



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**HATAY İLİNDE ÜRETİLEN BALLARIN ESER ELEMENT DÜZEYLERİ
VE KEMOMETRİK YÖNTEMLERLE KARAKTERİZASYONU**

PINAR SULTANOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY

HAZİRAN - 2011



**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**HATAY İLİNDE ÜRETİLEN BALLARIN ESER ELEMENT DÜZEYLERİ
VE KEMOMETRİK YÖNTEMLERLE KARAKTERİZASYONU**

PINAR SULTANOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Antakya/HATAY
HAZİRAN-2011**

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

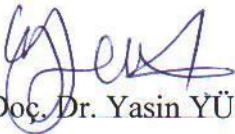
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HATAY İLİNDE ÜRETİLEN BALLARIN ESER ELEMENT
DÜZEYLERİ VE KEMOMETRİK YÖNTEMLERLE
KARAKTERİZASYONU**

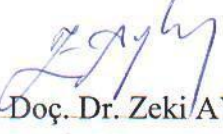
PINAR SULTANOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yrd. Doç. Dr. Yasin YÜCEL danışmanlığında hazırlanan bu tez 23 / 06 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Yasin YÜCEL

Başkan


Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN

Üye


Yrd. Doç. Dr. Aziz GÜL

Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No

Prof. Dr. Necat AĞCA

Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 1001M0114

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bal.....	1
1.1.1. Balın Tanımı.....	1
1.1.2. Balın Bileşimi.....	3
1.1.3. Balın Sınıflandırılması.....	4
1.1.4. Ballarla İlgili Standartlar.....	5
1.2. Balın Özellikleri.....	9
1.2.1. Balın Kimyasal Özellikleri.....	9
1.2.1.1. Nem.....	9
1.2.1.2. Şekerler.....	10
1.2.1.3. Asitler.....	10
1.2.1.4. Proteinler ve Aminoasitler.....	11
1.2.1.5. Enzimler.....	11
1.2.1.6. Mineral Maddeler.....	12
1.2.2. Balın Fiziksel Özellikleri.....	12
1.2.3. Balın Farmakolojik Özellikleri.....	13
1.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi.....	15
1.3.1. ICP-OES Temel Bileşenleri.....	15
1.3.2. ICP-OES Çalışma Sistemi.....	16
1.3.3. ICP-OES'in Genel Kullanım Alanları.....	17
1.4. Kemometri.....	18
1.4.1. Optimizasyon Teknikleri.....	18
1.4.2. Temel Bileşen Analizi (PCA).....	20
1.4.3. Eigen Değerler.....	22
1.4.4. Verilerin Analize Hazırlanması.....	23
1.4.4.1. Merkezileştirme.....	23
1.4.4.2. Standartlaştırma.....	24
1.4.4.3. Normalizasyon.....	24
1.4.5. Öbekleme Analizi.....	25
1.4.6. Korelasyon Analizi.....	25
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	27
2.1. Balın Biyokimyasal Analizleri Konusunda Yapılan Çalışmalar.....	27
2.2. Element Analizleri İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Materyal.....	40
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Maddeler.....	40
3.1.1.1. Bal Materyali.....	40
3.1.1.2. Kimyasallar.....	41

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	42
3.2. YÖNTEM.....	43
3.2.1. Bal Örneklerinin Toplanması.....	43
3.2.2. Bal Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	43
3.2.3. Bal Örneklerinin Biyokimyasal Analizleri	46
3.2.3.1. Kül Tayini	46
3.2.3.2. Nem İçeriği Tayini	46
3.2.3.3. pH Değeri Tayini.....	47
3.2.3.4. Serbest Asitlik Tayini.....	47
3.2.3.5. Suda Çözünmeyen Katı Tayini	48
3.2.3.6. Viskozite Tayini	48
3.2.3.7. Elektriksel İletkenlik Tayini.....	48
3.2.3.8. Diyastaz Tayini	49
3.2.3.9. Hidroksimetilfurfural Tayini (HMF).....	52
3.2.3.10. Protein Analizi	54
3.2.3.11. Şeker Analizleri.....	55
3.2.4. Bal Örneklerinin Eser Element Analizleri	57
3.2.4.1. Bal Örneklerinin Çözünürleştirilmesi	57
3.2.4.2. Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması.....	58
3.2.5. Bal Örneklerinin Kemometrik Analizleri.....	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	60
4.1. Örneklerinin Biyokimyasal Analiz Sonuçları	60
4.1.1. Kül Miktarı Sonuçları	60
4.1.2. Nem Miktarı Sonuçları.....	61
4.1.3. pH Değeri Sonuçları.....	61
4.1.4. Serbest Asitlik Miktarı Sonuçları.....	62
4.1.5. Suda Çözünmeyen Katı Madde Miktarı Sonuçları	62
4.1.6. Viskozite Tayini Sonuçları.....	63
4.1.7. Elektriksel İletkenlik Sonuçları.....	64
4.1.8. Diyastaz Sayısı Tayini Sonuçları	64
4.1.9. HMF Miktarı Sonuçları.....	65
4.1.10. Protein Miktarı Sonuçları.....	66
4.1.11. Şeker Analizi Sonuçları	67
4.1.11.1. Glikoz Miktarı Sonuçları.....	67
4.1.11.2. Fruktoz Miktarı Sonuçları.....	67
4.2. Bal Örneklerinin Eser Element Analiz Sonuçları	71
4.3. Bal Örneklerinin Kemometrik Analiz Sonuçları.....	77
4.3.1. Temel Bileşen Analizi (PCA)	77
4.3.2. Öbekleme Analizi (CA)	81
4.3.3. Korelasyon Analizi	83
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	89
TEŞEKKÜR	95
ÖZGEÇMİŞ	96
EKLER.....	97

ÖZET

**HATAY İLİNDE ÜRETİLEN BALLARIN ESER ELEMENT DÜZEYLERİ VE
KEMOMETRİK YÖNTEMLERLE KARAKTERİZASYONU**

Türkiye'nin çok zengin bir bitki örtüsüne ve farklı iklim kuşaklarına sahip olması çok çeşitli balların üretilmesini sağlamaktadır. Farklı bölgelerin sahip oldukları bitki orijini ve çevresel faktörler üretilen balın kalitesini etkiler. Balın temel bileşimi karbonhidrattır. Karbonhidratların % 85-95'ni glikoz ve fruktoz oluşturmaktadır. Balın yapısında karbonhidratlardan başka organik asitler, amino asitler, mineral maddeler, vitaminler, enzimler ve aroma maddeleri mevcuttur. Balın üretildiği sezon, bitki örtüsü, iklim koşulları ve çevre kirliliği balın yapısına etki etmektedir. 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.

Bu çalışmada, Hatay genelinden toplanan 45 bal numunesinin ağır metal içerikleri belirlenip, biyokimyasal analizleri yapılarak, bölgedeki sanayiden ve çevresel kirlilikten etkilenip etkilenmediği araştırılmıştır. Ayrıca bölgede üretilen bu balların Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine ve Avrupa Birliği standartlarına uygunluğunu araştırılmıştır. Bunun yanında toplanan bal örneklerinin eser element içeriğine bağlı olarak temel bileşen analizi ve öbekleme analizi gibi kemometrik tekniklerle kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır.

Ağır metal ve mineral içerikleri İndüktif çiftleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile yapılarak bal numuneleri içerisindeki 17 element (Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr ve Zn) tayin edilmiştir. Ca, K, Mg ve Na elementleri balda en fazla bulunan elementler olup; sırasıyla 219.375, 446.930, 49.064 ve 95.910 mg kg⁻¹ içerdiği tespit edilmiştir. Al, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr ve Zn konsantrasyonları ise sırasıyla 4.434; 4.992; 0.153; 0.033; 0.031; 0.203; 1.249; 15.071; 0.563; 0.345; 0.389; 0.708 ve 4.709 mg kg⁻¹ bulunmuştur.

2011, 107 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Bal, eser elementler, indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi, kemometri, Hatay

ABSTRACT**TRACE ELEMENT LEVELS OF HATAY HONEYS AND ITS
CHARACTERIZATION BY CHEMOMETRIC METHODS**

Turkey's rich flora and its various temperate zones enable a variety of honey to be produced. Different regions having different climate origins and environmental factors effect the quality of the honey that is produced. The main ingredient of honey is carbohydrate. 85-95 % of the carbohydrate is made up of glucose and fructose. In the chemistry of honey there are organic acids, amino acids, minerals, vitamins, enzymes and aroma other than carbohydrate. The season in which honey is produced; flora, climatic conditions and environmental pollutions effect the chemistry of the honey. In many parts of the world it is studied that heavy metal ingredients in honey can be used as a criterion for environmental pollution.

In this study, fourty five honey samples which gathered around Hatay was researched by biochemical analysis and also determining heavy metal ingredients if honey was being effected by the industry around and environmental pollution. Also honey produced in this area's suitability to Turkish food codex's announcement for honey and to European Union standards was researched. Along with this, according to the trace element ingredience of the gathered honey samples, the chemical characterization was done by chemometric methods like principal component analysis and cluster analysis.

The concentrations of seventeen elements (Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr and Zn) were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Ca, K, Mg and Na were the most abundant elements, with mean contents of 219.375, 446.930, 49.064 and 95.910 mg kg⁻¹ respectively. The trace element mean contents were 4.434; 4.992; 0.153; 0.033; 0.031; 0.203; 1.249; 15.071; 0.563; 0.345; 0.389; 0.708 and 4.709 mg kg⁻¹ for Al, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr and Zn.

2011, 107 Pages

Keywords: Honey, trace elements, Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, chemometrics, Hatay

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
Ç B	Çiçek Balı
EC	Elektriksel İletkenlik
EPA	Environmental Protection Agency, Çevre Koruma Örgütü
EU	European Community, Avrupa Birliği
FAO	Food and Agricultural Organization, Gıda ve Tarım Örgütü
GCMS	Gaz Kromatografisi Kütle Dedektör
HMF	Hidroksimetilfurfural
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP	İndüktif Eşlemeli Plazma Spektroskopisi
LCMS	Sıvı Kromatografisi Kütle Dedektör
RPM	Rotate Per Minute, dakikadaki dönüş sayısı
SB	Salgı Balı
SPE	Solid Phase Extraction, sıvı faz ekstraksiyonu
SPME	Solid-Phase Microextraction
TGKBT	Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
WHO	World Health Organization, Dünya Sağlık Örgütü

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. A.B.D’de 490 Bal Örneği İle Yapılan Analizler Sonucu Elde Edilen Ortalamalara Göre Balın Bileşimi	4
Çizelge 1.2. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine Göre Türk Ballarının Genel Özellikleri .7	
Çizelge 1.2. (devamı) Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine Göre Türk Ballarının Genel Özellikleri	8
Çizelge 1.3. Çiçek ve Salgı Ballarının CODEX Alimentarius, Avrupa Birliği, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine Göre Biyokimyasal İçerik Limitleri	9
Çizelge 2.1. Antalya Bölgesinde Üretilen Bazı Türk Ballarının Şeker İçerikleri.....	29
Çizelge 2.2. Türkiye’deki Bazı Balların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	30
Çizelge 2.3. Fas Ballarının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	30
Çizelge 3.1. Toplanan Bal Örnekleri İleİlgili Bilgiler	44
Çizelge 3.2. Diyastaz Sayısı Tayininde, İnkübasyon İçin Alınan Bal Çözeltisi ve Reaktif Hacimleri.....	52
Çizelge 3.3. HPLC Cihazının Çalışma Koşulları.....	57
Çizelge 3.4. Eser Element Analizinde Mikrodalga Koşulları	58
Çizelge 3.5. ICP-OES Cihazının Çalışma Şartları	58
Çizelge 3.6. Elementlerin Emisyon Dalga Boyları (nm)	59
Çizelge 4.1. Balın Biyokimyasal Analiz Sonuçları (n=3).....	69
Çizelge 4.1. (Devamı) Bal Örneklerinin Biyokimyasal Analiz Sonuçları (n=3)	70
Çizelge 4.2. Eser Element Analizi için Hesaplanan % Geri Kazanım Değerleri ve % Bağıl Standart Sapmaları (n=3)	71
Çizelge 4.3. Bal Örneklerinin Eser Element Analiz Sonuçları (n=3)	72
Çizelge 4.3.(Devamı) Bal Örneklerinin Eser Element Analiz Sonuçları (n=3).....	73
Çizelge 4.3. (Devamı) Bal Örneklerinin Eser Element Analiz Sonuçları (n=3)	74
Çizelge 4.3. (Devamı) Bal Örneklerinin Eser Element Analiz Sonuçları (n=3).....	75
Çizelge 4.4. Eser Element Analiz Sonuçlarının İstatistiksel Değerleri.....	76
Çizelge 4.5. Bal Örneklerinin Eigen Değerleri ve Herbir Temel Bileşenin Yüzde Varyans Değerleri	77
Çizelge 4.6. Altı Temel Bileşen İçin Değişkenlerin Loading Değerleri	78
Çizelge 4.7. Bal Örneklerinin Element İçeriklerine Ait Korelasyon Katsayıları.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sayfa**

Şekil 1.1. ICP-OES'in Temel Bileşenleri	15
Şekil 1.2. İndüktif Çiftleşmiş Plazma Kaynağındaki Sıcaklıklar.....	17
Şekil 1.3. İki Değişken İçin Merkezi Kompozit Dizayn Şeması	19
Şekil 1.4. İki Değişken İçin Merkezi Kompozit Dizayn Matriksi	20
Şekil 1.5. Veri Matriksinin Ayrıntılı Yapısı.....	21
Şekil 2.1. Çalışma Kapsamında Arıcılardan Toplanan Bal Numuneleri	40
Şekil 2.2. Hatay Genelinde Numune Toplanan Noktalar.....	41
Şekil 3.1. Şeker Analizindeki Standart Fruktozun Kalibrasyon Grafiği.....	56
Şekil 3.2. Şeker Analizindeki Standart Glikozun Kalibrasyon Grafiği	56
Şekil 4.1. Bal Örneklerinin Kül İçeriği	60
Şekil 4.2. Bal Örneklerinin Nem İçeriği	61
Şekil 4.3. Bal Örneklerinin pH Değerleri	61
Şekil 4.4. Bal Örneklerinin Asitlik İçeriği	62
Şekil 4.5. Bal Örneklerindeki Suda Çözünmeyen Katı Madde Miktarı.....	63
Şekil 4.6. Bal Örneklerinin Viskozite Tayini Sonuçları	63
Şekil 4.7. Bal Örneklerinin İletkenlik Tayini Sonuçları	64
Şekil 4.8. Bal Örneklerinin Diyastaz İçeriği	65
Şekil 4.9. Bal Örneklerinin HMF Miktarı Sonuçları	65
Şekil 4.10. Bal Örneklerinin Protein Miktarı Sonuçları.....	66
Şekil 4.11. Bal Örneklerinin Glikoz Miktarı Sonuçları	67
Şekil 4.12. Bal Örneklerinin Fruktoz Miktarı Sonuçları.....	68
Şekil 4.13. Temel Bileşen Analizi Sonuçları	80
Şekil 4.14. Bal Örneklerinde Öbikleme Analizi Sonucunda Oluşan Dendogramlar	82

1.GİRİŞ

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de hızlı nüfus artışı, kentleşme ve endüstrileşmeye paralel olarak ortaya çıkan, çevre kirliliği sorunları gün geçtikçe büyümekte olup, çevre kirliliğinin yoğun olduğu bölgedeki insanların sağlığı bu kirlilikten doğrudan doğruya ya da dolaylı olarak etkilenmektedir. Çevre kirliliği, endüstrileşmenin başladığı kentsel alanlarda kendini hava kirliliği olarak hissettirirken, tarım alanlarında yoğun olarak kullanılan pestisit ve diğer kimyasal ilaçlar toprağı, suyu ve besini kirleterek insan sağlığını doğrudan tehdit etmektedir. Çevre kirliliği sonucunda yeraltı ve yerüstü su kaynakları, hava ve toprak kirlenmekte olup bu bölgede yaşayan bitkiler, hayvanlar ve insanlar da bu kirlilikten olumsuz yönde etkilenmektedirler.

Çalışmamızda gerek besin gerekse ilaç olarak önemli olan balın; Hatay ili ve çevresinde ağır metal kirlenmesine uğrayıp uğramadığı araştırılmaya çalışılmıştır. Atmosfer kirliliğinin bir bölümünü oluşturan metaller; fosil yakıtların yanması ve endüstriyel işlemlerle metal içerikli ürünlerin yakılması sonucunda ortama yayılırlar. Bu şekilde arı kovanlarının yol kenarları, şehir merkezleri ve sanayi çevresi gibi kirli ortamlara konulması sonucunda balların içerikleri de değişebilmektedir. Ballarda ağır metal kirliliğinin belirlenmesi ve gerekli tedbirlerin alınabilmesi; ekolojik çevreye ve balın önemli bir besin kaynağı olması açısından, insan sağlığına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

1.1. Bal

1.1.1. Balın Tanımı

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, 2003).

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, 2005).

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, 2005).

Türk Gıda Kodeksine göre bal; bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı *Apis mellifera* tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirilerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal bir üründür (Anonim, 2005).

Ülkemiz Gıda Maddeleri Tüzüğü (GMT)'nde ise bal, “bal arılarınca bitki nektarlarında ve bitkilerin diğer kısımlarında bulunan tatlı öz suların toplanıp vücutlarındaki özel maddeler yardımıyla işlenerek kovanlardaki doğal ve yapay gömeçlere depo edilen ve orada olgunlaşan tatlı bir ürün“ şeklinde tanımlanmıştır (Doğaroğlu, 1999).

22 Ekim 2000 gün ve 24208 sayılı Resmi Gazetenin 2000/39 numaralı bal tebliğinde ise bal, “bal arılarının çiçek nektarlarını, bitkilerin veya bitkiler üzerinde yaşayan bazı canlıların salgılarını topladıktan sonra kendine özgü maddelerle karıştırarak değişikliğe uğrattıp, bal peteklerine depoladıkları tatlı maddedir” biçiminde ifade edilmiştir (Anonim, 2005).

Arıcılığın tarihçesi insanlık tarihi kadar eskidir. Balın ve arıcılığın başlangıç tarihine ait tahminler şüphesiz ki binlerce yıl öncesine kadar gitmektedir. Bu tahmin Fransa'da III. devir tabakalarında bulunan bir arı fosili ile daha belirgin hale gelmiştir. İspanya'nın Valencia şehrinde Arana mağarasında yapılan bir incelemede bal hasadı ile ilgili ilginç bir bulguya rastlanmıştır. Bala ait ilk güvenilir bulgular günümüzden dört bin yıl öncesine aittir (Anonymous, 2005).

Çiçeklerin özellikle çiçek toz keseleri etrafındaki nektar bezlerinin, ayrıca bitkilerin yapraklarında, yaprak saplarında ve situplarında salgılanan şekerli sıvıya nektar denir. Arılar bal yapmak için şeker oranı yüksek nektarları tercih ederler.

Nektarların şeker oranı genelde % 50'nin üzerindedir. En yüksek şeker değerleri (çiçeklenme süresinin uzunluğuna bakılmaksızın, çiçek başına 24 saatte 1 mg'dan çok şeker verimi) *Boraginaceae*, *Compositae*, *Leguminosae* ve *Tiliaceae* familyalarında bulunmaktadır. Arılar 1 g balı yapmak için 5 km uzağa uçup 2 milyon adet çiçeğe konabilirler. 0.5 kg ham nektarı toplamak için 900 arının bir gün boyunca çalışması gerekir. Toplanan bu nektarın ise ancak bir kısmı bala çevrilebilir (Leblebici, 2006).

Arıların bal yapma mekanizmaları karmaşıktır. Bal arıları bu nektarlardan emdikleri şekerli özsularını bal keselerinde, sindirim suları ile karıştırarak işleyip kuluçka zamanında yemek üzere kovanlardaki balmumundan doğal veya yapay peteklere getirip püskürtürler. Arıların bu püskürttükleri bal sulu olup kovanlardaki ısı ve arıların kanat çırpmalarından ileri gelen hava değişimi ile suyunu yitirir. Çeşitli bitki türlerine göre değişmek üzere % 30-70 oranında su ihtiva eden nektar, bal haline dönüştüğünde koyulaşır ve su miktarı % 17-18'e düşer. Bileşiminde bulunan arıdan gelen enzimlerin etkisi ile bal olgunlaşır. Sakkaroz, glikoz ve fruktoza ayrışır. Isıtılmamış ballarda bu ayrışım depolama sırasında da çok yavaş olarak devam eder (Anonymous, 2004).

1.1.2. Balın Bileşimi

Genel olarak balların toplandığı değişik bitki kaynaklarına göre farklı aroma, tat, renk ve yoğunluğa sahip olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda ballarda; akıcılık, kimyasal bileşim, şekerler, rutubet, enzimler, vitaminler, asitler, koloidal maddeler bakımından da farklılığa sahip oldukları belirlenmiştir (Leblebici, 2006).

Bal içerisinde sadece formik asidin bulunmadığı; asetik, bütirik, sitrik, kaproik, laktik, formik, malik, okzalik, tartarik asit varlığı uzun yıllar çalışıldıktan sonra tespit edilmiştir.

Baldaki enzimlerle ilgili olarak çeşitli araştırmacılar balda diyastaz, amilaz, invertaz, katalaz, oksidaz, fosfataz enzimlerini bulmuşlardır. Bu enzimlerin bir kısmı bitkiden gelmekte bir kısmı ise arının başındaki bezlerden salgılanmaktadır.

Eskiden bal içerisinde vitamin olmadığı veya çok az olduğu kanaati hakimdi. Fakat kimyasal ve biyolojik araştırma metodları geliştirildikten sonra bal içerisinde çeşitli miktarda vitamin bulunmuştur. Buna örnek olarak bal içerisinde tiaomin,

riboflavin, askorbik asit, pirisdoksin, pantotenik asit, niasin ve az miktarda biotin tespit edilmiştir (Leblebici, 2006).

Çeşitli araştırmacılar bal içerisinde az miktarda albuminoidlerin ve protein yapı taşları durumunda olan amino asitlerin olduğunu tespit etmişlerdir. Bal içerisinde bulunan protein miktarı % 0.3- % 0.5 arasında değişmektedir.

Bal içerisindeki minerallerin miktarı % 0,02 ile % 1,0 civarındadır. Bu mineraller potasyum, klor, kükürt, kalsiyum, sodyum, fosfor, magnezyum, silis, demir, mangan ve bakırdır. Bunlar içerisinde potasyum, kalsiyum ve fosfor fazla bulunmaktadır. Bal içerdiği maddelerin çeşitliliği nedeniyle oldukça karmaşık bir yapı gösterdiği gibi, çeşitli yörelere ve elde edilmiş zamanlarına göre de oldukça farklı yapılar gösterebilmektedir. Çizelge 1.1.'de bal örneklerinin bileşimi ile ilgili Amerika'da yapılan bir çalışmaya ait veriler sunulmaktadır.

Çizelge 1.1. A.B.D'de 490 bal örneği ile yapılan analizler sonucu elde edilen ortalamalara göre balın bileşimi (Doğaroğlu, 1999)

MADDE			MİKTARI %		
Su			17		
Şekerler			80		
Fruktoz	Glikoz	Sakkaroz	38	31	1.31
Protein			0.26		
Kül			0.17		
İz elementler			2.21		
Asit			0.57		

1.1.3. Balın Sınıflandırılması

Tarım ve Köy işleri Bakanlığı, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre ballar kaynağına ve pazarlama şekline göre sınıflandırılmıştır (Anonim, 2005).

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.

Salgı Balı: Arıların genellikle bitkilerin veya bazı böceklerin salgılarından yaptıkları baldır. Örneğin; çam balı, yaprak balı vb.

Pazarlama şekillerine göre ise;

Petekli Bal: Kuluçka amaçlı kullanılmamış olan saf balmumundan hazırlanmış temel peteklerin veya arılar tarafından yapılmış peteklerin gözlerinde depolanmış ve tamamı veya büyük bölümü sırlanmış olarak satışa sunulan baldır.

Süzme Bal: Sırları alınan yavrusuz peteklerden santrifüj yolu ile elde edilen peteksiz baldır.

Petekli Süzme Bal: Süzme bal içerisinde petekli bal parçaları ile hazırlanmış baldır.

Pres Balı: Pres balı, yavrusuz (larvasız) peteklerin doğrudan veya 45°C'yi aşmamak üzere ısıtılarak preslenmesi ile elde edilen baldır.

Sızma Bal: Süzme bal elde edilirken alınan sırlardan ve balı alınmış peteklerden sızdırılarak toplanan baldır.

Filtre Edilmiş Bal: Organik veya inorganik maddelerin filtrasyon yolu ile uzaklaştırılması sırasında polen içeriği önemli ölçüde azalmış olan baldır.

Fırıncılık ve Sanayi Balı: Kendine ait doğal koku ve tada sahip olmayan, fermantasyona başlamış, ısıtılmış ve direkt olarak insan tüketimine sunulmayan baldır. (Anonim, 2005).

Nektarın toplandığı çiçeğin tadı balın aromasında hissedilir. Salgı balları ıhlamur, meşe, erik, çam ağacı bitkilerin yapraklarının sızdırdıkları şekerli sıvı ile; yaprak bitleri gibi bazen ufak böceklerin üzerine salgıladıkları tatlı sıvıdan meydana gelir. Bir başka tanıma göre salgı balı, genellikle orman ağaçları üzerinde yaşayan böceklerin tatlı sularının arılar tarafından toplanmasıyla oluşan baldır (Anonymous, 2005).

Ballar renklerine göre; su beyazı, ekstra beyaz, ekstra açık amber, koyu sarı olarak dört gruba ayrılmaktadır. Bala renk veren maddeler karoten, ksantofil ve bileşimi bilinmeyen sarı ve yeşil rengi meydana getiren bitki pigmentleridir (Ötleş, 1995). Bal içerdiği maddelerin çeşitliliği nedeniyle oldukça karmaşık bir yapı gösterdiği gibi, çeşitli yörelere ve elde edilmiş zamanlarına göre de oldukça farklı yapılar gösterebilmektedir.

1.1.4. Ballarla İlgili Standartlar

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Tebliğ No:2005/49), Codex Alimentarius ve Avrupa Birliği Standartları; gıda güvenliği ve tüketici sağlığının korunması amacıyla bal ile ilgili standartları açıklamışlardır. İnsan tüketiminde kullanılacak bal, sağlıklı arı

kovanlarından elde edilmiş olması, doğal yapısında bulunan organik ve inorganik maddeler dışında herhangi bir yabancı madde, parazit, arı, arı parçaları ve yavru arı içermemesi gerekmektedir. İnsan sağlığını tehdit eden hiçbir patojen mikroorganizmanın ve nişastanın bulunmaması gerektiği bildirilmiştir. Tadı ve aroması balın ait olduğu bitki türüne bağlı olarak değişmekle birlikte, balın kendine ait doğal koku ve tada sahip olması gerektiği, yabancı koku ve tat içermemesi gerektiği bildirilmiştir. Bala herhangi bir madde katılamayacağı ve yapısında bulunan herhangi bir maddenin uzaklaştırılamayacağı da yer almaktadır. Balın rengi su beyazından koyu amber rengine kadar değişebilir. Çam balının rengi Pfund skalaya göre minimum 60 olmalıdır. İvert şeker miktarı; çiçek balında % 65 oranından, salgı balında % 60 oranından az olamaz. Balda rutubet miktarı % 20'den fazla olamaz. Sakkaroz miktarı çiçek balında % 5, salgı balında % 10 oranından fazla olamaz. Suda çözünmeyen madde miktarı balda % 0.1, pres balında ise % 0.5 oranından fazla olamaz. Balda asitlik miktarı 50 meq kg⁻¹'dan, fırıncılık veya sanayi ballarında ise 80 meq kg⁻¹'den fazla olamaz. Mineral madde-kül miktarı çiçek balında % 0.6'yı, salgı balında ise % 1.2'yi geçemez. Balda HMF miktarı 40 mg kg⁻¹'den fazla olamaz. Temel petek levhalarının kalınlığı 3 mm'den fazla olamaz. Balda diyastaz sayısı 8'den az olamaz. Ancak narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim içeren ve doğal olarak HMF miktarı 15 mg kg⁻¹'den fazla olmayan balda diyastaz sayısı 3'den az olamaz. Bal ticari glikoz içeremez. Temel petekte balmumunun yapısında bulunmayan, parafin, serezin, iç yağı, reçine, oksalik asit gibi organik maddeler ile ağartıcı maddeler gibi inorganik maddeler bulunamaz. Bal, doğal enzimlerine zarar verecek veya inaktive edecek şekilde ısıtılamaz. Balın doğal olan asiditesi yapay yollarla değiştirilemez. Etiketinde orijin aldığı, bitki, bölge veya coğrafya belirtilen ballara filtre bal ilave edilemez. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre Türk ballarının genel özellikleri Çizelge 1.2. ve Çizelge 1.3 'te verilmiştir.

Çizelge 1.2. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine Göre Türk Ballarının Genel Özellikleri (Anonim, 2005)

Bileşim Ögesi	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Nem (en fazla)	% 20 % 23 (püren <i>Calluna</i> ballarında)	% 20	% 20	% 23 % 20 (püren <i>Calluna</i> kaynaklı fırıncılık balı)
Sakkaroz (en fazla)	5 g/100g 15 g/100g (Yalancı akasya – <i>Robina pseudoacacia</i> , adi yonca- <i>Medicago sativa</i> , <i>Banksia mezeisii</i> çiçek balı, tatlı yonca- <i>Hedysarum</i> , kırmızı okaliptüs- <i>Eucalyptus camadulensis</i> , meşin ağacı <i>Eucryphia lucida</i> - <i>Eucyrphia milliganii</i> , narenciye balı)	5 g/100g 10 g/100g (Kızılçam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	5 g/100g	5 g/100g
Fruktoz + Glikoz (en az)	100g'da 60 gram	100g'da 45 gram	100g'da 45 gram	-
Suda Çözünmeyen Madde*	0.1 g/100g	0.1 g/100g	0.1 g/100g	0.1 g/100g
Serbest Asitlik	50 meq kg ⁻¹ (en fazla)	50 meq kg ⁻¹	50 meq kg ⁻¹	50 meq kg ⁻¹
Elektrik İletkenliği	En fazla 0.8 mS/cm	En az 0.8 mS/cm	En fazla 0.8 mS/cm	En fazla 0.8 mS/cm

* Suda çözünmeyen madde miktarı 0.5g/100g'ı geçemez.

Çizelge 1.2. (devamı) Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine Göre Türk Ballarının Genel Özellikleri (Anonim, 2005)

Bileşim Ögesi	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Diyastaz Sayısı (en az)	8 3 (Narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim bulunan ve HMF miktarı 15 mg kg ⁻¹ 'dan fazla olmayan balda)	8	8	-
HMF (en fazla)**	40 mg kg ⁻¹	40 mg kg ⁻¹	40 mg kg ⁻¹	-
Balda Protein ve Ham Bal Delta C13 Değerleri Arasındaki Fark	-1.0 veya daha pozitif	-1.0 veya daha pozitif -1.6 veya daha pozitif (kızılçam <i>Pinus Brutia</i> ve fıstık çamlarından elde edilen salgı ballarında)	-1.0 veya daha pozitif	-1.0 veya daha pozitif
Balda Protein ve Ham Bal Delta C13 Değerlerinden Hesaplanan C4 Şekerleri Oranı (en fazla)	%7	% 7 %10 (kızılçam <i>Pinus Brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus Pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	%7	%7
Prolin Miktarı (en az)	180 mg kg ⁻¹	180 mg kg ⁻¹	180 mg kg ⁻¹	180 mg kg ⁻¹
Naftalin Miktarı (en fazla)***	10 ppb	10 ppb	10 ppb	10 ppb

** Üretildiği bölge etiketinde belirtilmek koşulu ile tropikal iklim bölgeleri kaynaklı ballarda HMF miktarı en çok 80 mg/kg olmalıdır.

*** Bal mumunda naftalin miktarı 10 ppb den fazla olamaz.

Çizelge 1.3. Çiçek ve salgı ballarının CODEX Alimentarius, Avrupa Birliği, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine Göre Biyokimyasal İçerik Limitleri (Anonim, 2005)

Kalite Kriterleri	Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği	CODEX	EU
Mineral Madde (%)	≤ 0.6 (Ç B) ≤ 1.0 (S B)	≤ 0.6 (Ç B) ≤ 1.0 (S B)	≤ 0.6 (Ç B) ≤ 1.2 (S B)
Nem İçeriği (%)	≤ 21g/100g	≤ 21g/100g	≤ 21g/100g
Asitlik (meq kg ⁻¹)	≤ 50 meq / kg (Ç B) ≤ 50 meq / kg (S B)	≤ 50 meq / kg (Ç B) ≤ 50 meq / kg (S B)	≤ 50 meq / kg (Ç B) ≤ 50 meq / kg (S B)
HMF (mg kg ⁻¹)	≤ 40 mg / kg (Ç B) ≤ 40 mg / kg (S B)	≤ 40 mg / kg (Ç B) ≤ 40 mg / kg (S B)	≤ 40 mg / kg (Ç B) ≤ 40 mg / kg (S B)
Diyastaz Sayısı	≥ 8 (Ç B) ≥ 8 (S B)	≥ 8 (Ç B) ≥ 8 (S B)	≥ 8 (Ç B) ≥ 8 (S B)
İnvert Şeker (%)	≥ 65 (Ç B) ≥ 45 (S B)	≥ 65 (Ç B) ≥ 45 (S B)	≥ 65 (Ç B) ≥ 45 (S B)
Sakkaroz (%)	≤ 5 (Ç B) ≤ 10 (S B)	≤ 5 (Ç B) ≤ 10 (S B)	≤ 5 (Ç B) ≤ 10 (S B)
İletkenlik (mS cm ⁻¹)	≤ 0.8 (Ç B) ≥ 0.8 (S B)	≤ 0.8 (Ç B) ≥ 0.8 (S B)	≤ 0.8 (Ç B) ≥ 0.8 (S B)

Ç B: Çiçek balı, S B : Salgı Balı

1.2. Balın Özellikleri

1.2.1. Balın Kimyasal Özellikleri

Balın kimyasal içeriği sayesinde balın besleyici, iyileştirici ve hastalıklardan koruyucu özellikleri olduğu ifade edilmektedir (Tosmur, 2004). Kimyasal analizler sonunda balda, elementlerden kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum, alüminyum, 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.

1.2.1.1. 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 (Tosmur, 2004). Balın nem miktarına; bitki kaynağı, sıcaklık,

yağış, sırlama durumu, süzme ve pazarlama sırasındaki işlemler, balın olgunlaşma derecesi, depolanan odanın rutubeti etkili olmaktadır. 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. Fakat depolama sırasında fermantasyon gibi bir güçlüklerle karşılaşmamak için en ideali, baldaki su miktarının % 15-18 dolayında olmasıdır (Polat, 2007).

1.2.1.2. Şekerler

Genel yapı itibariyle karbonhidratlı bir madde olan balın, kuru maddesinin % 75-80'ini şekerler oluşturur. Balın içerisinde on beş çeşit şeker tespit edilmiş olup bunlardan bazıları şunlardır. Fruktoz, glikoz, sakkaroz, maltoz, izomaltoz, erloz, kestoz, melezitoz, refinöz ve dekstrozdur. Şekerler genellikle viskozite, 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 kristalleşmesine neden olan sıcaklık 13.8 °C'dir. Yapılan araştırmalarda, bu derecenin altındaki sıcaklıklarda kristalleşme daha hızlı olur. Kristalleşen balın 60-65.5 °C'de 30 dakika ısıtılması gerekir (Tosmur, 2004).

Balda bulunan şekerlerin önemli bir kısmı ise glikoz ve fruktozdan oluşan invert şekerler meydana getirmektedir. Genel olarak fruktoz şekeri diğerlerinden fazladır. Glikoz ve fruktozun ortalama oranı, 1.2/2 'dir (White, 1963). 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.

1.2.1.3. Asitler

Bal asidik özellikte olup pH'sı 3.29-4.87 arasında değişmektedir (Anonim 2005). 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 kesin olarak tespit edilen asitler; 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 asittir (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).

1.2.1.4. 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 bulunan 20 çeşit aminoasitten 18 tanesi balda bulunur. Bunlar; lizin, histidin, arginin, aspartik asit, treonin, sistin, valin, metionin, lösin, izölösin, serin, glutamik asit, prolin, glisin, alanin, tirozin, fenilalanin, triptolindir. Bu aminoasitlerin kaynağını nektar ve polenler teşkil etmektedir (Beyoğlu, 2006).

1.2.1.5. 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 (Beyoğlu, 2006).

Bal enzimlerinin ilginç bir özelliği de, doğal ve yapay ballar arasındaki farklılıklar için belirleyici olmasıdır. Balda en fazla rastlanan enzimler diyastaz, 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 (Anonim 2005). 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; Eniştégil, 1977).

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

1.2.1.6. 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 yetiştiiği yerdeki toprağın tipine, üretim dönemine, üretim yöntemine, iklim çeşidine ve farklı coğrafik kökene de bağlıdır (White, 1984; Anklam, 1998; Doğaroğlu, 1999; Leblebici, Z., 2006). 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, 1984; Öder, 1988).

Balın rengi bileşimini oluşturan çeşitli maddelerin farklı dalga boyundaki ışınları absorbe etmesiyle oluşan optik bir özelliktir. Balın bünyesindeki maddeler çeşit ve miktar olarak büyük bir varyasyon gösterdiği için balın rengi de büyük bir yelpaze içinde değişmektedir.

1.2.2. Balın Fiziksel Özellikleri

Balın rengi beyazdan sarı ve koyu esmer renge kadar çok çeşitlidir. Madensel maddeler arttıkça balın rengi de koyulaşmaktadır. Balın viskozitesi bileşimine ve özellikle nem içeriğine bağlıdır. Ağır bünyeli bir balın viskozitesi yüksek olur. Viskozite balın petekten süzülmesi, yabancı madde ve hava kabarcıklarından arındırılması, kaplara doldurma ve boşaltma gibi işlemler açısından pratikte önemlidir.

Balın özgül ağırlığı içindeki su miktarı ve sıcaklığa göre değişiklik gösterir. 20 °C'de balın özgül ağırlığı; 1.4225 g/cm³ olarak bulunmuştur (Leblebici, Z., 2006).

Işığın madde içindeki hızının havadaki hızına oranı refraktif indeks olarak kullanılmaktadır. Bu özellik en doğru olarak balın su içeriğini tespit için kullanılır. Nem oranı en kolay refraktometre ile tespit edilmektedir. Bal hidroskopik bir madde olup havadan nem absorbe etme özelliğindedir, bu özellik balın özel yapısına, şeker ve su içeriğine bağlıdır (Öder, 1988). Çiçek balları ortalama % 17.2 salgı balları ise ortalama % 16.3 su içermektedir. Havadaki nem oranı % 58 olduğu zaman baldaki nem oranı % 17.4 civarında olmaktadır. Havadaki nem oranı % 58'den düşük olduğunda bal nem kaybederken; daha nemli atmosfer koşullarında bal nem absorbe ederek su içeriği artar. Baldaki nem miktarı arttıkça maya sporlarının aktiviteleri de artmakta ve bu nedenle su içeriği yüksek olan ballar daha çabuk fermante olmaktadır (Doğaroğlu, 1999).

1.2.3. Balın Farmakolojik Özellikleri

Bal, temel olarak besin maddesi ve enerji kaynağı olarak kullanılmakta, bunun yanı sıra insan sağlığı bakımından da önem taşımakta ve çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır.

Bazı bakteri türlerinin büyümesi için optimum pH'ın 7.2-7.4 arasında olması gereklidir. Minimum düzeyde ise *Escherichia coli*'nin gelişmesi için pH'ın 4.3 *Salmonella* sp'nin 4.0; *Streptococcus pyogenes*'in 4.5 olması gereklidir. Bundan dolayı sulandırılmamış balın asitliği önemli bir antibakteriyel faktördür. Balın kaynağı olan nektar, antioksidan etkiye sahip bileşikler ile bitki pigmentlerinin ve flavonoidlerin büyük bir kısmını içermektedir. Bal kronik sindirim sistemi hastalıklarından özellikle peptik ülser ve hazımsızlığa, duodenal ülser çocuklarda ise bakteriyel gastroenteritise karşı etkili bir şekilde tedavi amacıyla kullanılmaktadır (Molan, 1997).

Ayrıca bal antibakteriyel özelliği ile ağız, boğaz ve bronş enfeksiyonlarına karşı kullanılmaktadır (Krell, R., 1996). Bunların yanında bal, cildi besleyici ve nemlendirici krem olarak, çeşitli ülser, yara ve yanıklara karşı ilaç olarak da kullanılmaktadır (Dumronglert, E. 1983). Tıbbi bitki ekstraktlarıyla beslenen bal arısı kolonilerinden elde edilen balların larenjite, üst solunum yolları enfeksiyonlarına, kronik ülser ve yaralara karşı kullanıldığı belirtilmektedir (Rosenblat, G., S. Angonnet 1997). Klinik araştırmalarda ise gözde katarakt hastalığına konjiktivit ve çeşitli kornea

rahatsızlıklarına karşı, direkt gözün içine uygulanarak kullanıldığı bildirilmektedir. Balın antifungal etkisinin bulunduğu ancak birçok mantar türüne karşı bu aktivitenin test edilmediği bildirilmektedir (Lusby ve ark. 2002).

Son yıllarda ise travmatolojik hastalıkların tedavisinde de balın kullanıldığı belirtilmiştir. Bal en az 3000 seneden beri birçok rahatsızlığın tedavisinde kullanılmıştır. Yakın zamanda yapılan bilimsel araştırmalar balın mucizevî etkilerini göz önüne sermektedir. Balın antiseptik/ antimikrobiyal, osmotik, hidrojen peroksit ve asiditesine bağlı çok çeşitli iyileştirici etkileri olduğu saptanmıştır. Böbrek hastaları (böbrek yetmezliği) tedavilerinde çok önemli bir yere sahiptir (Lusby ve ark. 2002).

Bal temel olarak iki monosakkaritin yoğunlaşmış bir karışımıdır. Bu karışımda su etkisi az olduğu için yani su moleküllerinin çoğunluğu monosakkaritlere bağlı oldukları için mikroorganizmaların hayatta kalmasını sağlayacak nemden ve sudan yoksundur. Böylelikle balda hiçbir mikroorganizma canlı kalmaz. Bunun içindir ki bal asırlardır yanık yara ve deri ülserlerini iyileştirmek için kullanılmıştır. Balın yüksek şeker oranı, hipertonsitesini arttırdığı için etrafındaki bakterilerin suyunu hipertonic alana çekip bakteri hücrelerinin büzüşmesini sağlar (Beyoğlu, 2006). Bir antiseptik olarak balın metisilin dayanıklı *Staphylococcus aureus* (MRSA) gibi dirençli bakterilere karşı etkili olabileceğini savunan araştırmalar mevcuttur. Bal içindeki hidrojen peroksit, tıbbi olarak kullanılan hidrojen peroksitine üstündür. Balın içindeki hidrojen peroksit sulandırma sonucunda faal hale gelir. Yani, bal yara üzerine sürüldüğünde hidrojen peroksit yavaşça vücut sıvıları tarafından sulandırılarak etkili hale geçer. Hem yavaş olarak etkinlik kazanması hem de tıbbi hidrojen peroksitten daha düşük bir yoğunlukta bulunması balın mikropları öldürüp vücudun hücrelerinin zarar görmemesini sağlar.

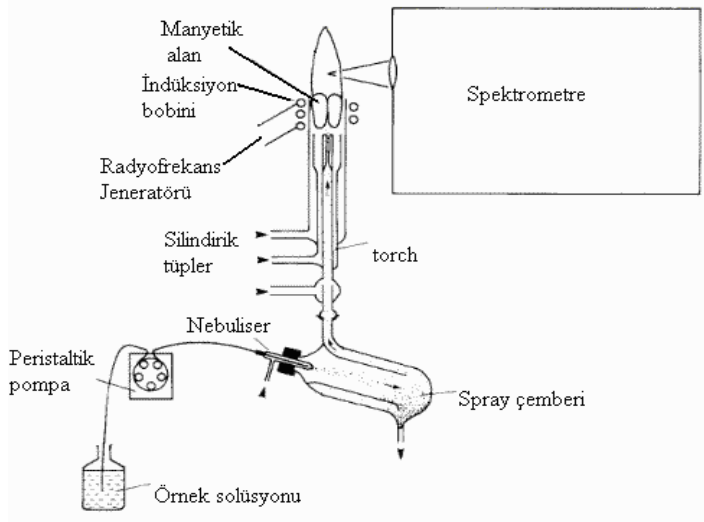
Bir çalışmada ballar ile antiseptik ve sistemik antibiyotiklerin postoperatif yaralar üzerine etkisi çalışılmıştır. Diğer uygulamalara göre balın iyileştirme zamanı daha kısa olmuştur. Balın doğal bir ürün olması ve yara iyileştirici özelliğiyle ilgili durumun arının cinsi, coğrafi konumu ve botaniksel orijini, üretimi ve depolama koşullarıyla bir etkileşim içinde olduğu bildirilmiştir (Beyoğlu, 2006).

Balın pH 'ı 3.2 ve 4.5 arasında olduğu için enfeksiyondan sorumlu bakterilerin çoğalmasını önler. Bal içinde birçok polifenol yani doğal antioksidan olarak işlev gören madde barındırdığı için uzun dönem tüketimi sonucu kanseri önlediği bildirilmiştir. Ayrıca, içindeki demir vücuttaki zararlı oksijen radikallerini zararsız hale getirir.

1.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi

Atomik emisyon spektroskopisinde elektrik boşalımına dayanan atomlaştırma ve uyarma kaynakları, son yıllarda yerini plazmalara bırakmıştır. Plazma, gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir (Yıldız, A. 1993). Kolay iyonlaştırılabilirliği ve inert olması nedeniyle, ICP tekniğindeki plazma, argon gazı ile oluşturulur. Çok çeşitli yöntemlerle plazma oluşturmak mümkün olmakla beraber bu yöntemde elektromanyetik olarak, argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir (Leblebici, Z., 2006). Şekil 1.1.'de ICP-OES 'nin temel bileşenleri verilmiştir.

1.3.1. ICP-OES Temel Bileşenleri



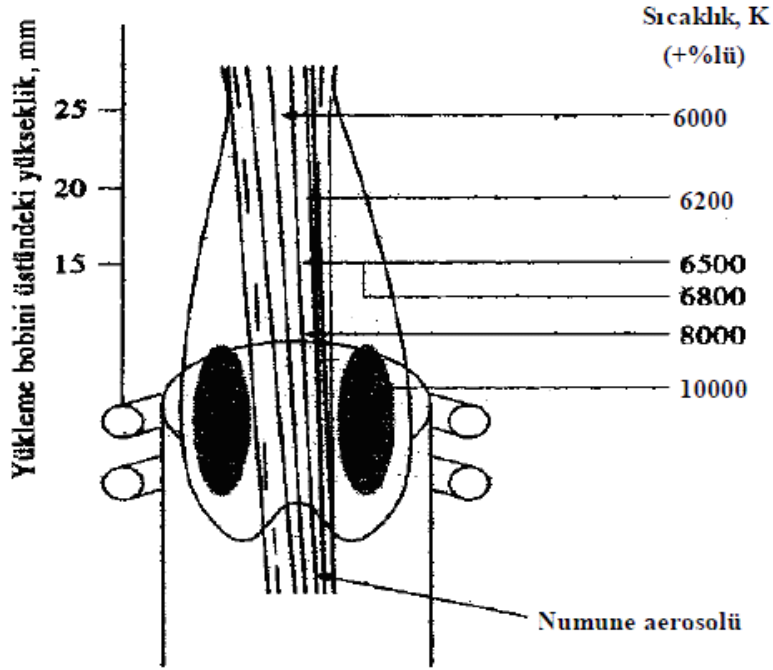
Şekil 1.1. ICP-OES'in temel bileşenleri (Yıldız, A. 1993)

ICP yönteminin üstünlükleri; yüksek sıcaklıklara ulaşabilmesi, örnek çözeltisinin plazma içerisinde oldukça uzun alıkonma süresine sahip olması ve atomlaştırma ve uyarma işlemlerini inert bir kimyasal çevrede gerçekleştirmesidir.

1.3.2. ICP-OES Çalışma Sistemi

Şekil 1.1.'de görüldüğü gibi, örnek çözeltisi argon gazı ile birlikte silindirik bir kuvarz tüp içinden plazmaya pompalanır. Plazmayı oluşturacak argon gazı çapı bu silindirik tüpten biraz daha büyük olan ikinci bir kuvarz silindirin içinden geçirilir. Dış silindirin uç kısmına değişik sayıda indüksiyon sarımı sarılır ve bu sarımlar bir radyo frekans jeneratörüne bağlanır (Yıldız, A. 1993). Dıştaki silindirin ucunda, radyo frekans jeneratöründen gelen ve indüksiyon sarımlarından geçen akım nedeniyle bir elektromanyetik alan oluşur. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması, bir elektron kaynağı ile sağlanır ve elektronlar, indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak, argon atomları ile çarpışırlar ve argon iyonları daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlar. Bu işlemin tekrarlanması ile ortam sıcaklığı 6000-10000 K (+273= °C) arasında değişen bir sıcaklığa ulaşır. Plazmanın içine giren örnek çözeltisi atomlaşır ve uyarılır.

Şekil 1.2. plazmanın çeşitli kısımlarındaki sıcaklıkları gösterir. Örnek atomları, zamanla gözlenen noktaya ulaşır. Burada atomlar 4000-8000 K sıcaklık aralığında yaklaşık 2 ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yöntemlerinde kullanılan (asetilen / nitröz oksit) en sıcak alevlerde (asetilen / nitröz oksit) görülenden yaklaşık 2-3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma olur ve çok daha az kimyasal girişim sorunu ile karşılaşılır. Sürpriz olarak, iyonlaşma girişimi etkileri çok küçük veya hiç yoktur, çünkü argonun iyonlaşmasından gelen elektron derişimi, numune bileşenlerinin iyonlaşması sonucu oluşan elektron derişimine göre çok büyüktür (Yıldız, A. 1993).



Şekil 1.2. İndüktif Çiftleşmiş Plazma Kaynağındaki Sıcaklıklar (Yıldız, A. 1993)

1.3.3. ICP-OES'in Genel Kullanım Alanları

Kullanım yaygınlığı bakımından katı örneklerle çalışma olanağının olmaması, ICP-OES için kısıtlayıcı bir engeldir. Ancak çoğu laboratuvarlar çözeltiye alma işlemlerini, Alevli AAS için olduğu gibi, ICP-OES içinde giderek daha kolay ve daha hızlı şekilde gerçekleştirebilmekte, mikrodalgalı fırınlar ve basınçlı bombalar gibi yöntemler, hatta otomasyona bağlı çözünürleştirme işlemleri, bu konuda analizcinin yükünü azaltmaktadır. ICP-OES için bazı genel kullanım alanları şunlardır;

- Tarım ürünleri ve gıda maddeleri
- Biyolojik ve klinik uygulamalar
- Jeolojik maddeler
- Çevre sorunları ve su analizleri
- Metaller ve metal alaşımları
- Petrol ürünleri ve yağ analizleri
- Organik maddelerde element tayinleri

1.4. Kemometri

Kemometri; bilgisayar, istatistik ve matematiksel yöntemlerin kimyasal verilere uygulanmasıdır. Ne var ki, tüm bu metotların limitleri ve varsayımları tam olarak anlaşılmadan kimyasal problemlerin çözümüne yönelik istatistiksel metotların kullanılması uygun olmamaktadır. Kimyasal veriler tek değişkenli olabildiği gibi çoğu zaman birçok değişkene bağlı olabilmektedir. Bu değişkenlerin her birinin analiz başlangıcında eşit öneme sahip olduğu önemle düşünülen bir noktadır. Çok değişkenli verilerin analizinde çoğu zaman kemometrik metotlar kullanılmaktadır (Demir, 1997). Kemometri yöntemlerinde veriler genellikle matriks formundadır. Satır ve sütunlardan oluşan matriks yapıları kimyasal verileri karakterize etmektedir. Matriksler vektörlerden oluşmaktadır. Vektörler küçük, koyu ve italik simgelerle gösterilirler. Matriksler ise büyük, koyu ve italik simgelerle ifade edilir. Çok değişkenli veri analizinde ham veri X simgesiyle gösterilir. Bu verinin boyutları $I \times J$ şeklinde ifade edilir. Burada I örneği, J ise değişkeni gösterir. Konsantrasyon vektörleri ise y simgesiyle gösterilir. Eğer birden fazla konsantrasyon vektörü varsa simge Y şeklini alır ve konsantrasyon matriksi olarak isimlendirilir (Demir, 1997). Değişik amaçlara göre birçok kemometrik yöntem vardır. Çalışmada kullandığımız kemometrik yöntemler temel bileşen analizi (PCA), öbekleme analizi, korelasyon analizi ve optimizasyon teknikleridir.

1.4.1. Optimizasyon Teknikleri

Deneysel parametrelerin klasik yöntemlerle optimizasyonunda değişkenlerden biri sabit tutulurken diğer değişkenler farklı oranlarda alınarak bu değişkenlerin etkileri incelenir. Bu işlem her bir değişken için tekrarlanır. Fakat bu yöntemde parametreler arasında da etkileşim olabileceği ve eğer etkileşim oluyorsa bu iki parametre arasındaki etkileşimin diğerlerini etkileyebileceği hesaplanmamaktadır. Bu nedenle bu yöntem yeterli değildir. Kemometrik optimizasyon tekniklerinde ise; hangi parametreler etkilidir, bu parametrelerin etkisi ne kadardır ve bu parametrelerin etkileşim miktarları ne ölçüdedir gibi sorulara yanıt aranmaktadır.

Kemometrik optimizasyon tekniklerinde optimum koşulların sağlanabilmesi için deneysel dizaynlar oluşturulur. Bu dizaynlar deneysel çalışmanın planlı bir şekilde, zaman kaybı olmadan ve yeterli sayıda yapılmasını sağlar. Değişik amaçlara yönelik

çeşitli deneysel dizayn yöntemleri vardır. Deneysel dizayn yöntemlerinden biri olan merkezi kompozit dizayn, kemometrik optimizasyonda sıkça kullanılan optimizasyon tekniklerinden biridir (Brereton, 2003).

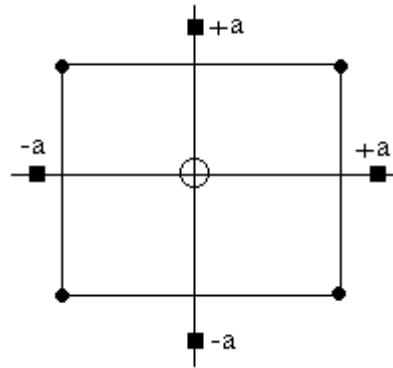
Merkezi kompozit dizayn ortagonal ve döndürülebilir merkezi kompozit dizayn olarak ikiye ayrılır. Ortagonal merkezi kompozit dizaynda değişkenlerin sayısını ifade eden faktör sayısı (k) ve değişkenlerin alacağı değerleri belirten seviye sayısı tanımlanmaktadır. Yapılacak deney sayısı eşitlik (1.4.1.-1)'de verilen bağıntıyla hesaplanmaktadır.

$$2^k + 2k + 1 \quad (1.4.1.-1)$$

Bu eşitlikte 2^k faktöriyel dizaynı, $2k$ eksen noktalarını ve 1 ise merkez noktayı ifade etmektedir. Eksen noktaları (a) simgesiyle ifade edilir ve eşitlik (1.4.1.-2)'deki gibi hesaplanır.

$$a = \sqrt{k} \quad (1.4.1.-2)$$

Buna göre ortagonal merkezi kompozit dizayn yönteminde iki değişken için seviye sayıları Şekil 1.3.'deki gibi şematize edilmiştir.



Şekil 1.3. İki değişken için merkezi kompozit dizayn şeması (Brereton, 2003).

● : Faktöriyel dizayn, ○ : Merkez nokta, ■ : Eksen noktaları

İki değişkenli ortagonal merkezi kompozit dizayn matrisi Şekil 1.4.'deki gibi oluşturulabilir.

<u>X₁</u>	<u>X₂</u>	
-1	-1] Faktöriyel dizayn
1	-1	
-1	1	
1	1	
0	0] Merkez Nokta
-a	0] Eksen noktaları
a	0	
0	-a	
0	a	

Şekil 1.4. İki değişken için merkezi kompozit dizayn matriksi (Brereton, 2003).

Böylece oluşturulan dizayn matrixine göre dokuz deney yapılarak iki değişken optimize edilebilir.

Döndürülebilir merkezi kompozit dizaynda ortagonal dizayna göre değişen tek şey eksen noktalarını ifade eden (a) değerinin değişmesidir. Döndürülebilir merkezi kompozit dizayn yönteminde noktalar merkeze biraz daha yaklaştırılır. Böylece belirsizlik azaltılmış olur. Bu dizayn yönteminde a'nın hesaplanması eşitlik (1.4.1.-3)'deki gibi yapılmaktadır.

$$a = \mp \sqrt[4]{2^k} \quad (1.4.1.-3)$$

1.4.2. Temel Bileşen Analizi (PCA)

Çok değişkenli veri analizinde temel bileşen analizi en çok kullanılan tekniklerden biridir. Temel bileşen analizi yapılarak örnekler arası nasıl bir ilişki vardır, değişkenler arası nasıl bir ilişki vardır gibi sorulara yanıt bulunur. Temel bileşen analizinde X ile gösterilen bir veri matrixi, T ile gösterilen bir score matrixi, P ile

gösterilen bir loading matrixi ve E ile gösterilen bir hata matrixi bulunur. Bu değerlerle ilgili eşitlik (2.5.2.-1)'deki ifade yazılabilir.

$$X = TP' + E \quad (1.4.2.-1)$$

Temel bileşen analizinin uygulanmasında çeşitli algoritmalar kullanılmaktadır. En çok kullanılan algoritmalar NIPALS (Sürekli olmayan en küçük kareler) ve SVD (Tek değişkenli ayrışma)'dır. Temel bileşenlerin çıkarılmasında çoğunlukla NIPALS algoritması kullanılır. Bu metodun SVD'ye göre avantajı bizim istediğimiz kadar temel bileşeni hesaplamasıdır (Demir, 1997).

PCA için genel eşitlik temel bileşenlerin toplamı olarak eşitlik (1.4.2.-2)'de olduğu gibi yazılır.

$$X = \sum_{k=1}^K t_k p_k' + E \quad (1.4.2.-2)$$

Eşitlikte k bileşen sayısını belirtmektedir. Veri matrixinin elementel boyutta ayrıntılı yapısı Şekil 1.5'te gösterilmiştir.

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1J} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2J} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{II} & x_{I2} & \dots & x_{IJ} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1K} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ t_{I1} & t_{I2} & \dots & t_{IK} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{11} & p_{21} & \dots & p_{J1} \\ p_{12} & p_{22} & \dots & p_{J2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ p_{1K} & p_{2K} & \dots & p_{JK} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & \dots & e_{1J} \\ e_{21} & e_{22} & \dots & e_{2J} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ e_{I1} & e_{I2} & \dots & e_{IJ} \end{bmatrix}$$

Şekil 1.5. Veri matrixinin ayrıntılı yapısı (Demir, 1997)

Şekil 1.5.'te görüldüğü gibi ilk olarak t_1 scores'i ve p_1' loadings'i ile $t_1 p_1'$ çarpımını elde edilir. Eğer $t_1 p_1'$ çarpımını X matrixinden çıkarılırsa E_1 hatası hesaplanmış olur. Bu hata bir sonraki hatayı hesaplamada kullanılır. Bununla ilgili bağıntılar eşitlik (1.4.2.-3) ve (1.4.2.-4)'de verilmiştir.

$$E_1 = X - t_1 p_1' \quad (1.4.2.-3)$$

$$E_2 = E_1 - t_2 p'_2 \quad (1.4.2.-4)$$

k sayıda bileşen için hata hesabına yönelik (1.4.2.-5) eşitliği kullanılmaktadır.

$$E_k = E_{k-1} - t_k p'_k \quad (1.4.2.-5)$$

Yukarıdaki eşitlikte p'_k simgesiyle gösterilen loadings vektörü eşitlik (1.4.2.-6)'da gösterildiği şekilde hesaplanır.

$$p'_k = t'X / t' t \quad (1.4.2.-6)$$

Aynı şekilde benzer bir formül ile scores vektörü t_k eşitlik (1.4.2.-7)'de gösterildiği şekliyle hesaplanır.

$$t_k = X p_k / p'_k p_k \quad (1.4.2.-7)$$

Yukarıdaki eşitliklerde verilen loadings ve scores vektörleri her bir bileşen için hesaplanır ve böylece temel bileşenler elde edilir (Brereton, 2007).

Temel bileşenlerin hesaplanmasında kullanılan loadings ve scores değerleri normalizasyon ve ortagonallik gibi bazı önemli özelliklere sahiptir (Demir, 1997).

1.4.3. Eigen Değerler

Temel bileşen analizinde eigen değerler verideki bileşen sayısının bulunmasında kullanılır. En yüksek eigen değeri en önemli temel bileşen anlamına gelmektedir.

Kemometri literatüründe eigen değerlerine yönelik bir çok tanım bulunmaktadır. Genel istatistiksel tanımı bir temel bileşenin değişimidir. Eigen değer genellikle temel bileşen scores'larının karelerinin toplamının örnek sayısının bir eksiğine bölünmesiyle elde edilir. İfade matematiksel olarak eşitlik (1.4.3.-1)'de verilmiştir.

$$g_k = \frac{\sum_{i=1}^I t_{ik}^2}{I-1} \quad (1.4.3.-1)$$

Bazı araştırmacılar ise eigen değerleri basit bir şekilde temel bileşen scores'larının karelerinin toplamını örnek sayısına bölerek hesaplamışlardır. Eşitlik (1.4.3.-2)'de denklem gösterilmiştir.

$$g_k = \frac{\sum_{i=1}^I t_{ik}^2}{I} \quad (1.4.3.-2)$$

1.4.4. Verilerin Analize Hazırlanması

Kemometrik analizlerde ham veri büyük öneme sahiptir. Yapılan bir deneysel çalışma sonrasında elde edilen verilerin kemometrik hesaplamalarına geçmeden önce verilerin özellikleri dikkatle incelenmelidir. Elde edilen veriler arasında birbirinden çok farklı değerler bulunuyorsa ya da değerler arası büyük dengesizlik varsa, verilerin benzer birimlere çevrilmeleri veya ortalama değer etrafında toplanması gerekebilir. Bunun gibi durumlarda verilere merkezileştirme, standartlaştırma ve normalizasyon gibi verilerin analize hazırlanmasına yönelik işlemler uygulanır (Brereton, 2007).

1.4.4.1. Merkezileştirme

Kemometrik analizde veri matrixinin X simgesiyle ifade edildiği ve bu matrixin satırlarının i sütunlarının ise j simgeleriyle gösterildiği bölüm 2.5.'de belirtilmişti. Buna göre X_{ij} şeklindeki bir veri matrixinin merkezileştirme işlemi eşitlik (1.4.4.1.-1)'de belirtildiği gibi yapılmaktadır.

$${}^mX_{ij} = X_{ij} - X_j \quad (1.4.4.1.-1)$$

Eşitlikte ${}^mX_{ij}$ merkezileştirme işlemi yapılmış matrixi ifade etmektedir. X_{ij} i 'inci satır j 'inci sütundaki matrix elemanını, X_j ise her bir kolonun ortalamasını belirtmektedir. Eşitlikten de görülebileceği gibi, matrixteki her bir kolonun ortalamasının kolon

elemanlarından çıkarılmasıyla matrix verisinin merkezileştirme işlemi yapılmış olmaktadır. Böylece matrixteki her bir değer ortalama çevresinde toplanmış olmaktadır.

1.4.4.2. Standartlaştırma

Standartlaştırma işleminde öncelikle her bir kolonun ortalama ve standart sapması hesaplanır. Daha sonra kolondaki her bir elemandan kolon ortalaması çıkarılır ve kolon standart sapmasına bölünür. Böylece matrix verisi standartlaştırılmış olur. Eşitlik (1.4.4.2.-1)'de standartlaştırma işlemi formülü gösterilmiştir.

$${}^s X_{ij} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_j}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (X_{ij} - \bar{X}_j)^2}{N-1}}} \quad (1.4.4.2.-1)$$

Eşitlikte ${}^s X_{ij}$ simgesi standartlaştırma işlemi yapılmış matrixi ifade eder.

1.4.4.3. Normalizasyon

Normalizasyon işlemi verilerin sabit bir değere getirilmesi işlemidir. Matrix üzerinde normalizasyon işlemi yapılırken önce satır elemanları toplanır ve toplam değerler her satır için ayrı ayrı hesaplanır. Sonra her bir satır toplamı her satırın kendi elemanlarına bölünür ve normalizasyon işlemi tamamlanmış olur. Normalizasyon işlemi eşitlik (1.4.4.3.-1)'de gösterilmiştir.

$${}^N X_{ij} = \frac{X_{ij}}{\sum_{i=1}^I X_i} \quad (1.4.4.3.-1)$$

Eşitlikte ${}^N X_{ij}$ simgesi normalize edilmiş matrixi ifade etmektedir (Brereton, 2003).

1.4.5. Öbekleme Analizi

Öbekleme analizi örnekler yada değişkenler arasındaki benzerliklerin gösterilmesi ve yorumlanmasına yönelik kimyada sıkça kullanılan kemometrik yöntemlerden biridir (Brereton, 2003). Öbekleme analizi ile benzer örnekler aynı grup altında toplanabilmektedir. Öbekleme analizi görsel metot, hiyerarşik metot ve hiyerarşik olmayan metot olmak üzere üç ayrı şekilde yapılabilmektedir. Görsel metot genellikle temel bileşen noktalarının gözlenmesinde kullanılmaktadır. Diğer iki teknik arasında en çok kullanılan hiyerarşik öbekleme analizidir (Brereton, 2007).

Hiyerarşik öbekleme analizinde öklid uzaklığı (Eucliden distance) dikkate alınır ve birbirine en yakın veya en uzak gruplar oluşturulur. Gruplar arasındaki yakınlık benzerliği, uzaklık ise farklılığı ifade eder. Bu gruplar dendogram adı verilen grafiklerde gösterilir. Öklit uzaklığı eşitlik (1.4.5.-1)'deki gibi hesaplanır.

$$d_{ki} = \frac{d_{Ai} + d_{Bi}}{2} + \frac{|d_{Ai} - d_{Bi}|}{2} = \max(d_{Ai}, d_{Bi}) \quad (1.4.5.-1)$$

Eşitlikte (k) ve (i) simgeleri (k) numaralı kolonun (i) numaralı elemanını ifade eder. A ve B simgeleri ise örnekleri gösterir.

1.4.6. Korelasyon Analizi

Korelasyon analizi, değişkenler arasındaki benzerliği incelemek amacıyla kullanılan bir kemometrik analiz yöntemidir. Bu yöntemde r simgesiyle gösterilen korelasyon katsayısı hesaplanmaktadır. Korelasyon katsayısı 1'e ne kadar yakın ise iki örnek arasındaki benzerlik o kadar fazladır. Öklit uzaklığına bir alternatif olan bu yöntem ile örnekler arası benzerlikler karakterize edilmektedir (Brereton, 2007).

Korelasyon katsayıları (1.4.6.-1) eşitliğine göre hesaplanır.

$$r_{ik}^2 = \frac{\sum_{j=1}^J (x_{ij} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_k)}{\sqrt{\sum_{j=1}^J (x_{ij} - \bar{x}_i)^2} \sqrt{\sum_{j=1}^J (x_{jk} - \bar{x}_k)^2}} \quad (1.4.6.-1)$$

Eşitlikte (i) ve (k) simgeleri örnekleri, (j) simgesi ise değişkenleri ifade eder. Yapılan kemometrik analizlerde, örnekler arası benzerliklerin ölçülmesinde korelasyon katsayıları tek başına yeterli olmayabilir. Bu nedenle çalışmalarda genellikle hem korelasyon katsayıları hem de öklit uzaklıkları hesaplanır ve değerlerin uyumluluğu karşılaştırılır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Balın Biyokimyasal Analizleri Konusunda Yapılan Çalışmalar

Andrada ve ark. (1998), Portekiz’de üretilen süpürge otu ballarının polen spektrumları, kalite kontrol özellikleri ve fizikokimyasal özellikleri incelenmiş ve balların nem içeriği % 14.6-19.9, indirgeyici seker miktarı % 65 ve sükrozun % 0.27 tespit edilmiş ve bu değerlerin çiçek ballarıyla çalışıldığının kanıtı olduğu açıklanmıştır.

Crane (1975); Tolon (1999), balda çok yüksek düzeyde diyastaz bulunması da arzu edilmez. Balda yüksek düzeyde diyastaz bulunması, yüksek asit oluşumuna dolayısıyla fermantasyona neden olmaktadır. HMF, balda ısıtmadan veya uzun süre depolamadan dolayı früktozun parçalanması ile ortaya çıkar. Ballarda HMF miktarının az olması istenir. Balda HMF miktarının artmasına, hasad sonrası ısıtma işleminin uygulanması, depolama süresi, depolama sıcaklığı ve balın pH’sı etki etmektedir.

Kumova (1986) ve Doğaroğlu (1999), yeteri kadar olgunlaşmamış balın hasat edilmesi çok su içermesine, dolayısıyla erken kristalleşmesine ve fermantasyonuna neden olmaktadır. Bunların yanında balların saklandığı kapların nem geçirgenliğinin ve depolandığı yerin neminin yüksek olması da balın higroskopik özelliğinden dolayı nem düzeyinin artırabildiği bilinmektedir.

Tolon (1999)’a göre ballardaki asit miktarı çoğunlukla pH ve formol titrasyona bağlı olarak titre edilebilen toplam asitliğin belirlenmesi ile değerlendirilir. Doğal bal asidik yapıda olup, pH’sı 3.4 ile 6.1 arasında değişmekle birlikte ortalama olarak 3.9’dur. Balın asidik yapıda olması, bünyesinde barındırdığı tiamin (vitamin B1), riboflavin (vitamin B2), askorbik asit (vitamin C), pridoksin (vitamin B6), pantotenik asit ve nikotinik asit gibi önemli vitaminlerin deforme olmasını geciktirmektedir. Muğla ve yöresi çam balları üzerinde yaptığı bir çalışmada, bölgede bulunan Yatağan Termik Santralinden yayılan küllerin bölgede üretilen bala geçtiğini ve özellikle ihracatta önemli sorunlar yaşandığını belirtmiştir.

Doğaroğlu (1999), yaptığı çalışmada 5 gün süreyle 45 °C’de tutulan balların HMF değerinin normalden iki kat, 63 °C’de 30 dakika bekletilen balların HMF değerlerinin ise normalden üç kat daha fazla çıktığını saptamıştır. Doğaroğlu, (1999)’e göre batı ülkelerinde uygulanmakla birlikte, ülkemizde uygulanmayan filtrasyon işleminde zorunlu olan sıcaklık 77 °C dir. Çeşitli yöntemlerle ani olarak 77 °C de

ısıtılarak bu sıcaklıkta 5 dk. bekletilen ve tekrar hızla soğutulan, ballarda fermantasyon ile kristalizasyon önemli ölçüde geciktirilmekte ve bu durumda balın HMF içeriğinde sakıncalı bir artış olmuştur.

Persano Oddo ve ark. (1999), çalışmalarında nektar akımının bolluğu, şeker içeriği, koloninin fizyolojik yaşı, işçi arıların yaşı, bala ısı uygulaması, depolama gibi bir takım faktörlerin etkilediği invertaz enziminin diyastaz sayısını belirlediği bildirilmiştir.

Tolon (1999), Yılmaz (1999), çalışmalarında bal örneklerinin nem oranını % 17.05 ve % 16, HMF içeriklerini 3.3 mg kg^{-1} ve 12.11 mg kg^{-1} , sakaroz oranını % 4.18 ve % 1.8, diyastaz sayısını 14.6 ve 11.23 olarak bildirmişlerdir.

Ramirez Cervantes ve ark. (2000), İspanya'nın Tahonal ve Dzidzilche yörelerine ait ballar üzerinde yaptıkları bir araştırmada, balların değişik sıcaklık ve sürelerde ısıtılması ile depolanması esnasında HMF değerlerinin artışlarını incelemişlerdir. Araştırma sonunda ısıtma süreleri arasında önemli bir fark olmamasına karşılık depolama ile yapısındaki HMF değerinde önemli bir artış olduğu bildirmişlerdir. Her iki bal örneğinde başlangıçtaki HMF değeri 3 mg kg^{-1} iken ısıtma sonunda 5 mg kg^{-1} 'a kadar bir artış görüldüğünü, depolamanın 23. haftasından sonra ise Tahonal ballarında HMF oranları 30 mg kg^{-1} 'a kadar, Dzidzilche ballarında ise 16 mg kg^{-1} kadar bir yükselme olduğunu bildirmişlerdir.

Karkacier (2000)'ın yaptıkları çalışma, Antalya bölgesinde üretilen bazı balların şeker içeriklerini kullanarak farklı ballardan ayırt edilmesine yöneliktir. İncelenen balların şeker içerikleri arasında anlamlı farklılıklar bulunmadığından dolayı, şeker içeriği kullanılarak farklı balların birbirinden ayırt edilmesinin mümkün olmadığı bu araştırmada belirlenmiştir araştırmanın sonuçları Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Antalya bölgesinde üretilen bazı Türk ballarının şeker içerikleri (Karkacier, 2000)

Şeker	Bal Çeşitleri		
	Sahil Çiçek Balları	Yayla Balları	Salgı Balları
Fruktoz (%)	39.42 ± 0.34*	42.20 ± 0.63	42.02 ± 0.17
Glikoz (%)	31.19 ± 0.38	31.40 ± 0.61	29.61 ± 0.55
Sakaroz (%)	3.04 ± 0.39	2.32 ± 0.13	3.25 ± 0.43
Maltoz (%)	2.16 ± 0.28	2.30 ± 0.18	2.58 ± 0.62
Galaktoz (%)	0.16 ± 0.15	0.11 ± 0.06	0.14 ± 0.11
Riboz (%)	0.07 ± 0.01	0.07 ± 0.03	0.29 ± 0.05
Ksiloz (%)	0.10 ± 0.06	0.02 ± 0.01	0.11 ± 0.04
Toplam Şeker (%)	75.67 ± 0.75	78.40 ± 0.21	78.00 ± 0.42
Fruktoz / glikoz	1.25 ± 0.01	1.35 ± 0.04	1.42 ± 0.03
Glikoz / su	1.48 ± 0.01	1.72 ± 0.04	1.60 ± 0.03

* Değerler: Ortalama ± standart sapma

Karabournioti ve Zervalaki (2001), balın ısıtılmasıyla içeriğinde bulunan HMF miktarının ve invertaz aktivitesinin arttığını bildirmişlerdir.

Silici ve Tolon (2002), çam salgı balı (*Pinus nigra*) üzerinde yaptıkları bir çalışmada mineral madde miktarını % 0.36, nem oranını % 19.80, asitlik değerini 27.0 meq kg⁻¹, pH değerini 4.5, HMF miktarını 8.80 mg kg⁻¹, invert şeker miktarını % 67.60 ve sakaroz miktarını % 1 olarak belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda elde ettikleri değerlerin tüm standartlara uygun olduğunu vurgulamışlardır.

Lusby ve ark. (2002), balın ciltteki yanık yaralarında iyileştirme özelliği üzerinde çeşitli araştırmalar yapmışlardır. Elde edilen bulgulara göre balın ozmotik aktivitesi, pH değeri, hidrojen peroksit oluşturma özelliği, *Leptospermum scoparum* ve *L. polygallifollum* gibi bitki kısımlarını içermesi özellikleriyle bal, yara ve yanıkların tedavisinde kullanılabilen terapatik bir gıdadır.

Azeredo ve ark. (2003), *Eucalyptus*, *Sapindaceae*, *Cassia*, *Citrus*, *Vermonia* gibi monofloral ve bu cinslerle birlikte çeşitli cinslerin bulunduğu multifloral balların protein, pH, nem, asitlik, diyastaz enzimi, indirgeyici ve indirgeyici olmayan şeker içeriği ve HMF içerikleri üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda en yüksek nem

içeriğinin *Sapindaceae* balında (% 19.58); HMF içeriğinin ise en yüksek *Cassia* ve *Eupatorium* türlerinin nektarlarıyla yapılmış olan multifloral ballarda olduğunu tespit etmişlerdir (4.12 mg/100g). Analiz edilen *Eucalyptus* balının pH değeri en düşük olup, 3.1 değerinde, en yüksek pH değeri ise *Borreira verticillata* balında bulunmuş ve 4.05 olduğu açıklanmıştır.

Sorkun (2002), yapmış olduğu çalışmada çiçek ve salgı ballarının biyokimyasal analizlerini yaparak Çizelge 2.2.'deki gibi sonuçlar elde etmiştir.

Çizelge 2.2. Türkiye'deki bazı balların fiziksel ve kimyasal özellikleri (Sorkun, 2002)

Bileşim Ögesi	Bal Çeşitleri							
	Çiçek Balları (n= 127)				Salgı Balları (n= 33)			
	Min.	Max.	Ort .	Std. Sapma	Min.	Max.	Ort .	Std. Sapma
Nem (%)	14	21.8	17.3	0.85	13.60	19.60	17.2	0.37
pH Değeri	3.16	4.77	4.03	0.15	4.12	5.30	4.26	0.09
Asitlik (meq kg ⁻¹)	15	64.7	29.3	4.08	16.65	50.51	32.0	3.81
Diyastaz	5	50	22.6	4.07	10.90	38.50	25.2	2.33
Fruktoz (%)	32.78	48.5	34.3	1.14	31.30	43.90	37.4	0.56
Glikoz (%)	26.10	46.5	27	0.99	26.05	35.21	31.5	0.04
Sakaroz (%)	0.24	15.0	3.91	0.92	1.33	10.18	5.98	0.87
Prolin (mg kg ⁻¹)	15.87	96.3	59.8	10.26	17.14	67.46	37.2	2.96

Cavia *et al.* (2002), Devillers *et al.* (2004) 'e göre özellikle monosakkaritlerden fruktoz ve glikoz başta olmak üzere, doğal olarak çiçek ve salgı ballarında kuru maddenin çoğunluğu karbonhidratlardır. Yaklaşık bütün bal çeşitlerinde, miktar açısından fruktozun üstünlüğü bulunmakla birlikte, pek az balda (*Brassica napus* balı gibi) glikoz daha fazladır.

Terrab *et al.* (2002), Fas ballarının biyokimyasal analizlerini yaparak, Çizelge 2.3'teki gibi sonuçlar elde etmiştir.

Çizelge 2.3. Fas ballarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Terrab, 2002)

Bileşim Ögesi	Bal Çeşitleri					
	Okaliptüs (n=12)	Narenciye (n=10)	<i>Lythrum</i> (n=7)	<i>Apiaceae</i> (n=7)	Salgı (n=3)	Çiçek (n=59)
Nem (%)	17.3 ± 1.5*	16.8 ± 1.9	16.8 ± 0.9	17.6 ± 1.7	20.3 ± 3.7	17.6 ± 1.8
pH Değeri	3.65 ± 0.5	3.55 ± 0.4	3.62 ± 0.2	3.99 ± 0.36	4.28 ± 0.4	3.72 ± 0.4
Serbest Asitlik (meq kg ⁻¹)	19.5 ± 5.3	20.8 ± 10.9	28.4 ± 5.3	30.0 ± 10.7	88.6 ± 23.4	29.8 ± 10.7
Laktonik Asitlik (mg kg ⁻¹)	9.3 ± 4.8	9.3 ± 5.03	7.6 ± 5.6	12.1 ± 6.8	8.1 ± 4.8	12.1 ± 4.5
Toplam Asitlik (meq kg ⁻¹)	28.8 ± 8.8	30.1 ± 11.7	36.0 ± 8.7	42.1 ± 12.9	96.7 ± 24.0	71.9 ± 12.4
Diyastaz Sayısı	40.5 ± 39.0	40.2 ± 89.2	34.7 ± 24.9	35.4 ± 34.7	11.2 ± 2.6	27.6 ± 32.6
Prolin (mg /100g)	56.1 ± 14.1	25.0 ± 9.42	38.5 ± 23.1	63.9 ± 41.5	97.0 ± 10.4	74.1 ± 37.9

* Değerler: Ortalama ± standart sapma

Genç (2003), ısıtılan ve bekletilen ballarda enzim kaybı olduğunu, balın renginde koyulaşma görüldüğünü ve böyle ballarda HMF düzeyinin arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca yaptıkları başka bir araştırma sonucunda, bugün dünyada balın nem içeriğine göre sınıflandırılışı ile ilgili olarak; I sınıf balların nem oranı en fazla % 17.8, II sınıf balların nem oranı en fazla % 18.6, III sınıf balların nem oranının ise en fazla % 20.0 şeklinde olduğunu belirlemişlerdir.

Devillers ve ark. (2004), çam, kestane, lavanta, ayçiçeği, kolza, akasya gibi monofloral balların sınıflandırılmasıyla ilgili yapılan araştırmada 469 adet bal örneğinin elektriksel iletkenlik, nem, diyastaz aktivitesi, pH, asitlik, renk, HMF ve şeker bileşimlerini incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek elektriksel iletkenlik değeri çam ve kestane ballarından elde edilirken (sırasıyla 1069 ve 1308 $\mu\text{s cm}^{-1}$), diyastaz aktivitesinin ise ayçiçeği ve kolza ballarında yüksek olduğu (sırasıyla; 25.04 ve 26.85 ID) bulunmuştur. Kestane ve çam ballarının pH değeri 5 civarındayken, akasya ve ayçiçek ballarının pH değeri ise 3 civarlarında bulunmuştur. En yüksek nem içeriği kestane balında (%18.79), en yüksek serbest asitlik çam balında (24.24 meq/kg), en koyu renkli balın kestane (62.26 mm Pfund) ve en açık renkli balın ise akasya balı (7.647 mm Pfund) olduğu açıklanmıştır.

Şahinler ve ark. (2004), ayçiçeği, narenciye, pamuk, çam ve yayla balı örneklerinin biyokimyasal analizlerini yaparak, elde edilen verilerden balların

orijinlerinin diskriminant analizi yardımıyla belirlenebileceğini bildirmişlerdir. Aynı zaman da Hatay yöresinden toplamış oldukları 50 adet bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda, örneklerde ortalama kül, nem, asitlik, HMF miktarı, diyastaz sayısı, invert şeker, pH, sakaroz, elektriksel iletkenlik ve protein değerlerini sırasıyla % 0.32, % 16.03, 40.41 meq kg⁻¹, 10.71 mg kg⁻¹, 10.31, % 57.83, 4.12, % 2.39, 0.69 mS cm⁻¹ ve % 0.76 olarak bulmuşlardır.

Gidamis ve ark. (2004), Tanzania’da bal üretimi yapılan alanlardan topladıkları bal örneklerinde özgül ağırlık, toplam asitlik, toplam yağ asitleri içeriği, diyastaz sayısı ve en düşük hidroksimetilfurfural değerlerini diğer bölgedeki (Tanga, Morogoro, Same, Arusha ve Tabora) bal örnekleri ile karşılaştırmışlardır. Çalışma sonucunda HMF miktarının diğer bölgelerdeki örneklerden farkının önemsiz olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar tüm bal örneklerindeki HMF miktarının, Codex Alimentarius Commission Standard’ın belirlemiş olduğu değerlerin çok altında olduğunu belirtmişlerdir.

Fallico ve ark. (2004), narenciye (*Citrus spp.*) balı üzerinde yaptıkları bir çalışmada nem içeriğini % 18.5, pH değerini 3.4, diyastaz sayısını 7.4, HMF miktarını 5.95 mg kg⁻¹, asitlik derecesini 25 meq kg⁻¹ ve kül miktarını % 0.03 olarak belirleyerek bu sonuçların tüm standartlara uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Serrano ve ark. (2004), İspanya’daki *Eucalyptus* ve *Citrus* ballarını inceleyip diskriminant analizleri yaparak bu balları birbirleriyle karşılaştırmışlardır. Elde edilen verilere göre *Eucalyptus* balının pH değeri 4.1 iken *Citrus* balının pH değeri 4.0 olmuştur. Serbest asitlik *Eucalyptus* balı için 26.9 meq kg⁻¹ iken *Citrus* balı için 17.7 mg kg⁻¹ olmuştur. Nem içeriği *Eucalyptus* balında daha yüksek olup, %16.63 civarında bulunmuştur.

Felsner ve ark. (2004), *Eucalyptus* ve *Citrus* gibi monofloral ballar üzerinde yaptıkları çalışmada *Eucalyptus* ballarındaki kül içeriğini *Citrus* balına göre daha yüksek bulmuş ve bu balların teşhisi için kül analizinin önemli bir parametre olabileceğini açıklamışlardır. Kül içeriği *Eucalyptus* balında % 0.319-0.423 ve *Citrus* ballarında ise % 0.078-0.128 olarak bulunmuştur. Polen analizinde *Eucalyptus* polenleri % 83-96 oranında olup, *Citrus* balında *Citrus* polenleri % 45-56 oranında bulunmuştur.

Lazaridou ve ark. (2004), Yunanistan’daki çam ve portakal çiçeği ballarının bileşimi ve reolojik özellikleri üzerinde yaptıkları çalışmada 33 bal Newtonien akış özellikleri gösterilmiştir. Sıcaklık ve nem miktarının viskoziteyle ters orantılı olduğunu

belirtmişlerdir. Elde ettikleri refraktif indeks değeri 1.4892-1.5043 olup nem içerikleri % 13-18.9 civarında bulunmuştur.

Quchemoukh ve ark. (2005), Cezayir'deki bazı ticari balların fizikokimyasal karakteristikleri ve polen spektrumlarını inceleyerek polen spektrumlarında *Barassicaceae*, *Capparis*, *Citrus* ve *Eucalyptus* gibi türlerin yer aldığı 13 polen tipi bulmuşlardır. Bu balların nem miktarları % 14.64-19.04 arasında olup, bu değerlerle refraktif indeks değerleri arasında korelasyon olduğu bildirilmiştir. Tüm ballar asidik olup kül içerikleri % 0.06-0.54 arasında bulunmuştur. Tüm ballarda glikozun temel aldooz olduğu da bulgular arasındadır.

Şahinler ve Gül (2005); Şahinler (2007), yaptıkları araştırmada bala ısı uygulamasının balda HMF içeriğini artırdığını, diyastaz sayısını ise azalttığını bildirmişlerdir.

Özcan ve ark. (2006), inversiyona uğratılmış sakkarozun bal üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmada sakkaroz şurubuyla, asit ve ısı uygulamasıyla inversiyona uğratılmış sakkarozla beslenen arıların yaptığı ballar ve normal bal incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bal arılarından inversiyona uğratılmış sakkarozla beslendikten sonra alınan balın HMF değeri daha yüksek (28.22 mg kg⁻¹), nem ve serbest asitlik içeriği ise doğal bala göre daha düşük olmuştur (inversiyona uğratılmış sakkarozla beslendikten sonra alınan balın nem içeriği % 15.50, 14.021 meq kg⁻¹, doğal balın serbest asitliği 22.8 mg kg⁻¹ ve nem içeriği % 15.36). HMF değerinin yüksek çıkması ise sakkarozla uygulanan ısı ileme bağlanmıştır. Tabii en düşük HMF değeri doğal balda saptanmıştır (1.75 mg kg⁻¹). En yüksek diyastaz aktivitesi ve viskozite normal balda bulunmuştur. En yüksek kül içeriği asit/ısı kompleksiyle muamele edilen sakkarozla beslenen arılardan alınan balda olup % 0.49 civarında bulunmuştur. Bu balın diyastaz aktivitesinin 5.0 olduğu da bulgular arasındadır.

Khan ve ark. (2006), Pakistan'daki mevcut market ballarından topladıkları 15 bal örneğinde fizikokimyasal analizler yaparak, kül miktarını % 0.03-0.21, nem miktarını % 15.6-19.2, serbest asitliği 23.55-58.52 meq/ kg, elektriksel iletkenliği 0.27-0.37 mS/ cm, pH değerini 3.29-4.05, viskoziteyi 33.4-136.4 poise bulmuşlardır. Tüm bu değerlerin standartlara uygun olduğunu fakat balların ısı ileme tabii tutulmasından kaynaklı, HMF miktarının yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Aynı zamanda temel bileşen analizi (PCA) yaparak bal örneklerini karakterize etmişlerdir.

Şahinler (2007), farklı bal orijinlerinde ısı uygulamasının balın HMF içeriği ve diyastaz sayısı üzerine etkisinin, balın botanik orijinine bağlı olarak farklılık gösterdiğini bildirmiştir.

Nanda V. ve ark. (2009), Hindistan'ın kuzeyinden topladıkları 4 farklı orijine sahip balların biyokimyasal özellikleri ve eser element içeriklerini belirleyerek karakterizasyonunu yapmışlardır. Biyokimyasal analizlerden; nem miktarını % 13.33-19.45, pH değeri 3.51- 4.03, serbest asitlik miktarını 14.67 - 23.76 meq kg⁻¹ ve toplam şeker miktarını % 60.6 - 68.02 bulmuşlardır.

Quchemoukh ve ark. (2009), Cezayir'den toplamış oldukları 50 farklı bal örneğinin şeker analizini HPLC ile yapmışlardır. İki monosakkarit, 9 oligosakkarit olmak üzere 11 şekerin analizi yapılmıştır. Fruktoz miktarını ortalama % 35.99, glikoz miktarını ise % 24.63 olarak bulmuşlardır.

Saxena ve ark. (2010) , Hindistan'dan toplamış oldukları 7 bal örneğinde, balın hem fizikokimyasal hem de antioksidan özelliklerini incelemiştir. Fizikokimyasal özellikler ile ilgili olarak viskozite, nem miktarı, kül miktarı, pH, elektriksel iletkenlik ve suda çözünmeyen katı tayinlerini yaparak; viskozite miktarını 2765-8500 mPa.s, nem miktarını % 17.2-21.6, % kül miktarını 0.03-0.23 ve elektriksel iletkenliği 0.33-0.94 mScm⁻¹ olarak bulmuşlardır. Biyokimyasal analizlerden ise toplam şeker ve protein miktarı tayinlerini yaparak, toplam şekeri % 45.3- % 66.7 aralığında, protein miktarını ise 480-2293 µg g⁻¹ aralığında bulmuşlardır.

Kahraman ve ark. (2010), Marmara bölgesinden toplamış oldukları 70 bal örneğinde nem miktarı, serbest asitlik, diyastaz aktivitesi, HMF tayini, toplam şeker miktarı ve kül miktarı belirlenmiştir. Nem miktarı ortalama % 15.3, asitlik miktarı 23.9 meq kg⁻¹, diyastaz aktivitesi 9.89, HMF miktarı 31.8 mg kg⁻¹, toplam şeker miktarı % 72.2 ve kül miktarı % 0.29 bulunmuştur.

Bentabol Manzanares ve ark. (2011), İspanya'dan toplamış oldukları 77 adet çiçek ve salgı balında birçok fizikokimyasal analizler ve şeker analizleri yapmışlardır. Salgı balında nem oranını % 16.98, çiçek balında ise 16.73; elektriksel iletkenliği salgı balında 1.21 mS cm⁻¹, çiçek balında ise 0.47 mS cm⁻¹; HMF miktarını salgı balında 10.84 mg kg⁻¹, çiçek balında 7.67 mg kg⁻¹; asitlik sayısı salgı balında 34.65 meq kg⁻¹, çiçek balında ise 24.44 meq kg⁻¹; pH değeri salgı balında 4.58, çiçek balında 3.96 ve diyastaz aktivitesi salgı balında 16.74, çiçek balında 16.02 bulunmuştur. Şeker

analizlerinde ise fruktoz miktarı; salgı balında % 39.64, çiçek balında %39.54, glikoz miktarı ise; salgı balında % 31.19, çiçek balında % 33.29 olarak bulunmuştur.

2.2. Element Analizleri İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Türkiye, mineral maddeler bakımından zengin topraklara sahip bir ülkedir. Toprakta bulunan mineral maddeler önce bitki özüne daha sonra nektarla birlikte balın bileşimine geçebilmektedir. Ancak bal içerisindeki mineraller veya ağır metaller çevreden de kontamine olabilmektedir (Porrini ve ark., 2003). Özellikle yoğun trafik ve sanayi bölgelerinin bulunduğu ortamlarda üretilen ballarda, ağır metal içerikleri yüksek çıkmaktadır (Demirezen ve Aksoy, 2005).

Ağır metaller atmosferden arıların kılları üzerinde, polen, su, nektar veya salgı balları ile kovana taşınabilmektedir. Balda ağır metaller incelendiğinde; yağmur ve rüzgâr gibi hava koşulları, üretim sezonu ve bitkinin botanik orijini gibi birçok değişken göz önüne alınmalıdır. Yağmur ve rüzgâr atmosferdeki ağır metalleri temizleyerek diğer çevredeki bitkilere yada arıların yararlandıkları diğer su vb. kaynaklara bulaştırarak etkili olmaktadır. İlkbaharda nektar akımı yaz ve sonbahar dönemlerine göre daha fazla olup buna bağlı olarak bulaşma daha az gerçekleşir. Ayrıca yapısı morfolojik olarak açık olan çiçekler ile salgı balları kirlenmeye daha fazla maruz kalmaktadırlar (Porrini ve ark., 2003).

Tong ve ark. (1975), yaptıkları bir çalışmada, endüstriyel alanlar ve karayollarına yakın bölgelerden aldıkları 19 bal örneğinde Al, Ba, Ca, Cu, Mg, Ni ve S başta olmak üzere 47 elementin varlığını belirlemişlerdir.

Caroli (1999), ballarda Na ve K miktarlarını sırasıyla 162 mg/kg ve 2495 mg/kg olarak bulduğu çalışmasında, Na ve K içeriğinin açık ve koyu renkli ballarda farklılık gösterdiğini bildirmiştir.

Üren ve ark. (1998), Türkiye’de salgı balları üzerinde yaptıkları bir çalışmada ortalama Cd, Fe, Cu, Mn ve Mg miktarlarını sırasıyla 10.8 mg kg⁻¹, 10.4 mg kg⁻¹mg/kg, 1.05 mg kg⁻¹, 0.752 mg kg⁻¹ve 55 mg kg⁻¹olarak bulmuşlardır.

Al-Khalifa ve ark. (1999), *Acacia*, *Hypericum perforatum*, *Trifolium*, *Heliantemomum*, *Cucumis*, *Ocimum repandra* ve *Lavandula* gibi türlerden alınan nektarlarla yapılan monofloral ballarında sırasıyla en çok potasyum, sodyum ve fosfor

saptanmıştır. Bunlar sırasıyla; 9.33-1367 mg kg⁻¹, 15-77 mg kg⁻¹ ve 8.91-170 mg kg⁻¹ bulunmuştur.

Yılmaz ve Yavuz (1999), Güneydoğu Anadolu bölgesinin farklı kesimlerinden alınan bal örneklerinde Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn ve Co mineral maddelerinin miktarını sırasıyla 118 mg kg⁻¹, 296 mg kg⁻¹, 51 mg kg⁻¹, 33 mg kg⁻¹, 1.8 mg kg⁻¹, 6.6 mg kg⁻¹, 1.0 mg kg⁻¹, 2.7 mg kg⁻¹ ve 1.0 mg kg⁻¹ olarak tespit etmişlerdir.

Celechovska ve Vorlova (2001), Çek Cumhuriyeti marketlerinden aldıkları bal örneklerinde, yaşam için risk teşkil eden Cd, Pb, Hg, Cu ve Zn elementlerinin miktarını sırasıyla 0.5-77.4 µg kg⁻¹; 0.02-1.0 mg kg⁻¹; 0.67-0.93 mg kg⁻¹; 0.06-1.55 mg kg⁻¹ ve 0.2-22.9 mg kg⁻¹ olarak saptamışlardır.

Somerville ve Nicol (2002), bal arılarının 34 bitkiden toplamış oldukları polenlerde 10 farklı elementin analizini yaparak K, P, S, Ca, Mg, Na, Fe, Zn, Mn ve Cu elementlerinin miktarını sırasıyla 5530, 4600, 2378, 1146, 716, 82, 67, 58, 33 ve 12 mg/kg olarak bulmuşlardır. Çalışmada Mn ile Cu, P ile S; K ile S ve K ile Zn arasında yakın bir korelasyon olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar *Echium plantagineum* bitkisinin poleninde toplamda ortalamanın üstünde P (7411 mg kg⁻¹) ve S (3133mgkg⁻¹); *Brassica napus* poleninde yüksek konsantrasyonda Mg (1400 mg/kg), Ca (1750 mg/kg) ve düşük miktarda Fe (27 mg kg⁻¹) tespit etmişlerdir. Araştırmacılar *Hypochoeris radicata* poleninde ise düşük miktarda 6 element (Fe (4.5 mg kg⁻¹), Zn (20 mg kg⁻¹), Mg (240 mg kg⁻¹), S (1400 mg kg⁻¹), P (2066 mg kg⁻¹) ve K (2433 mg kg⁻¹)) varlığını belirlemişlerdir. *Asphodelus fistulosus* poleninde ise en yüksek miktarda K (38000 mg kg⁻¹) bulunduğunu, bunu *Prunus dulcis* (8200 mg kg⁻¹) bitkisinin takip ettiğini bildirmişlerdir.

Taddia ve ark. (2004), ticari bal örneklerinde yaptıkları bir çalışmada ortalama Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn miktarlarını sırasıyla 0.07, 0.06, 6.2, 67.1, 68.7, 0.388, 0.401 ve 58.8 µg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir.

Subrahmanyam (2004), Venezuela'nın Zulia kentinin 5 farklı bölgesinden toplanan bal örneklerinde yaptıkları element analizlerinde Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn ve P değerlerini sırasıyla 353, 1774, 237, 52, 0.76, 13.5, 0.92 ve 1642 ppm olarak bulmuşlardır. Araştırmacılar, potasyum miktarının çok fazla olduğunu ve Zulian ballarının üretildiği bölgelerde floranın mineral maddelerce zengin olduğunu belirtmişlerdir.

Ferrer ve ark. (2004), avokado balının 1774 ppm gibi yüksek oranda potasyum içerdiğini, bu değerin çam balında belirlenen potasyum içeriği (1931 mg kg^{-1}) miktarı ile benzerlik gösterdiğini bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada ise; bal örneklerinde Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn ve P minerallerinin miktarlarını ortalama olarak sırasıyla 353, 1774, 237, 52, 0.7, 13.5, 0.92 ve 1642 mg kg^{-1} olduğunu bulmuşlardır.

Terrab ve ark. (2004), çalışmasında melissopalınolojik analizlerde avokado balı olduğunu belirledikleri bal örneklerinin her birinde 24 elementin analizini ICP (Inductively Coupled Plasma) cihazı ile belirlemişlerdir. Araştırma sonunda tüm bal örneklerinde Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Si, Zn elementlerinin olduğunu; baldaki miktarlarının Al (9.91 mg kg^{-1}), As (0.52 mg kg^{-1}), Ba (0.57 mg kg^{-1}), Ca (113 mg kg^{-1}), Cd (0.04 mg kg^{-1}), Co (0.02 mg kg^{-1}), Cr (0.10 mg kg^{-1}), Cu (4.18 mg kg^{-1}), Fe (9.19 mg kg^{-1}), K (1778 mg kg^{-1}), Li (19.6 mg kg^{-1}), Mg (136 mg kg^{-1}), Mn (1.14 mg kg^{-1}), Mo (0.01 mg kg^{-1}), Na (279 mg kg^{-1}), Ni (0.33 mg kg^{-1}), P (148 mg kg^{-1}), Pb (0.08 mg kg^{-1}), S (92.5 mg kg^{-1}), Se (0.05 mg kg^{-1}), Si (68.2 mg kg^{-1}), Sr (0.41 mg kg^{-1}), V (0.01 mg kg^{-1}), Zn (5.65 mg kg^{-1}) olduğunu ve bu elementlerin balda bulunma düzeylerine göre yoğun elementler (Ca, K, Mg, Na, P, S, Si), daha az yoğun elementler (Al, Cu, Fe, Li, Zn) ve iz elementler (As, Ba, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Mo, Pb, Se, Sr, V) olarak üç farklı sınıfa ayırdıklarını belirtmişlerdir.

Demirezen ve Aksoy (2005), Kayseri’de Erciyes dağı civarından topladıkları 6 bal örneğinde, metal konsantrasyon aralıklarını Cd için $0.11-0.18 \text{ mg/kg}$, Cu için $0.15-0.66 \text{ mg kg}^{-1}$, Zn için $2.2-11 \text{ mg kg}^{-1}$, Ni için $0.2-0.8 \text{ mg kg}^{-1}$ ve Pb için $0.1-0.85 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak bulmuşlardır.

Hernandez ve ark. (2005), Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve Atomik Emisyon spektrometresi (AES) cihazları ile 116 bal örneğinde 10 adet elementin analizini yaparak bal örneklerinin orijinlerini belirlemişlerdir. Bu araştırmacılar Fe, Cu, Zn, Mg, Ca ve Sr elementlerini; Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle; K, Na, Li ve Rb elementlerini ise Atomik Emisyon Spektrometresi ile tespit etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara başlıca temel bileşen, öbikleme, diskriminant analizi ve lojistik regresyon analizleri uygulanarak, bal örneklerinin bitki kaynaklarına göre sınıflandırılmasını yapılmıştır. Bu sonuçlara göre 116 bal örneğinin 81’inin Kanarya adalarına, 35’in ise diğer bölgelere ait olduğunu belirlemişlerdir.

Gonzalez-Miret ve ark. (2005), 77 bal örneğinin renk karakterizasyonunu ve mineral madde içeriğini belirleme çalışmalarında; koyu renkli ballarda (avokado, süpürge otu, kestane ve salgı balı) parlaklık ile S, Ca, Fe, As, Pb ve Cd elementleri arasındaki ilişkinin önemli olduğunu saptamışlardır.

Erbilir ve Erdoğan (2005), ballarda ağır metallerin bir kalite ölçütü olmadığını çevreden kaynaklanan bir bulaşma olduğunu; Kahramanmaraş ilinden topladıkları 21 bal örneği ile AAS cihazı ile yaptıkları çalışmada Cu, Cd, Mn, Fe ve Mg miktarını sırasıyla 0.01, 0.32, 0.03, 0.36 ve 10.45 mg kg⁻¹ olarak tespit etmişlerdir. Araştırmacılar bal örneklerinde bulunan ağır metallerin miktarının izin verilen limitlerin altında olduğunu bildirmişlerdir.

Dağ ve ark. (2005), bal örneklerinde yaptıkları bir çalışmada Mg, Na ve Pb elementlerinin ortalama miktarlarını sırasıyla 64 mg kg⁻¹, 69.76 mg kg⁻¹ ve 2.56 mg kg⁻¹ olarak bulmuşlardır.

Fernandez-Torres ve ark. (2005), İspanya'nın farklı bölgelerinden topladıkları okalipütüs, süpürge otu, püren, narenciye ve biberiye orijinli 40 adet bal örneğinde Zn, P, B, Mn, Mg, Cu, Ca, Ba, Sr, Na ve K elementlerinin miktarını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar K, Ca ve P elementlerini sırasıyla 434.1-1935 mg kg⁻¹, 42.59-341.0 mg kg⁻¹, ve 51.17-154.3 mg kg⁻¹ olarak yüksek konsantrasyonda; Cu (0.531-2.117 mg kg⁻¹), Ba (0.106-1.264 mg kg⁻¹) ve Sr (0.257-1.462 mg kg⁻¹) elementlerini tüm bal örneklerinde en düşük konsantrasyonda ve Zn (1.332-7.825 mg kg⁻¹), Mn (0.133-9.471 mg kg⁻¹), Mg (132.7-438 mg kg⁻¹) ve Na (11.69-218.5 mg kg⁻¹) elementlerini ise elde edildiği floraya bağlı olarak yüksek konsantrasyonda olduğunu belirlemişlerdir.

Terrab ve ark. (2004) 'ın İspanya kekik ballarının fizikokimyasal özellikleri ve mineral içerikleriyle ilgili yaptıkları çalışmada, 25 kekik balı örneğinde bulunan dominant mineral potasyum olmuş ve 261-1380 mg kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Sodyum miktarı 256-501 mg kg⁻¹, kalsiyum miktarı 110-248 mg kg⁻¹, Magnezyum miktarı 37-139 mg kg⁻¹ ve fosfor miktarı 26-96 mg kg⁻¹ civarında bulunmuştur.

Saraçoğlu S. ve ark. (2010), Kayseri ve çevresinden toplamış oldukları 10 kayısı örneğinde Cu, Mn, Fe, Zn, Se, Cd, Pb, Ni, Cr, Al elementlerinin miktarını belirlemişlerdir. Bunlar sırasıyla; 0.92-6.49 µg g⁻¹, 0.97-8.27 µg g⁻¹, 10.4-80.1 µg g⁻¹, 2.96-12.0 µg g⁻¹, 0.32-0.64 µg g⁻¹, 0.02-0.72 µg g⁻¹, 0.72-3.77 µg g⁻¹, 2.30-5.83 µg g⁻¹, 4.76-28.9 µg kg⁻¹, 0.08-0.22 µg g⁻¹ 'dır.

Nanda V. ve ark. (2009), Hindistan'ın kuzeyinden topladıkları 4 farklı orijine sahip bal örneklerinde eser element analizi yapmışlardır. Atomik absorpsiyon spektrometresi ile Na, K, Fe, Ca, Zn, Cu elementlerinin miktarı sırasıyla; 112-301.38 mg kg⁻¹, 359.55- 821.91 mg kg⁻¹, 6.89-18.92 mg kg⁻¹, 29.21-43.06 mg kg⁻¹, 4.74-17.64 mg kg⁻¹ 1.29-2.76 mg kg⁻¹ olarak bulunmuştur.

Chudzinska M. Ve ark. (2010), Polonya'dan topladıkları 3 farklı orijindeki 55 bal örneğinde 13 farklı elementin (Al, B, Ba, Ca, Cd, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn) miktarını ICP-MS cihazı kullanarak belirlemişlerdir. Bunlar sırasıyla 10.5 mg kg⁻¹, 6.92 mg kg⁻¹, 0.121 mg kg⁻¹, 44.4 mg kg⁻¹, 0.021 mg kg⁻¹, 0.819 mg kg⁻¹, 1346.0 mg kg⁻¹, 18.5 mg kg⁻¹, 4.96 mg kg⁻¹, 24.8 mg kg⁻¹ 0.429 mg kg⁻¹, 0.438 mg kg⁻¹, 3.22 mg kg⁻¹ olarak bulunmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

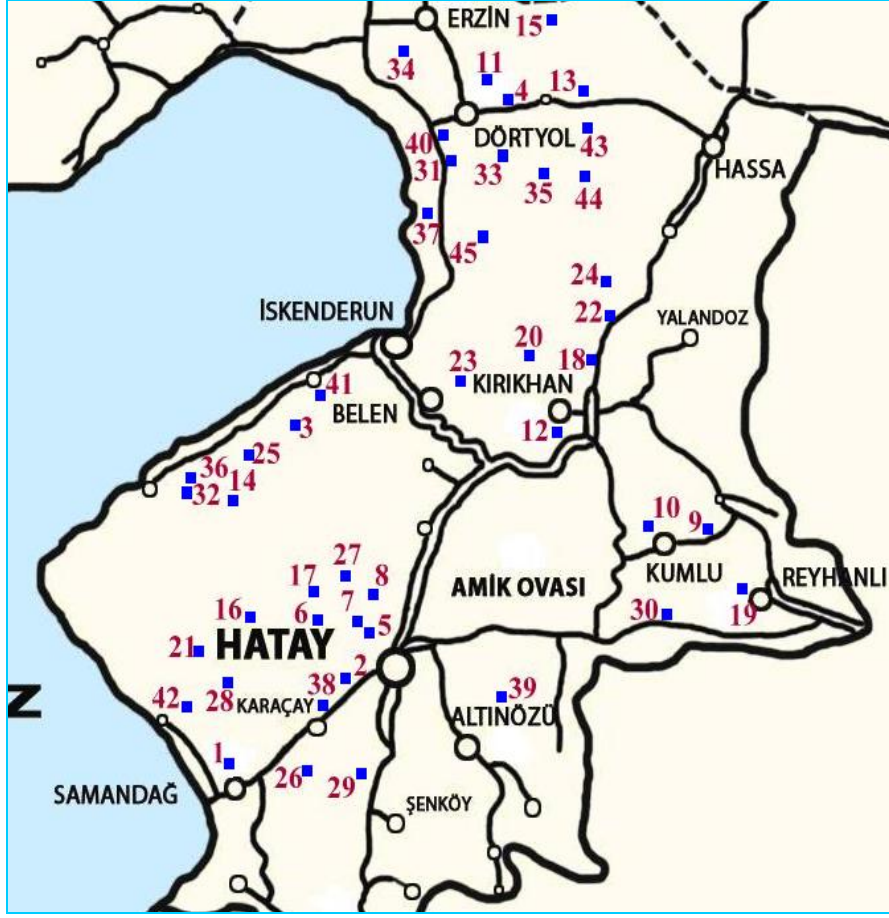
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Maddeler

3.1.1.1. Bal Materyali

Bu araştırmada, iki ana bal çeşidi olan, salgı ve çiçek ballarından toplam 45 bal numunesi kullanılmıştır. Salgı balı olarak çam balı (*Pinus sp.*) kullanılmıştır. Diğer ballar ise; pamuk (*Gossypium hissutum L.*), turunç (*citrus*), püren (*Calluna*) okalıptüs (*Eucalyptus*), kapari (*capparis spinosa L.*), maydonoz (*petroselinum crispum M.*) , çakırca bitkisi, Karakovan ve çiçek ballarıdır. 10 çeşit bal numunesi, Şekil 2.1. ve Şekil 2.2.'deki gibi 2009 ve 2010 yıllarının bal üretim mevsiminde 9 farklı ilçeden toplanarak bu çalışmanın materyali olmuştur. Numune kapları ortam nemini almayacak şekilde ağzı sıkıca kapatılarak, analiz süresine kadar karanlık dolaplarda (± 15 °C) muhafaza altına alınmıştır.



Şekil 2.1. Çalışma kapsamında arıcılardan toplanan bal numuneleri



Şekil 2.2. Hatay genelinde numune toplanan noktalar

3.1.1.2. Kimyasallar

Asetik asit (CH_3COOH), MERCK 100056

Asetonitril (CH_3CN), MERCK100030

Barbitürik asit ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$), MERCK 100132

Borik asit, ($\text{B}(\text{OH})_3$) MERCK100165

D-Fruktoz Standardı ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), MERCK105323

D-Glikoz standardı ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), MERCK 108337

Dietileter ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), MERCK 100926

Disodyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), MERCK106580

Etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), MERCK 100983

Fosforik asit (H_3PO_4), MERCK100563

Hidrojen peroksit (H_2O_2), MERCK108597

Hidroklorik asit (HCl), MERCK100314
İyot (I₂), MERCK104761
İzopropil alkol (C₄H₁₁O), MERCK101097
Kjeldahl tableti, MERCK 115348
Metanol (CH₃OH), MERCK 106008
Mineral madde standardı Multi 4, MERCK 170216
Nitrik Asit (HNO₃), MERCK100443
P High-Purity Standards for ICP-OES, MERCK 170340
Para-toluidin (C₇H₉N), MERCK 108310
Potasyum iyodür (KI), MERCK 105050
Se High-Purity Standards for ICP-OES, MERCK170350
Sitrikasitmonohidrat (C₆H₈O₇·H₂O), MERCK 100242
Sn High-Purity Standards for ICP-OES, MERCK 170242
Sodyum hidroksit (NaOH), MERCK106462
Sodyum klorür (NaCl), MERCK106404
Sülfürik asit (H₂SO₄), MERCK100748

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Hassas Terazî: Precisa XB220A
HPLC: SHIMADZU Class VP
ICP-OES: Varian Vista-MPX OES Australia
İletkenlik cihazı: Sension 5 HACH Portable case, U.S.A
Kjeldahl Cihazı: Gerhart Kjeldatherm model
Kül Fırını: Protherm Furnace, TURKEY
Mikrodalga: Marsexpress, U.S.A
pH Metre: Sension 1 HACH Portable case, U.S.A
Refraktometre: Abbe Tipi RMI/ RMT Model Optech Optical Technology
Spektrofotometre: HITACHI U-1900, JAPAN
Ultra Saf Su Cihazı: Human power Scholar- UV
Viskozimetre: Fungilab S.A. V12014 Premium, SPAIN

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Bal Örneklerinin Toplanması

Bal örnekleri 2009 yılının Mart ayından, 2010 yılının Kasım ayına kadar Samandağ, Antakya, İskenderun, Dörtyol, Kumlu, Erzin, Kırıkhan, Reyhanlı ve Altınözü ilçelerinde bulunan üreticilerden temin edilmiştir. Numune kaplarının üzerine balın alındığı yörenin adı, ana ve tali yollara uzaklığı, çevrede herhangi bir kirleticinin olup olmadığı kaydedilerek incelenmek üzere laboratuara getirilmiştir. Toplanan bal numuneleri Çizelge 3.1.'deki gibi kodlanmıştır. Araştırmada toplanan bal örnekleri, analizlerin yapıldığı bölüm laboratuvarına getirildikten hemen sonra bekletilmeden analizlere başlanmıştır.

3.2.2. Bal Örneklerinin 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. Diyastaz sayısı tayini ve hidrokümetil furfural tayinlerinde kullanılmak üzere ayrılan bir miktar örnek hiç ısıtılma tabi tutulmamıştır. Petekli örneklerden analiz numunesi hazırlamak için, petek kesilerek; uygun büyüklükte bir parça alınmıştır. Alınan parçadan bal numunesi süzülerek ayrılmıştır (Ötleş 1995).

Çizelge 3.1. Toplanan bal örnekleri ile ilgili bilgiler

Örnek no.	Numune İsmi	Alındığı Yer	AÇIKLAMALAR		
1	Salgı Balı	SAMANDAĞ	Hıdırbey Köyü	A.U. 50 m	Mart 2010
2	Salgı Balı	ANTAKYA	Merkez	A.U. 2 km	Mart 2009
3	Çiçek Balı	İSKENDERUN	Avcıarsuyu Köyü	A.U. 2 km	Şubat 2009
4	Çiçek Balı	DÖRTYOL	Merkez	A.U. 300m	Ocak 2010
5	Çiçek Balı	ANTAKYA	Sünberi Köyü	A.U. 3 km	Nisan 2010
6	Çiçek Balı	ANTAKYA	Toygarlı Beldesi	A.U. 2 km	Mayıs 2009
7	Çiçek Balı	ANTAKYA	Narlıca Beldesi	A.U. 1 km	Ağustos 2009
8	Çiçek Balı	ANTAKYA	Narlıca Beldesi	A.U.1 km	Kasım 2009
9	Çakırca	KUMLU	Akpınar Köyü	A.U.1 km	Eylül 2010
10	Kapari	KUMLU	Akpınar Köyü	A.U. 2 km	Eylül 2010
11	Çiçek balı (Karakovan tipi)	ERZİN	Burnaz Köyü	A.U. 5 km	Ağustos 2009
12	Çiçek balı (Karakovan tipi)	KIRIKHAN	Kızılkaya Köyü	A.U. 3 km	Temmuz 2010
13	Çiçek balı (Karakovan tipi)	ERZİN	Burnaz Köyü	A.U. 2 km	Ağustos 2009
14	Maydonoz	İSKENDERUN	Hacıahmetli Köyü	A.U. 5 m	Ocak 2010
15	Okalıptüs	ERZİN	Yeşil tepe Köyü	A.U. 200m	Eylül 2010
16	Pamuk Balı	ANTAKYA	Uydu Kent	A.U. 200m	Eylül 2010
17	Pamuk Balı	ANTAKYA	Serinyol	A.U. 300m	Ekim 2010
18	Pamuk Balı	KIRIKHAN	Aktaş Köyü	A.U. 2 km	Eylül 2010
19	Pamuk Balı	REYHANLI	Merkez	A.U. 2 km	Ekim 2010
20	Pamuk Balı	KIRIKHAN	Karadurmuşlu	A.U. 250m	Kasım 2010
21	Pamuk Balı	ANTAKYA	Merkez	A.U. 2 km	Kasım 2010
22	Pamuk Balı	KIRIKHAN	Yalan göz civarı	A.U. 10km	Kasım 2010
23	Pamuk Balı	KIRIKHAN	Hacıalası Köyü	A.U.5 km	Kasım 2010

Örnek no.	Numune İsmi	Alındığı Yer	AÇIKLAMALAR		
24	Pamuk Balı	KIRIKHAN	Karadurmuşlu Köyü	A.U. 250m	Kasım 2010
25	Püren Balı	İSKENDERUN	Haymaseki Köyü	A.U. 200m	Ocak 2010
26	Püren Balı	ANTAKYA	Ballı öz civarı	A.U.50 m	Ocak 2010
27	Püren Balı	ANTAKYA	Seldiren Köyü	A.U. 200m	Şubat 2010
28	Püren Balı	ANTAKYA	Çekmece Beldesi	A.U.2 km	Kasım 2009
29	Püren Balı	ANTAKYA	Harbiye	A.U.7 km	Ocak 2010
30	Püren Balı	REYHANLI	Merkez	A.U.2 km	Kasım 2010
31	Turunç Balı	PAYAS	Merkez	A.U.15 m	Mayıs 2010
32	Turunç Balı	İSKENDERUN	Gözcüler Köyü	A.U.1 km	Mart 2010
33	Turunç Balı	DÖRTYOL	Merkez	A.U.30 m	Mart 2010
34	Turunç Balı	ERZİN	Turunçlu Köyü	A.U.2 km	Mart 2010
35	Turunç Balı	DÖRTYOL	Merkez	A.U.100 m	Mayıs 2009
36	Turunç Balı	İSKENDERUN	Madenli Köyü	A.U.5 km	Mart 2010
37	Turunç Balı	PAYAS	Merkez	A.U.1 km	Mart 2010
38	Turunç Balı	ANTAKYA	Maraş Boğazı	A.U.10 m	Mart 2010
39	Turunç Balı	ALTINÖZÜ	Yolağzı Köyü	A.U.100m	Mart 2010
40	Turunç Balı	PAYAS	Akarca Köyü	A.U. 150m	Mayıs 2009
41	Turunç Balı	İSKENDERUN	Gözcüler Köyü	A.U.1 km	Mart 2009
42	Turunç Balı	SAMANDAĞ	Fidanlı Köyü	A.U.2 km	Mayıs 2010
43	Turunç Balı	DÖRTYOL	Kozlu dere Köyü	A.U.3 km	Mart 2010
44	Turunç Balı	DÖRTYOL	Merkez	A.U. 200 m	Mayıs 2010
45	Turunç Balı	PAYAS	Merkez	A.U. 300m	Mart 2010

□ A.U. Anayola uzaklığı

3.2.3. Bal Örneklerinin Biyokimyasal Analizleri

Tüm bal örneklerinin biyokimyasal analizleri (Kül, nem, pH, serbest asitlik, diyastaz sayısı, HMF, elektriksel iletkenlik, protein, glikoz miktarı, fruktoz miktarı, viskozite ve suda çözünmeyen katı) TSE 3036 bal standardı; Gül (2008); Leblebici (2006); Tosmur (2004) ve Haroun (2006)'ya göre yapılmıştır.

3.2.3.1. Kül Tayini

Kül tayini için kullanılacak olan porselen krozeler sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmıştır (m_0). Analiz için krozeler içerisinde yaklaşık 3'er g bal numunesi tartılmıştır (m_{ilk}). Bu numuneler $550 \pm 25^\circ\text{C}$ 'e ayarlanmış olan kül fırınına konularak 4 saat süre boyunca yakma işlemine tabi tutulmuştur. 4 saat süre sonunda porselen krozeler çıkarılarak desikatör içerisine alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğuyan krozeler tekrar tartılarak (m_{son}) , oluşan kül miktarı eşitlik 3.2.-1 'deki gibi hesaplanmıştır (Gül, 2008; Leblebici, 2006).

$$\% \text{ Kül} = (m_{son} - m_{ilk}) / m_0 \times 100 \quad 3.2.-1$$

m_{son} : Yakma işleminden sonra yapılan tartım miktarı, (g)

m_{ilk} : Yakma işleminden önce yapılan tartım miktarı, (g)

m_0 : Krozenin darası, (g)

3.2.3.2. Nem İçeriği Tayini

Baldaki rutubet refraktometre ile tayin edilmiştir. Balın şeker granüllerini çözündürmek amacıyla, kırılma indisi okunmadan önce, balın az bir kısmı cam tüpe alınıp 20°C 'deki su banyosunda 30-45 dakika süreyle ısıtılmıştır. Analiz için numunelerden alınan 1-2 damla bal, refraktometrenin prizma yüzeyleri arasına konulmuştur. Refraktometrenin, ekranından balın optik kırılma indisi okunmuştur. Okunan kırılma indisi karşılığı TSE 3036 'da verilmiş olan, balın 20°C sıcaklıktaki kırılma indisi ile % nem arasındaki ilişkiyi gösteren çizelgeden örneklerin nem miktarı hesaplanmıştır. Kullanılan refraktometrede tam 20°C 'de okuma yapılamadığı durumlarda, okuma yapılan sıcaklık ölçülmüştür. 20°C 'nin üzerinde okunan kırılma

indisi değerine, her 1 °C için 0.0002 eklenmiş olup, 20 °C'nin altında okunan kırılma indisi değerinden ise her 1 °C için 0.0002 çıkarılmıştır (Anonim 2005).

3.2.3.3. pH Değeri Tayini

Balın pH değeri TSE 3036'ya göre pH-metre (Sension 1 HACH Portable case, U.S.A) ile belirlenmiştir. Bunun için 10 g bal numunesi bir beher içerisinde tartılarak 75 ml saf su içerisinde çözülmüştür (Haroun, 2006; Gül, 2008).

3.2.3.4. Serbest Asitlik Tayini

Serbest asitlik tayini için hazırlanması gereken çözeltilerden 0.05 N NaOH çözeltisi; 2 g NaOH bir beher içerisinde tartılarak 200-300ml su içerisinde çözülmüştür. Daha sonra 1000ml'lik balona aktarılarak işaret çizgisine kadar saf su eklenerek hazırlanmıştır. Fenolftalein Çözeltisi, 0.5 g fenolftalein tartılarak, hacimce %50'lik etil alkol-su karışımında çözülerek hacmi 100 ml olacak şekilde hazırlanmıştır. Karbondioksiti uzaklaştırılmış su, bir miktar saf su 15-20 dk. kaynatıldıktan sonra hava almayacak şekilde kapatılıp musluk suyu ile soğutularak hazırlanmıştır. Bal örneklerinden yaklaşık 10 g tartılarak 75 ml karbondioksiti uzaklaştırılmış su ile çözülmüştür. Çözelti içerisine birkaç damla fenolftalein indikatörü damlatılarak sodyum hidroksit ile pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Titrasyonda harcanan sodyum hidroksit çözeltisi hacmi V_t değeri kaydedilmiştir. Aynı işlem bal içermeyen bir beher içerisine 75 ml su ile indikatör eklenerek tekrarlanan titrasyonda harcanan V_o değeri elde edilmiştir. Numune ve şahit deneme ile ($V=V_t-V_o$) hesaplanarak kaydedilmiştir. Bal örneğinin asitlik miktarı miliequivalent asit kg bal⁻¹ cinsinden, eşitlik 3.2.-2 'deki gibi hesaplanmıştır (Anonim 2005, Leblebici, 2006; Gül, 2008).

$$\text{Asitlik Miktarı (meq kg}^{-1}\text{)} = (1000 \times N \times V) / m \quad 3.2.-2$$

N : NaOH çözeltisinin normalitesi, (Eşd. g L⁻¹)

V : Titrasyonda harcanan NaOH hacmi, ml ($V= V_t-V_o$)

m : Tartılan bal miktarı, (g)

1000 : Sabit değer

3.2.3.5. Suda Çözünmeyen Katı Tayini

Suda çözünmeyen katı madde tayini için iki saat süre ile yaklaşık 135 °C 'de etüvde tutulan mavi bant süzgeç kağıtları, süre sonunda etüvden çıkarılarak tartımı alınmıştır (m_{ilk}) yaklaşık 10 g bal tartılarak 20 ml 80 °C 'de ısıtılmış olan sıcak saf su ile iyice karıştırılarak çözülmüştür. Sıcak çözelti darası alınmış süzgeç kağıdından süzöldükten sonra, süzgeç kâğıdı 135±2 °C' ye ayarlanmış etüvde 2 saat tutulmuştur. Süzgeç kâğıtları desikatör içerisinde soğutulduktan sonra tekrar tartılarak kaydedilmiştir (m_{son}). Baldaki suda çözünmeyen katı madde ağırlıkça yüzde olarak, eşitlik 3.2.-3'teki gibi hesaplanmıştır (Anonim 2005).

$$\% \text{ KM} = (m_{son} - m_{ilk}) / m \times 100 \quad 3.2.-3$$

% KM : Suda çözünmeyen katı madde yüzdesi

m_{son} : Süzme işleminden sonra yapılan tartım miktarı, (g)

m_{ilk} : Süzme işleminden önce yapılan tartım miktarı, (g)

m_0 : Tartılan bal miktarı, (g)

3.2.3.6. Viskozite Tayini

Bal örneklerinin viskozitesi, Fungilab S.A.V12014 viskozimetresi ile L3 uç kullanılarak 5 rpm hızda tayin edilmiştir. Viskozite tayininde gerekli akışkanlığı sağlamak için bal örneklerinin belirli bir kısmı 40 °C' deki sıcak su banyosunda bir gün süreyle ısıtılmıştır. Şeker granülleri çözülmüş olan ballar bir gün süreyle oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir. Analiz için kaplardan behere aktarılan balın sıcaklığı kaydedilmiş ve yaklaşık 20 ± 2 °C'deki viskozitesi belirlenmiştir (Polat, 2007).

3.2.3.7. Elektriksel İletkenlik Tayini

İletkenlik tayini için ultra saf su ile ağırlıkça % 20'lik hazırlanan bal numuneleri iletkenlik cihazı (Sension 5 HACH Portable case, U.S.A) ile ölçölmüştür. Ayrıca TSE 3036 'ya göre bal örneklerinde iletkenlik değerini belirlemek için bal örneklerinde belirlenen kül miktarlarından da yararlanılmıştır. Bal örneklerinde belirlenen iletkenlik değeri eşitlik 3.2.-4'teki gibi hesaplanmıştır (Anonim 2005; Bogdanov ve ark. , 2002).

Elektriksel iletkenlik mS/cm = 0.14+ (1.74x Kül Miktarı)

3.2.-4

3.2.3.8. Diyastaz Tayini

Diyastaz tayini, tampon çözeltisindeki nişastanın balda bulunan diyastaz tarafından parçalanması prensibiyle yapılmıştır. Bu analizde bal numunelerinin hiç ısıl işleme tabi tutulmamış olması gerekir. Diyastaz aktivitesi, Anonymous (1989)'a göre ve TSE 3036 tarafından belirlenen küçük modifikasyonlardan da yararlanarak tayin edilmiştir. Baldaki diyastaz enzimi tesiri ile nişasta hidroliz olur. Şartları ve süresi bu deneyde belirtilen hidroliz olayından sonra, geriye kalan hidroliz olmamış nişasta, iyot çözeltisi ile muamele edilerek renkli bir komplekse dönüşür. Farklı hacimlerde nişasta çözeltileri aynı işleme tabi tutularak, 1 g balın tamamen hidroliz edebildiği nişasta çözeltisi hacmi hesaplanmıştır (Anonim 2005). Diyastaz sayısı belirlenirken hazırlanan çözeltiler;

İyot Çözeltisi

0.5 g potasyum iyodür (KI) bir beher içerisinde tartılarak 10 ml saf su ile çözülmüştür. Üzerine 0,25 g katı iyot (I₂) eklenmiştir. Tamamen çözülmüş olan karışım 100 ml 'lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon jolenin işaret çizgisine kadar saf su ilave edilerek tekrar karıştırılması ile hazırlanmıştır.

0.2 M Fosfat - Sitrat Tamponu

0.2 M Sitrik Asit Monohidrat Çözeltisi için yaklaşık 21.01 g sitrik asit monohidrat (C₆H₈O₇.H₂O) bir beher içerisinde tartılarak 500-600 ml saf suda çözülmüştür. Daha sonra 1000 ml'lik balona aktarılarak işaret çizgisine kadar saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. 0.2 M Disodyum Hidrojen Fosfat Dihidrat Çözeltisi için ise 35.60 g disodyum hidrojen fosfat dihidrat (Na₂HPO₄.2H₂O) bir beherde tartılarak 500-600 ml saf suda çözülmüştür. 1000 ml'lik balona aktarılan çözelti işaret çizgisine kadar saf su ile tamamlanarak iyice karıştırılmıştır.

0.5 N Hidroklorik Asit Çözeltisi

Yoğunluğu 1.19 g ml^{-1} olan % 37'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisinden alınan 1.05 ml asit, 10-15ml saf su ile dolu olan 25ml'lik balona aktarılarak, saf su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır.

0.5 N Sodyum Hidroksit Çözeltisi

20 g sodyum hidroksit (NaOH) bir beher içerisinde 250-300 ml saf suda iyice karıştırılarak çözülmüştür. Çözelti daha sonra 1000 ml'lik balona aktarılarak saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlanarak hazırlanmıştır.

Fosfat-Sitrat Tamponu

Tamponun hazırlanması için 469 ml sitrik asit çözeltisi ve 531 ml fosfat çözeltisi, bir behere konularak karıştırılmıştır. Beher magnetik karıştırıcı üzerine konularak orta hızda karıştırılmıştır. Tamponun pH 'ı pH metre ile ölçülmüştür. Beherdeki karışımın pH'sı 3.2'den büyük ise hidroklorik asit çözeltisi ile 3.2'den küçük ise sodyum hidroksit çözeltisi eklenerek tampon çözeltinin pH değeri 3.2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan çözelti en çok 2 hafta kullanılabilirdiğinden her analizden önce taze olarak hazırlanmıştır (Haroun 2006; Gül, 2008, Anonim 2005).

0.1 N Sodyum Klorür Çözeltisi

0.585 g sodyum klorür (NaCl) Temiz bir beher içerisinde tartılarak 30-40 ml saf su çözülmüştür. Daha sonra çözünen NaCl 100 ml 'lik balon joje içerisine aktarılarak işaret çizgisine kadar saf su eklenmiştir (Haroun 2006; Gül, 2008, Anonim 2005).

Nişasta Çözeltisi

1 g nişasta bir erlen içerisinde tartılarak 60 ml saf suda magnetik karıştırıcı vasıtası ile kaynama sıcaklığına kadar kaynatılarak çözümlenmesi sağlanmıştır. Isıtma esnasında nişasta çözeltisi magnetik karıştırıcı ile hızla karıştırılmıştır. Çözelti kaynadıktan sonra ısıtma hızı düşürülmüş ve 3 dakika süre ile kaynatmaya devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda erlenin ağzı kapatılıp oda sıcaklığında soğutulmuştur. Çözelti soğuduktan sonra 100 ml'lik balona aktarılarak işaret çizgisine kadar saf su eklenmiştir (Haroun 2006; Gül 2008, Anonim 2005).

Nişasta Tampon Karışımı

Nişasta tampon karışımını hazırlarken, 40 ml fosfat/sitrat tampon çözeltisi, 100 ml nişasta çözeltisi, 20 ml 0,1 N sodyum klorür çözeltisi bir erlen içerisine aktarılıp karıştırılarak hazırlanmıştır.

Elde edilen karışım siyah bantlı süzgeç kâğıdından süzölmüştür. Süzölen özelti temiz, kuru ve ağızı iyice kapanan bir şişeye konarak saklanmıştır. Hazırlanan bu çözelti 2 gün süre ile kullanılabilidiğinden her analizden önce taze olarak hazırlanmıştır.

10 g bal bir beher içerisinde tartılarak 40-50 ml kadar saf suda özölmüştür. Karışım, 100 ml'lik balon jöjeye alınarak işaret çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır. 1'den 12 ve kadar numaralı deney tüplerine izelge 3.2.'de belirtilen miktarlarda, bal çözeltisi, saf su ve nişasta tampon karışımı konularak bütün tüplerdeki karışımların hacimleri 18 ml olması sağlanmıştır. Tüplerin karıştırılarak, sıcaklığı 47 ± 1 °C'ye ayarlanan su banyosunda 1 saat boyunca bekletilmıştir. Süre sonunda, deney tüpleri su banyosundan çıkarılmış ve hemen buzlu suda soğutulmuştur. Her tüpe birer damla iyot belirteci damlattıktan sonra tüpler karıştırılmıştır. Tüpler, 1 numaralı olandan itibaren, incelenmiştir. Mavilik gözlenen ilk tüp sınır olarak alınmıştır. Bundan bir önceki deney tüpündeki nişastanın tamamı, iyot ile hiç renk vermeyecek şekilde hidroliz olduğundan diyastaz enzimi varlığını bu son tüpün karşılığı değer ile eşitlik 3.2.-5 ile diyastaz enzimi hesaplanmıştır (Haroun 2006; Gül, 2008, Anonim 2005).

$$\text{Diyastaz sayısı} = \frac{50}{v}$$

3.2.-5

v : Alınan bal çözeltisinin hacmi

Çizelge 3.2. Diyastaz sayısı tayininde, inkübasyon için alınan bal çözeltisi ve reaktif hacimleri

Tüp no	Bal çözeltisi (ml)	Saf su (ml)	Nişasta Tampon Karışımı (ml)	Toplam	Diyastaz Sayısı
1	10.0	5.33	2.67	18.0	1
2	10.0	3.3	4.7	18.0	2.5
3	10.0	0.0	8.0	18.0	5
4	7.7	2.3	8.0	18.0	6.5
5	6.0	4.0	8.0	18.0	8.3
6	4.6	5.4	8.0	18.0	10.9
7	3.6	6.6	8.0	18.0	13.9
8	2.8	7.2	8.0	18.0	17.9
9	2.1	7.9	8.0	18.0	23.0
10	1.7	8.3	8.0	18.0	29.4
11	1.3	8.7	8.0	18.0	38.5
12	1.0	9.0	8.0	18.0	50

3.2.3.9. Hidroksimetilfurfural Tayini (HMF)

Balın ilk ısıtılması, süzme işlemini kolaylaştırmak için bal süzme odasında ve sıralmadan önce yapılır. Bu amaçla bir gün süreyle bal 32-35°C hava ile ısıtılmalıdır. İkinci ısıtma ise, süzme ve arındırmayı kolaylaştırmak için sıcak su ile yapılır. Daha sonra fermantasyonu ve kristalizasyonu önlemek üzere esas ısıtma işlemi uygulanır. Ancak ısıtma sırasında balda enzim kaybı olmakla birlikte fruktozun parçalanmasıyla HMF de oluşmaktadır. HMF miktarı bal örneklerine ısıl işlem uygulanıp uygulanmadığı ile ilgili bilgi vermektedir.

Yöntemin prensibi baldaki hidroksimetilfurfural'ın para-toluidin ve barbitürik asit ile renkli bir komplekse dönüştürülüp 550 nm dalga boyunda absorbansının 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 miktarlarındaki azalmalar ile ortaya çıkar (Anonim, 2005).

Para-Toluidin Çözeltisi

10 g para-toluidin (C_7H_9N) bir beher içerisinde tartılarak 50 ml izopropil alkol ile su banyosunda hafifçe ısıtılarak çözülmüştür. Bir miktar izopropil alkol ile yıkanarak, 100 ml'lik cam balona aktarılmıştır. Çözelti içerisine 10 ml kristalize asetik asit (CH_3COOH) eklenmiştir. Hacim 100 ml olacak şekilde işaret çizgisine kadar izopropil alkol ile tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti 24 saat süre bekletildikten sonra kullanılmıştır.

Barbitürik Asit Çözeltisi

0.5 g barbitürik asit ($C_4H_4N_2O_3$) bir beherde 60-70 ml saf ile çözülmüş ve sonra 100 ml'lik balona alınarak üzeri saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlanarak hazırlanmıştır.

Oksijensiz Damıtık Su

Büyük bir beher içerisinde saf su kaynatılarak suda çözülmüş halde bulunan oksijeni tamamen uzaklaştırılmıştır. Elde edilen su ağzı kapatılarak soğutulmuştur.

HMF tayini için yaklaşık 10 g bal tartılarak 20 ml oksijensiz su içinde ısıtılmadan çözülmüştür. Aynı oksijensiz su ile hacmi 50 ml'ye tamamlanmıştır. Çözelti hazırlandıktan sonra bekletilmeden analize alınmıştır. İki ayrı deney tüpünün her birine 2'er ml bal çözeltisi ve 5'er ml para toluidin çözeltisi konulmuştur. Tüplerden birine 1 ml su, diğerine 1 ml barbitürik asit çözeltisi eklenerek her iki tüp iyice karıştırılmıştır. Su katılan tüpteki çözelti karışımı spektrofotometrenin sıfırlanması için blank olarak kullanılmıştır. Spektrofotometre (HITACHI U-1900, JAPAN) 550 nm. dalga boyuna ayarlandıktan sonra blank ile absorbans değeri sıfırlanmış ve renk geliştirme işlemi tamamlanarak örnek çözeltinin absorbansı (A) okunmuştur. Absorbansı okunan değer eşitlik 3.2.-6'daki gibi hesaplanarak HMF miktarı bulunmuştur (Anonim 2005; Gül 2008).

$$\text{HMF} = A \times 192$$

3.2.-6

HMF: Hidroksi metil furfural içeriği (mg/kg)

A: Spektrofotometreden okunan optik yoğunluk.

192: Deneyde oluşan renkli maddenin ekstinksiyon (yok olma) katsayısı ve sonuç için seçilen konsantrasyon birimi hesaba katılarak bulunmuş bir faktör.

3.2.3.10. Protein Analizi

Hayvansal ve bitkisel maddelerin, özellikle gıda maddelerinin analizinde Kjeldahl metodu, azot miktarının tayini için kullanılır. Bu yöntemde 4 aşama vardır :

1. Yaş Yakma: Bal örneğinden 1 g tartılarak Kjeldahl tüpüne konulup, üstüne 20 ml % 98' lik sülfürik asit (H_2SO_4) ile 2 adet Kjeldahl tableti (10 g sodyum sülfat + 1 g bakır sülfat + 0.5 g demir sülfat) konulduktan sonra tüpler, Kjeldahl cihazının yaş yakma kısmına yerleştirilmiştir. Cihazın ısıtıcısı çalıştırılarak 410 °C' ye kadar kademeli olarak arttırılarak, sıcaklık 410 °C' de sabit kalacak şekilde tüp içeriği berrak yeşilimsi renk alana kadar ısıtma işlemine devam edilmiştir. Derişik sülfürik asit ile bal numunelerinin 410°C civarında muamele edilmesi ile organik kütlenin parçalanmış ve proteini oluşturan aminoasitlerin amin grubundaki (ve protein kaynaklı olmayan diğer azot kaynaklarındaki) NH_2 formunda bulunan azotun amonyum azotuna yükseltgenmiştir. İstenilen berrak yeşil renk elde edildikten sonra cihaz kapatılarak, tüpler soğumaya bırakılmıştır.

2. Nötralizasyon: Meydana gelen amonyum sülfattan (NH_4) $_2$ SO_4 , amonyağı (NH_3) serbest hale getirmek için ortama 25 ml % 40 'lık NaOH ilave edilmiştir.

3. Destilasyon: Soğuyan tüpler 50–60 ml saf su ile sulandırılarak destilasyon makinesinin büyük tüplerine aktarılarak destilasyon cihazına yerleştirilmiştir. Elde edilen destilatın toplanacağı ve 25 ml % 4'lük borik asit içeren erlen, cihazın toplayıcı kısmına yerleştirilerek destilat 150 ml oluncaya kadar destilasyona devam edilmiştir. Amonyum azotunun % 40'lük NaOH ile ortamın kuvvetli alkalileştirilmesi sonucunda NH_3 halinde su buharı ile birlikte destile edilerek, toplama kabındaki borik asit çözeltisi tarafından tutulmuştur.

4. Titrasyon: Destilasyondan sonra titrasyon işlemine geçilmiştir. Titrasyon, 0.1 N HCl ile yapılmıştır. Titrasyonda harcanan HCl miktarı ml olarak belirlenmiştir.

Protein miktarı eşitlik 3.2.-7 'deki gibi hesaplanmıştır (Gül, 2008).

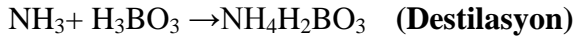
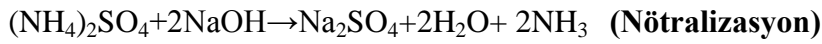
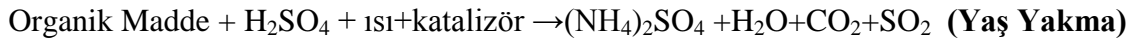
$$\text{Protein (\%)} = \frac{6.25 \times 14.01 \times 0.1(a - b) \times 100}{c} \quad 3.2.-7$$

a : Titrasyon da harcanan HCl miktarı, ml

b : Şahit denemede titrasyonda harcanan HCl miktarı, ml

c : Tartılan örnek miktarı, mg

Gerçekleşen reaksiyonlar;



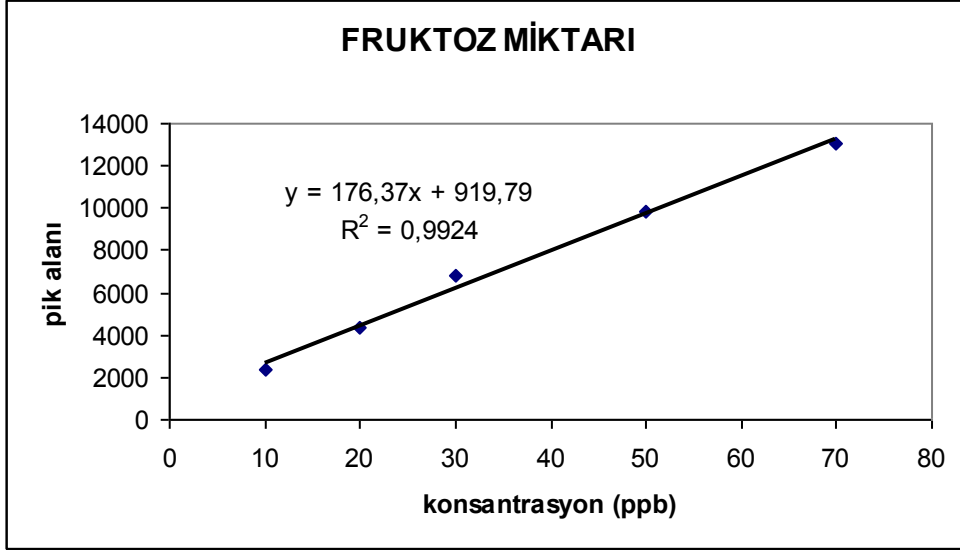
3.2.3.11. Şeker Analizleri

Bu çalışmada, balın önemli bir kısmını oluşturan fruktoz ve glikoz miktarının tespiti yapılmıştır. Balda şeker miktarlarını belirlemek amacıyla, yüksek saflıkta fruktoz ve glikoz şeker standartları Merck firmasından temin edilmiştir. Analizler, HPLC cihazında yapılmıştır (Duman ve ark., 2011). Analizler için öncelikle belirli konsantrasyonlarda şeker standartları hazırlanmış ve HPLC'ye enjekte edilmiştir. Oluşan pik alanları ve konsantrasyonlar ile Şekil 3.1. ve Şekil 3.2.'deki gibi kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Sonrasında uygun konsantrasyonlarda hazırlanan numunelerin analizleri yapılmıştır. Bal içerisindeki şekerlerin pik alanları ile standart şekerlerin pik alanları karşılaştırılarak bal şekerlerinin yüzde miktarı belirlenmiştir.

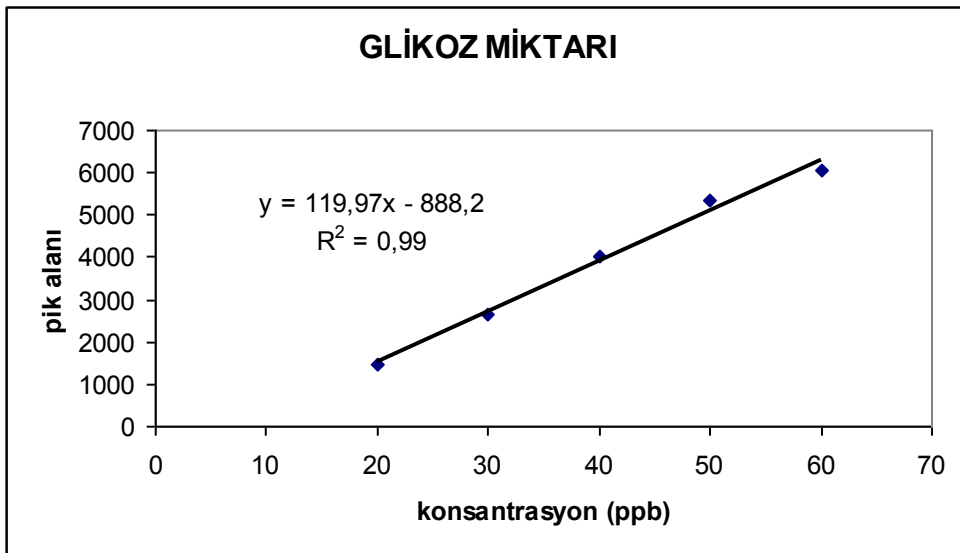
Şeker Standartlarının Hazırlanması

Temiz ve kuru bir beher içerisine fruktoz ve glikoz standartlarından 1g tartılıp, 100ml ultra saf su ile çözülmüştür. Oluşan 10000 ppm 'lik şeker standartlarından ultra saf su ile seyreltme yapılarak 6 farklı konsantrasyondaki çözeltileri hazırlanmıştır. Bu

çözeltiler HPLC'ye enjekte edilmiştir. Bal numunelerinin şeker kromatogramları Ek 1'deki gibidir.



Şekil 3.1. Şeker analizindeki standart fruktozun kalibrasyon grafiği



Şekil 3.2. Şeker analizindeki standart glikozun kalibrasyon grafiği

Bal Örneklerinin Hazırlanması

1 g bal 100 ml 'lik beherde tartılıp 75 ml ultra saf suda çözüldükten sonra 100 ml'lik balon jöjeye aktarılmıştır. Elde edilen karışım ultra saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Elde edilen stok çözeltiler 0,45 µm membran filtresi üzerinden geçirilmiştir. Süzme işleminden sonra numuneler analiz edilinceye kadar 0 °C'de buzdolabında tutulmuştur. Hazırlanan bu çözeltiler analiz için ultra saf su ile 100 ppb'ye seyreltilerek HPLC'ye enjekte edilmiştir.

Çizelge 3.3. HPLC cihazının çalışma koşulları

HPLC	Shimadzu Class VP (LC-10AD VP)
Dedektör	Conductivity dedector (CCD-10A VP)
Kolon	TSK ODS- 120T, 5µm 4,6 x 250 mm (LKB Bromma Sweden)
Mobil faz	Metanol : su (80:20)
Kolon fırını sıcaklığı	30°C
Basınç	150 bar
Akış Hızı	1 ml/dk
Enjeksiyon Hacmi	50 µl

3.2.4. Bal Örneklerinin Eser Element Analizleri

3.2.4.1. Bal Örneklerinin Çözünürleştirilmesi

Bal örneklerine çeşitli çözücü karışımı ve çözme teknikleri (yaş yakma, kuru yakma, mikrodalga) uygulanmıştır. En iyi çözme yöntemi olarak mikrodalgada yakma, en iyi çözücü karışımı olarak ise HNO₃-H₂O₂ ; 9:1 olarak bulunmuştur. Mikro dalga tüpleri içerisinde yaklaşık 0.5 g bal tartılarak, üzerine 9:1 oranında % 65 'lik HNO₃ ve % 30 'luk H₂O₂ ilave edilmiştir. Örnekler Çizelge 3.4'teki gibi MarsExpress mikrodalga fırınında 70 °C , 100 °C, 150 °C ve 200 °C olmak üzere 30 dk süreyle kademeli olarak yakılmıştır. Şahit deneme için ise sadece 9:1 HNO₃ ve H₂O₂ eklenmiştir. 30 dk sonunda tüpler çıkarılarak soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan tüpler 25 ml'ye kadar ultra saf su ile seyreltilmiştir. Daha sonra tüm çözeltiler mavi bant süzgeç kâğıdından süzülerek

saklama kaplarına konulmuştur. Saklama kaplarına konulan çözeltiler ICP-OES’ de okuma işlemine kadar buzdolabında bekletilmiştir. Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6 ‘da ICP OES cihazının çalışma koşulları ve emisyon dalga boyları verilmiştir.

Çizelge 3.4. Eser element analizinde mikrodalga koşulları

Kademe	°C	W	Süre (dk)
1.	70	400	5
2.	100	800	5
3.	150	800	10
4.	200	800	10

3.2.4.2. Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması

Multi 4 ICP standardı ile Fe, Cu, Pb, Co, Ni, Cd, Cr, Sr, Al, Zn, Ba, K, Ca, Mg, Mn, Na ve B olmak üzere 17 element için yüksek saflıktaki standartlar ile farklı konsantrasyonlardaki stok çözeltileri hazırlanarak, ICP-OES’de okunmuştur. Her element için kalibrasyon doğruları Ek 2’deki gibi oluşturulmuştur. Eser element analiz sonuçları Çizelge 4.3.’te verilmiştir.

Çizelge 3.5. ICP-OES cihazının çalışma şartları

Cihaz	ICP-OES Varian Vista MPX
Rf güç	1.2 Kw
Plazma/nebulizer argon akış oranı	1.5 L dk ⁻¹
Auxiliary (yardımcı) gaz akış oranı (Ar)	1.5 L dk ⁻¹
Algılama yüksekliği	5-12 mm
Örnek alışı süresi	30 sn

Çizelge 3.6. Elementlerin emisyon dalga boyları (nm)

Element	Dalga boyu	Element	Dalga boyu
Al	396.152	Mg	279.553
B	249.772	Mn	257.610
Ba	455.403	Na	589.592
Ca	396.847	Ni	231.604
Cd	214.439	Pb	220.353
Co	238,892	Sr	407.771
Cr	267.716	Zn	213.857
Cu	327.395	Se	196.026
Fe	259.940	P	213.618
K	766.491	Sn	189.927

3.2.5. Bal Örneklerinin Kemometrik Analizleri

Hatay bölgesinden toplanan 45 bal örneği kemometrik metotlarla karakterize edilmiştir. Örneklerinin eser element ve ağır metal içeriklerine göre karakterize edilmesinde temel bileşen analizi, öbikleme analizi ve korelasyon analizi kullanılmıştır. Temel bileşen analizi ve korelasyon analizi Excel programı ile yapılmıştır. Öbikleme analizinde ise Statistica 8.0 programı kullanılmıştır.

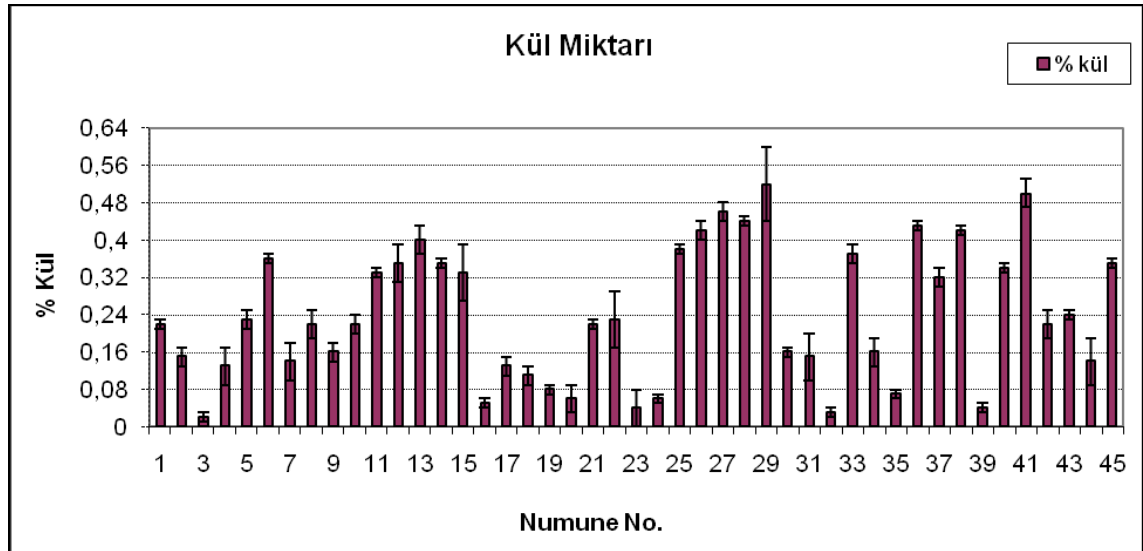
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmada Hatay'ın 9 farklı ilçesinden, 10 farklı orijindeki, toplam 45 bal numunesi toplanarak, 3 tekerrürlü olmak üzere, biyokimyasal analizleri ve eser element analizleri yapılmıştır. Ayrıca yapılan temel bileşen ve öbektleme analizleri ile eser element içeriklerine göre bal örnekleri karakterize edilmiştir. Bunun yanında çalışma sonucunda tespit edilen biyokimyasal analiz değerleri, Türk Gıda Kodeksi, Avrupa Birliği ve FAO/WHO Kodeks standartları ile karşılaştırılmıştır.

4.1. Örneklerinin Biyokimyasal Analiz Sonuçları

Bal örneklerinde kül, nem, elektriksel iletkenlik, pH, serbest asitlik, protein miktarı, glikoz miktarı, fruktoz miktarı, viskozite, HMF, diyastaz ve suda çözünmeyen katı madde tayini yapılmıştır. Biyokimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

4.1.1. Kül Miktarı Sonuçları



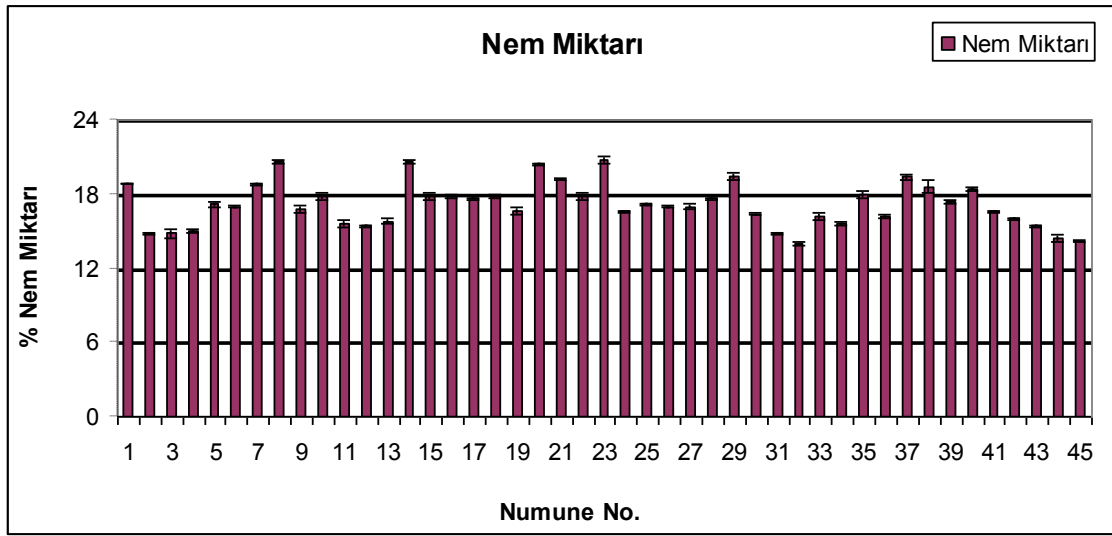
Şekil 4.1. Bal örneklerinin kül içeriği

Bal örneklerinin kül miktarı Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi ortalama $0,228 \pm 0,52$ bulunmuştur. En düşük (% 0,02) kül miktarı İskenderun'dan alınan 3 nolu çiçek balında, en yüksek (% 0,52) kül miktarı Antakya'dan alınan 29 nolu püren balında bulunmuştur. Kül miktarı mineral içeriğinin bir göstergesi olup, kül miktarının yüksek

olduğu bal örneklerinde eser element analiz sonuçlarının da yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tüm kül miktarı sonuçlarının TGKBT 'ye uygun olduğu görülmüştür.

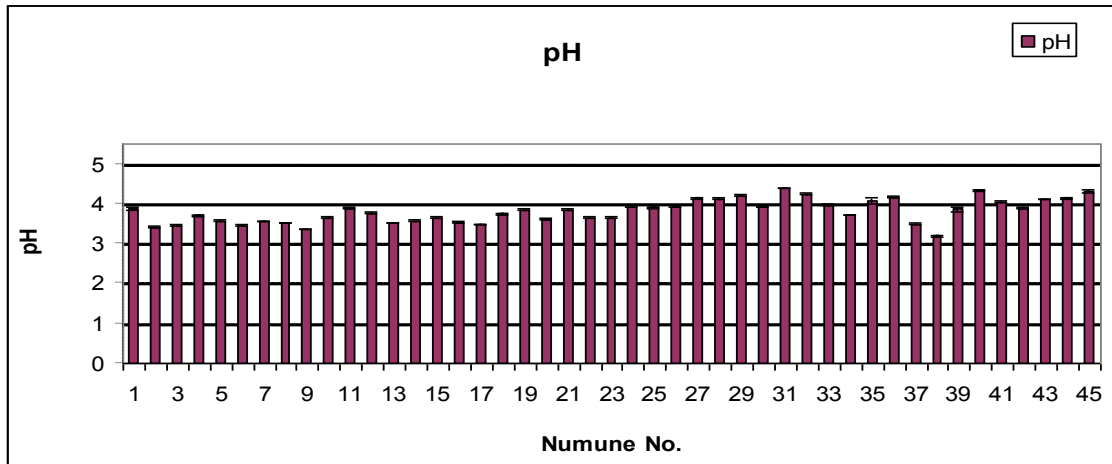
4.1.2. Nem Miktarı Sonuçları

Bal örneklerinin nem miktarı ortalama 17.14 ± 1.77 bulunmuştur. En düşük (% 14) nem miktarı İskenderun'dan alınan 32 nolu turunc balında, en yüksek (% 20.8) nem miktarı ise Kırıkhan'dan alınan 23 nolu pamuk balında bulunmuştur. Tüm nem miktarı sonuçlarının TGKBT 'ye uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. Bal örneklerinin nem içeriği

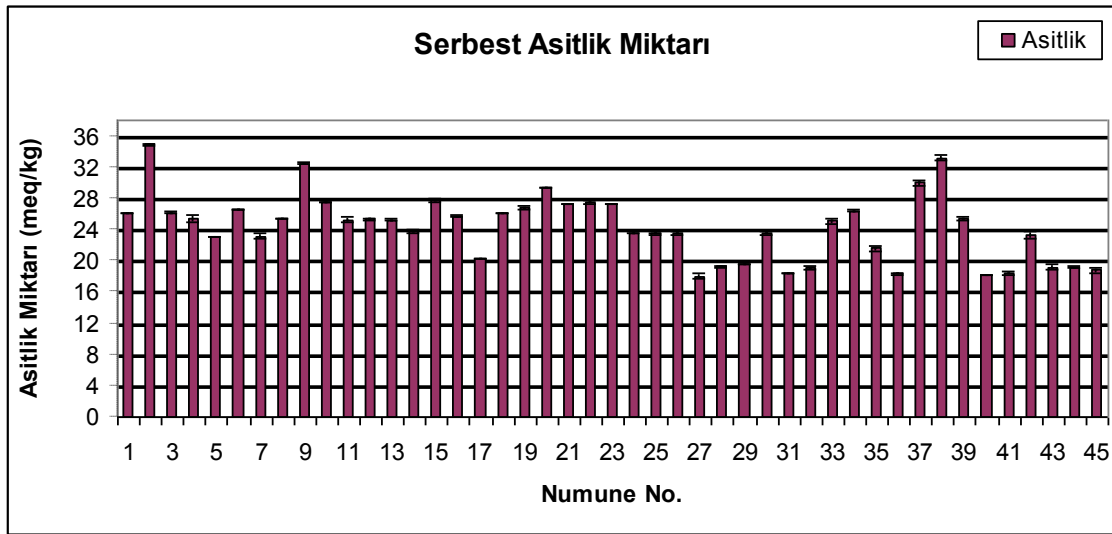
4.1.3. pH Değeri Sonuçları



Şekil 4.3. Bal örneklerinin pH değerleri

Bal örneklerinin pH değeri ortalama 3.81 ± 0.29 bulunmuştur. En düşük (3.19) pH değeri Antakya'dan toplanan 38 nolu turunc balında, en yüksek (4.39) pH değeri ise Payas'tan toplanan 31 nolu turunc balında bulunmuştur. Tüm pH değerlerinin TGKBT 'ye uygun olduğu görülmüştür. Asitlik miktarı ile pH değerleri belirlenen örnekler arasında korelasyon olduğu tespit edilmiştir.

4.1.4. Serbest Asitlik Miktarı Sonuçları



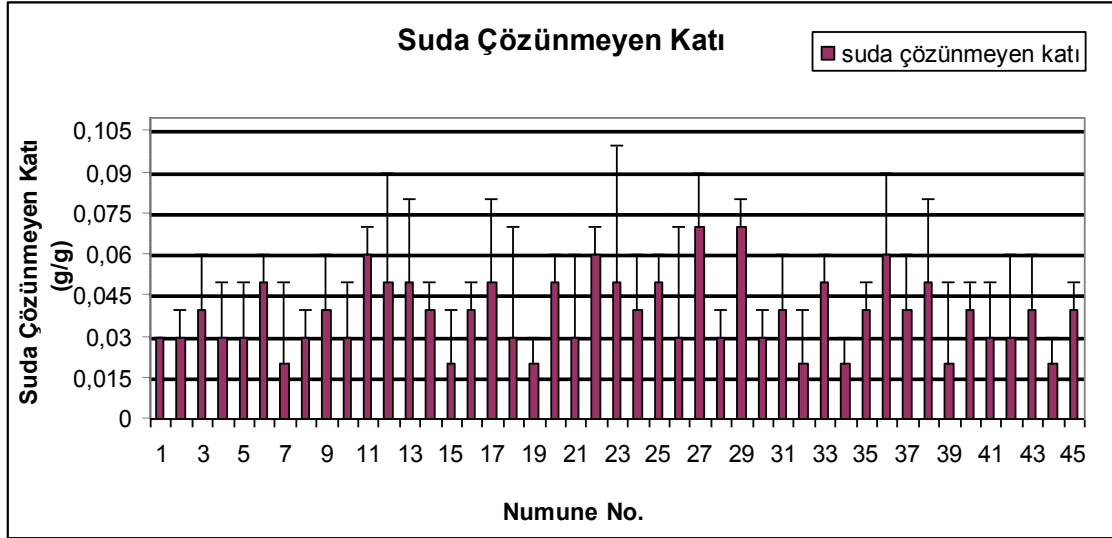
Şekil 4.4. Bal örneklerinin asitlik içeriği

Bal örneklerinin asitlik miktarı ortalama (24.32 ± 1.14 meq kg^{-1}) bulunmuştur. En düşük (18.06 meq kg^{-1}) asitlik miktarı Şekil 4.4.'teki Payas'tan alınan 40 nolu turunc balında, en yüksek (34.88 meq kg^{-1}) asitlik miktarı ise Antakya'dan toplanan 2 nolu çam balında bulunmuştur. Balın asitliği mikroorganizmalara karşı stabiliteyi artırır. Dışarıdan formik asit ilavesi ile balın olgunlaşmasına katkı sağlanır. Bu kapsamda analiz edilen tüm bal örneklerinin asitlik miktarı sonuçlarının TGKBT 'ye uygun olduğu görülmüştür.

4.1.5. Suda Çözünmeyen Katı Madde Miktarı Sonuçları

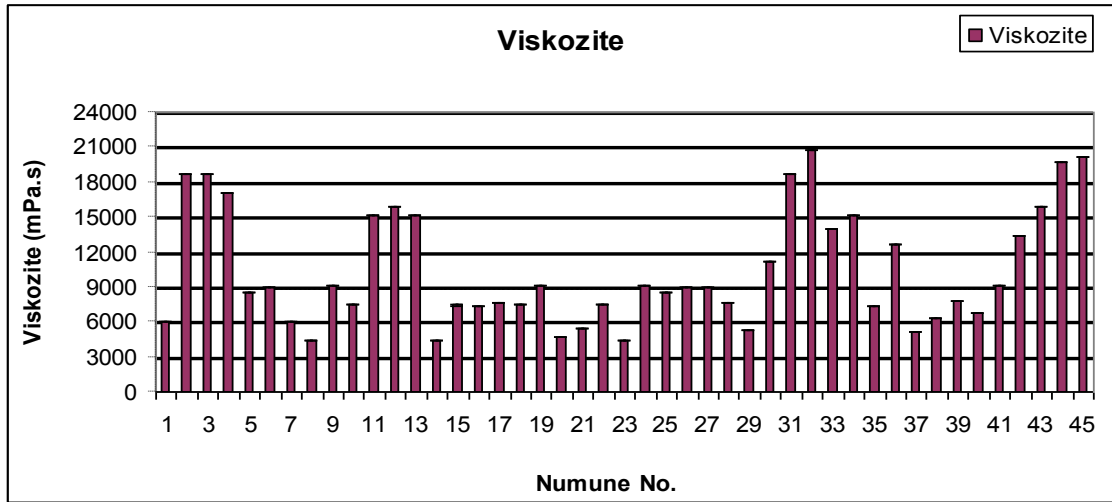
Bal örneklerinde suda çözünmeyen katı miktarı ortalama $\%0.039 \pm 0.01$ bulunmuştur. En düşük ($\% 0.02$) suda çözünmeyen katı miktarı Antakya'dan alınan 7 nolu çiçek

balında, en yüksek (% 0.07) suda çözünmeyen katı miktarı ise 27 ve 29 nolu püren balında bulunmuştur. Tüm sonuçların TGKBT 'ye uygun olduğu görülmüştür. En yüksek suda çözünmeyen katı madde miktarını içeren püren ballarının aynı zamanda kül miktarları da yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.5. Bal örneklerindeki suda çözünmeyen katı madde miktarı

4.1.6. Viskozite Tayini Sonuçları



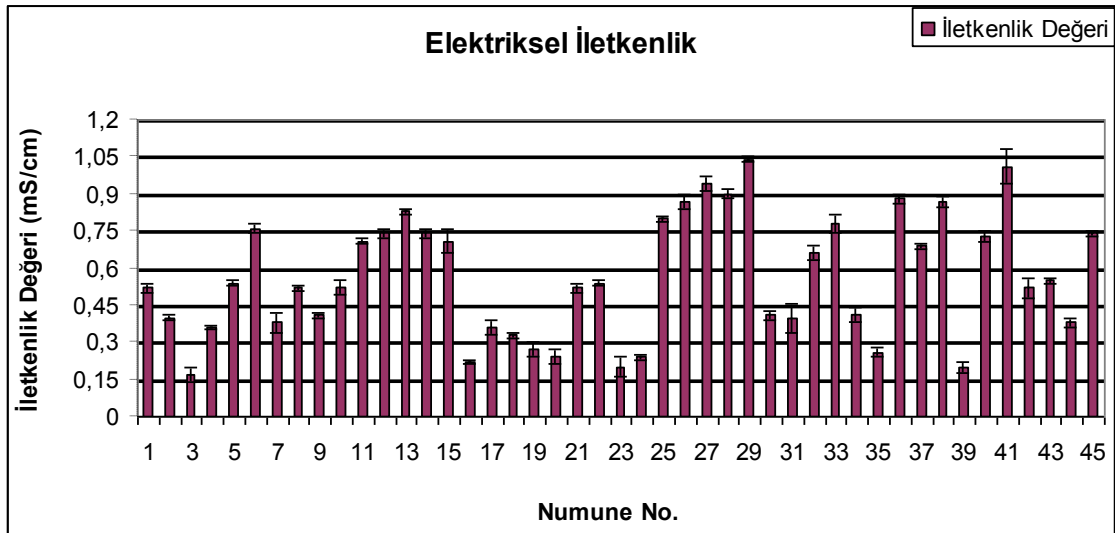
Şekil 4.6. Bal örneklerinin viskozite tayini sonuçları

Bal örneklerinin viskozitesi ortalama 10445.92 ± 0.25 mPa. s bulunmuştur. En düşük

(4398.8 mPa.s) viskozite Kırıkhan'dan alınan 23 nolu pamuk balında balında, en yüksek (20739 mPa.s) viskozite ise İskenderun'dan alınan 32 nolu turunç balında olduğu saptanmıştır. Tüm sonuçların TGKBT 'ye uygun olduğu görülmüştür. Viskozite sonuçlarının yüksek olduğu bal örneklerinde, yüksek miktarda şeker tespit edilirken, düşük miktarda nem içerdikleri de tespit edilmiştir.

4.1.7. Elektriksel İletkenlik Sonuçları

Bal örneklerinin iletkenlik miktarı ortalama $0.5615 \pm 0.25 \text{ mS cm}^{-1}$ bulunmuştur. En düşük (0.17 mS cm^{-1}) iletkenlik miktarı İskenderun'dan alınan 3 nolu çiçek balında, en yüksek (1.04 mS cm^{-1}) iletkenlik miktarı ise Antakya'dan alınan 29 nolu püren balında bulunmuştur. 13 nolu karakovan balında; 25, 26, 27, 28 ve 29 nolu püren ballarında; 36, 38 ve 41 nolu turunç ballarında bulunan sonuçların TGKBT 'ye uygun olmadığı görülmüştür. İletkenlik miktarı balın içerisinde bulunan eser elementlerden dolayı etkilenen bir parametre olup, iletkenlik miktarının yüksek olduğu bal örneklerinin eser element içeriklerinin de fazla bulunduğu tespit edilmiştir.

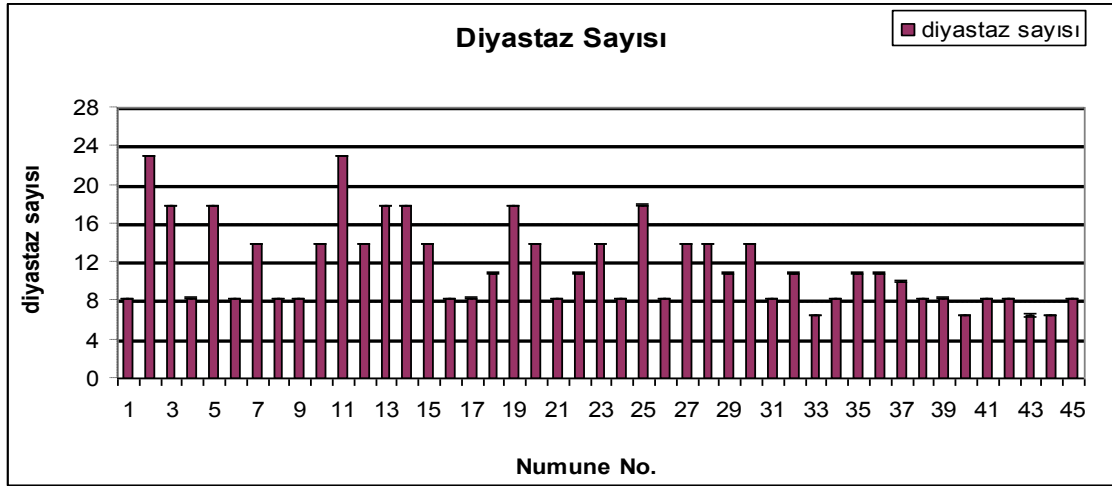


Şekil 4.7. Bal örneklerinin iletkenlik tayini sonuçları

4.1.8. Diyastaz Sayısı Tayini Sonuçları

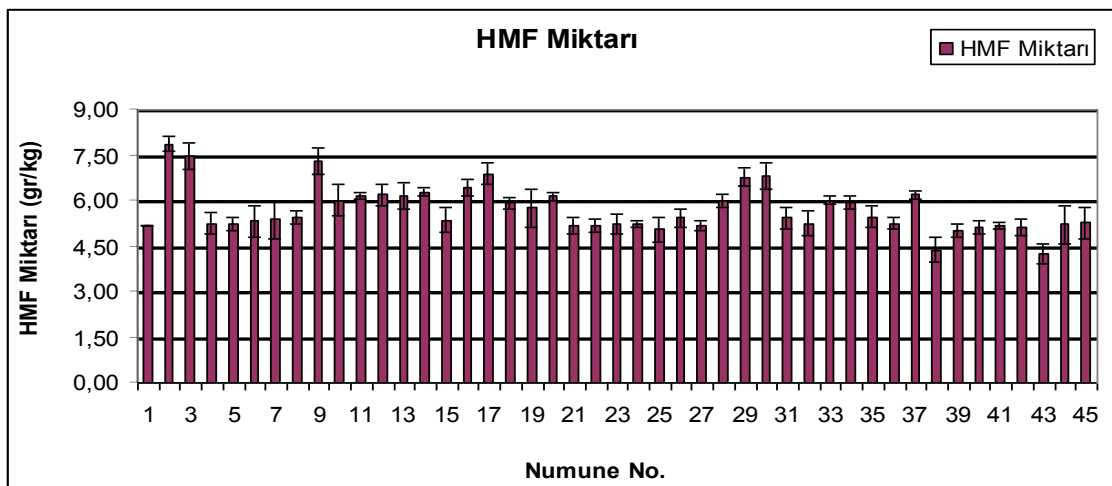
Bal örneklerinin diyastaz sayısı ortalama 11.58 ± 4.37 bulunmuştur. En düşük

(6.5) diyastaz sayısı 33, 40, 43 ve 44 nolu turunç ballarında, en yüksek (23) diyastaz sayısı ise 11 nolu karakovan balında tespit edilmiştir. 33, 40, 43 ve 44 nolu turunç ballarında bulunan sonuçların TGKBT 'ye uygun olmadığı, düşük miktarda bulunduğu görülmüştür. Diyastaz enzimi arının ağzında bulunan doğal bir enzim olup, TGKBT 'ye uygun olmayan bu bal örneklerinde arılara besleme yapıldığından dolayı diyastaz enziminin düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Bal örneklerinin diyastaz içeriği

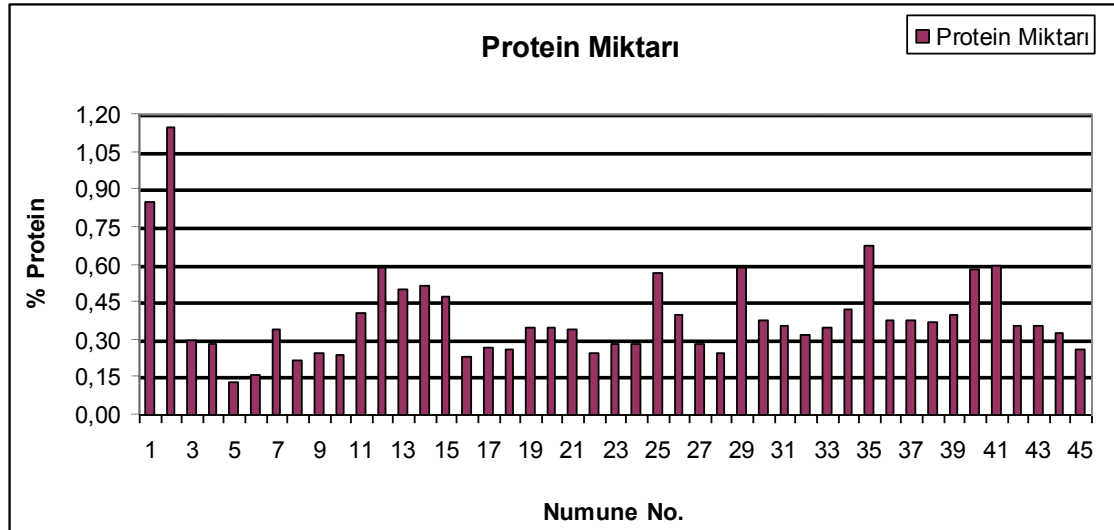
4.1.9. HMF Miktarı Sonuçları



Şekil 4.9. Bal örneklerinin HMF miktarı sonuçları

Bal örneklerinin HMF miktarı ortalama 5.72 ± 0.76 bulunmuştur. En düşük (4.25 g kg^{-1}) HMF miktarının Dört Yol'dan toplanan 43 nolu turunç balında, en yüksek (7.88 g kg^{-1}) HMF miktarının ise Antakya'dan alınan 2 nolu çam balında bulunduğu görülmüştür. Tüm sonuçların TGKBT 'ye uygun olduğu görülmüştür. HMF tayini bal numuneleri için bir çeşit kalite parametresidir. Isıl işleme tabi tutulmuş bal içerisindeki fruktozun parçalanmasıyla oluşan hidroksi metil furufