. *Arıcılık Semineri 26-27 Aralık*, 40-49, İzmir.
50. Esen, C., *Çevresel Örneklerden Ağır Metallerin Ekstraksiyonuna Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Muğla. 2001.
51. Favaro, D. I. T., Vasconcellos, M. B. A., Pamplona, B., 1990, *Multielemental Determination in Citrus Bee Honey Samples by Instrumental Neutron Activation Analysis*. Instituto de Pesquisas Energeticas Nucleares, Sao Paulo, Brazil, 310 p, (in Portuguese).
52. Feraboli, F., Apitherapy in Orthopaedic Diseases. *International Coference on: Bee Product: Properties, Applications and Apitherapy 1997*, Israel, 55 p.
53. Ferreres, F., Garcaviaguera, C., Tomaslorente, F., Tomasbarberan, F. A. J. 1993, *The Science of Food and Agr.* 61: 21-123.
54. Fisher, A., Hill S. J., 1998, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, By John Wiley&Sons Ltd. Baffins Lane, Chichester West Sussex PO19IU. England, 813 p.
55. Florian, D., Barnes, M., Knapp, G. 1998. Comparision of Microwave Assisted Acid Leaching Techniques for the Determination of Heavy Metals in Sediments, Soils and Sludges, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 362: 558-565.

56. Fodor P., Molnar E., 2001, Honey as Environmental Indicator-Effect of Samplepreparation on Trace Element Determination by ICP-QAES. *Spectrochemica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, (56) 69-75
57. Fostner, U., Wittmann, G. T. V., 1981, *Metal Pollution in Aquatic Environment*, Springer-Verlag, Berlin-New York, 486 p.
58. Gajek, O., Nabrzyski, M., and Gajewska, R., 1987, Metallic Impurities in Impotted Canned Fruit and Vegetables and Bee Honey. *Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny* 38(1), 14-20 (Polonyaca).
59. Gemici, Y., Kabakçı, T., Sebik, F., 1992, *Türkiye Ballarının Alerjik Özelliği*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, Bornova/ İzmir, 286 s.
60. Genç, F., 1993. *Arıcılığın Temel Esasları*, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi, Erzurum, 286 s.
61. Graseska, R., Nabrezyski, M., Gajek, O., 1984, Trace Metals in Bees Honey, *Bromatologia Chemia Tsykologiczca*, 17(3), 259-260.
62. Günbey-Şerifoğlu, A., *Ege Bölgesi Ballarının Bazı Ağır Metal Birikimlerinin Saptanması*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Bornova-İzmir, 1993.
63. Gündüz, T., 2001, *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara, 605s.
64. Haffeejee, I. E., Moosa A., 1985, Honey in the Treatment of Infantile Gastroenteritis. *BMJ*. 290: 1886-7.
65. Hışıl, Y., 1984, Baldaki Şekerlerin Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Ayrımı, *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi B*. 2(1), 1-16.
66. Hopwood, R., 1975, *Advanced Food Science*, G. Bell and Sons Ltd, London. 242 p.
67. Huidobro, J. F., Santana, F. J., Sanchez, M. P., Sancho, M.T., Muniategui, S., Simal-Lozano, J., 1995, Diastase Invertase and β -glucosidase Activities in Fresh Honey from Nort-West Spain, *Journal of Apicultural Research*, 34 (1), 39-44.
68. Hutton, D.J. 1996. Treatment of Pressure Sores. *Nursing Times*, 18:1533-1534
69. Jin, Q., Liang, F., Zhang, H., Zhao, L., Huan, Y., Song, G., 1999. Application of Microwave Techniques in Analytical Chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 18, 479-484.
70. Jones, K.C. 1987, Honey as an Indicator of Heavy Metal Contamination. *Water, Air and Soil Pollution* 33, 179-189.

71. Kalnins, M.A., Detroy, F.B., 1984, Determination of Lead and Cadmium in Pasteurized Liquid Milk by Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry, *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 32(2), 149-169.
72. Kalpakoğlu, N., Bal Üretiminde Karşılaşılan Sorunlar ve Ülke İhracatına Etkisi, *Türkiye 3. Arıcılık Kongresi*, 1-3 Kasım 2000, Adana :7
73. Katsilambros, N. L., Philippides, P., Touliatou, A., Georgakopoulos, K., Kofotzouli, L., Frangaki, D., Siskoudis, P., Marangos, M., Sfıkakis, P., 1988, Metabolic Effects of Honey (Alone or Combined With Other Foods) in Type II Diabetics. *Acta Diabetologica Latina*, 25 (3): 197-203.
74. Kayral, N., G. Kayral, 1984. Yeni Teknik Arıcılık. *Teknik Arıcılık*, 4: 425.
75. Kemancı I., Marmaris Yöresi Ballarının Polen Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Bornova/İzmir, 1999.
76. Keskin, H. 1982, *Besin Kimyası*, Ankara, 450 s.
77. Kleinschmidt, G.,1997, *Bulk Honey Containers*, RIRDC Project Reports,10 p.
78. Krell, R., 1996. Value-Added Products From Beekeeping. FAO Agricultural Services Bulletin No. 124, Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome.
79. Kurt, A., Yamankaradeniz, R., 1982, Türkiye’de Erzurum Civarında Tüketilen Balların İncelenmesi. *Food Chemistry* 7(3), 115-120.
80. Ladas S.P., Haritos, D.N., Raptis S.A., 1995, Honey May Have a Laxative Effect on Normal Subjects Because of Incomplete Fructose Absorption. *Am. J. Clin. Nutr.*; 62: 1212–1225.
81. Leita, L., Muhlbachova, G., Cesso, S., Barbattini, R., Mondini, C., 1996, Investigation of the Use of Honey Bees and Honey Bee Products to Assess Heavy Metals Contamination, *Environmental Monitoring and Assessment*, 43: 1-9.
82. Maurizio, A., 1975, A Microscopy of Honey, Ed. *Honey a Comprehensive Survey*, London, 3: 204-257.
83. Molan, P. C.,. 1997. Honey as an Antimicrobial Agent. *International Conference on Bee Product: Properties, Applications and Apitherapy* 25-27. Israel.
84. Morse, R. A., D.J. Lisk, 1980. Elemental Analyses of Honey from Several Nations, *Amerikan Bee Journal*, 120 (7): 522-523.

85. Muller, R. A., and Tobin, G., 1980, Nutrition and Food Processing, *Avi-American Edition, The Avi Publishing Company, Inc.* Westport, Connecticut, USA, 302 p.
86. Ndaysoba, G., Bazira, L., Habonimana, E., 1992. Teraphy with Honey. *Journal Article*, 21 (32): 1516-8.
87. Öder, E. 1981, Bal İçerisindeki Maddeler ve Bunların Balın Özelliklerine Etkileri, *Teknik Arıcılık*, 18: 16-17.
88. Önder, F., Tezcan, S., 1988. Eksoz Gazlarının Ballara Etkileri, *Teknik Arıcılık Dergisi*, 18, 18-19.
89. Örgen, B., *Sütte AAS ile Cd, Pb, Fe, Cu, Tayininde Deriştirme Yöntemleri.* Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 1981.
90. Ötleş, S., 1995, *Bal ve Bal Teknolojisi Kimyası ve Analizleri.* Alaşehir Meslek Yüksek Okulu Yayınları, Yayın No: 2. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü. İzmir, 245s.
91. Pinta M., 1975, Atomic Absorption Spectrometry, Published in the USA and Canada by Halsted Pres a Division of John Wiley & Sons Inc. New York, 917 p.
92. Postmes, T. J., Bosch, M. M. C., Dutrieux, R., Van Baare, J., Hoekstra, M.J., 1997, Speeding up the Healing of Burs With Honey, *International Conference on Bee Product: Properties, Applications and Apitherapy* p: 36. Israel. 40 (8): 912-913
93. Prasad, A.S., 1976, Trace Elements in Human Health and Disease, *Academic Press*, New York- London, 525 p.
94. Prichard, E., Mackay, G., Points, J., 1996. Trace Analysis. Thomas Graham House. *The Science Park*, 404: 61-152,
95. Przybylowski, P., Wilezyska, A., 2001, Honey as Environmental Marker, *Food Chemistry*, 74; 289-291.
96. Rether, A., *Entwicklung und Charakterisierung Wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen*, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, 2002.
97. Roschnik, K. R., 1973, The Determination of Lead in Food by Atomic Absorption Spectrophotometry, *Analyst*, 98: 596-604.

98. Rosenblat, G., S. Angonnet, A. Gorosit, M. Tabak, I. Neeman, 1997. Antioxidant Properties of Honey Produced by Bees Fed with Medical Plant Extracts. *International Conference on Bee Product: Properties, Applications and Apitherapy* p: 49. Israel.
99. Russel, K. M., *The Antibacterial Properties of Honey*. M.Sc. Thesis, University of Waikato, 1983.
100. Sarıkahya, Y., Güler, Ç., Sarıkahya, F., 1986, *Genel Kimya Cilt II*, Barış Yayınları, İzmir, 455 s.
101. Sarıkaya, Y., 2003. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.
102. Sarıkürkcü, C., Karşlı, D., Tosmur, B., Türkmen, V., Muğla, Aydın ve Çanakkale Çam Ballarının Antioksidant ve Toplam Fenolik Bileşik Miktarının Belirlenmesi, *XVII. Kimya Kongresi*, 8-11 Eylül 2003, İstanbul.
103. Schimdt, L.S., J.O. Schmidt, 1997, Medical Overconcern; What are the Real Allergic and Healty Risks from Bee Products and Apitherapy. *International Coference on: Bee Product: Properties, Applications and Apitherapy* 43 p. Israel.
104. Sevgican, F., 1977, *İnorganik Elementler ve Metabolizması*, Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, İzmir, 127s.
105. Sevimli, H., Bayülgen, N. and Varinlioğlu, A. 1992, Nötron Aktivasyon Enerjisi Analizi ile Türkiyedeki Ballarda Eser Elementlerin Tayini. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 165(5), 319-325
106. Shambough, P., V. Worthington, J.H. Herbert, 1990, Differential Effects of Honey, Sucrose, and Fructose on Blood Sugar Levels. *J. Manipul. Physiol. Therapeutics*, 13 (6): 322-325.
107. Skoog, D., Holler, F.J., Nieman, A.T, 2001, *Analitik Kimya II*. Bilim Yayınları, Ankara, 527s.
108. Skoog, D., Leary, J., 1992, Principles of Intrumental Analysis. Sounders Collage Publishing, 196-223, United States of America, 917s.
109. Smith, J.L., 1976, Metabolism and Toxicity of Lead, in Trace Elements in Human Health and Disease, *Academic Pres*, New York-San Francisco-London, 443-452 p.
110. Sorkun, K. 1987, Arıcılık Teknikleri, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 5: 47-48.

111. Stein, K., Umland, F., 1986, Trace Analysis of Lead, Cadmium and Manganese in Honey Sugar. *Fresenius Zeitschrift Für Analytische Chemie* 323, 176-177 (Almanca)
112. Stoepler, M., Brandt, K., 1972, Lebensm, *Unters Rasch*, 169: 95-98.
113. Stoewsand, G.S., Morse, R.A., Balhe, C.A., Lisk, D.J., 1987, Deposition of Cadmium in Tissues of Coturnix Quail Fed Honey Bees, *Bulletin Environmental Contamination, Toxicology*, 38;783-788.
114. Subrahmanyam, M., 1991, Topical Application of Honey in the Treatment of Burns. *Br. J. Surg.* 78, 497-8.
115. Şahinler, N., Şahinler S., A. Gül, 2001, Hatay Yöresi Ballarının Bileşimi ve Biyokimyasal Analizi, *Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi* 6 (1-2): 93-108.
116. Tam, N., Yao, Y., 1999. Three Digestion Methods to Determine Concentration of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Mn and Fe in Mangrove Sediments From Sai Keng, Chek Keng and Sha Tau Kok, *Hong Kong Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62: 708-716.
117. Temiz, İ., Şengonca, M., *Türkiye'de İzmir Civarında Üretilen Balların İncelenmesi*. Ege Üniversitesi, İzmir, 1981.
118. Tetik, İ., 1968, Yerli, Tabii Süzme Ballarımızın Besleyici Değeri ve Gıda Tüzüğü Yönünden Kimyasal Bileşimleri Üzerine Araştırmalar, Yargıçoğlu Matbaası, Ankara, 346 s.
119. Thawley, A.R., 1969. The Components of Honey and Their Effects on its Properties, A Review, *Bee World*, 50 (2): 51-60.
120. Tolon, B., *Muğla ve Yöresi Çam Ballarının Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Bir Araştırma*. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 1999.
121. Tong, S.S.C., Morse, R.A., Bache, C.A., Lisk, D.J., 1975, Elemental, Analyses of Honey as an Indicator of Pollution, *Arch. Environmen Health*, 30: 329-332.
122. Tossoun, Z., Rashed, A., Hegazi, A.G., Honey and Propolis as Management of Chronic Skin Ulcers, *International Symposium on Apitherapy*, Cairo 8-9 March, 1997.
123. Underwood, E.J., 1971, *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, Academic Press, New York and London, 543p.

124. Ünlütürk, A., Turantaş, F., 1998, *Gıda Mikrobiyolojisi*, Mengi Tan Basımevi, İzmir, 605s.
125. Üren, A., Serifoglu, A., Sarıkaya, Y., 1998, Distribution of Elements in Honeys and Effect of a Thermoelectric Power Plant on the Element Contents, *Food Chemistry*, 61: 185-190.
126. Varju, M., 1970, Mineral Composition of Acacia Honeys and its Correlation with the Plant and the Soil, *Elelmiszervizsgalati Koezlemenyek* 16 (415). 253-258 (Macar dilinde).
127. Varma, M.M., Doty, K.T., 1979, Environmental Lead Contamination, *Journal of Environmental Health*, 42 (2), 68-71.
128. Varzu, M.E., 1972, Atomic Absorption, *Atomic Absorption News*, 11(2): 45.
129. Vercruysse, A., 1984, Hazardous Metals in Human Toxicology, *Elsevier*, Amsterdam- Oxford-New York- Tokyo, 337 p.
130. White J.W., Subers M.H., Schepartz A.I., 1963, The Identification of Inhibine, The Antibacterial Factor in Honey, as Hydrogen Peroxide and its Origin in a Honey Glucose-Oxidases System. *Biochim Biophys Acta*; 73: 57–70.
131. White, J.W. Jr., 1978. Composition of Honey. in: *Honey a Comprehensive Survey* (Eva Crane.editor). Haneman, London, 157-206.
132. White, J. W. Jr., M. L. Riethof, M. H. Subers, L. Kushnir, 1962. Composition of American Honey, *Tech Bull. U.S. Dep. Agric, A.A. 655/ 63*, 1261:124 p.
133. White, J.R, W. 1984, Honey. *The Hive and Honey Bee*, (7 th ed) Dadant and Sons, Hamilton, IL.USA, : 491-530.
134. Yıldız, A., Genç, Ö., 1993. *Enstrümental Analiz*. Hacettepe Üniversitesi Basımevi, 206-208. Ankara, 418 s.
135. Yılmaz, H., Yavuz, Ö., 1999, Content of Some Trace Metals in Honey From South-Eastern Anatolia, *Food Chemistry*, 65: 475-476.
136. Yılmaz, H., *Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinden Toplanan Bal Örneklerinin Kimyasal Bileşimi*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 1994.
137. Zander, E., und Maurizio, A., 1975, Honig, *Eugen Ulmer*, Stuttgart, 212 p.

ÖZGEÇMİŞ**KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı : Berrin TOSMUR ŞAHİN

Doğum Yeri :Mersin

Doğum Yılı :1977

Medeni Hali : Evli

EĞİTİM VE AKADEMİK BİLGİLER

Lise 1991-1994 :Cengiz Topel Lisesi/Tarsus

Lisans 1995-1999 :Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Kimya
Öğretmenliği / İzmir

Yüksek Lisans : Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

MESLEKİ BİLGİLER

1999-2000 Namık Kemal İlköğretim Okulu / Tarsus

2001-2004 : Muğla Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi

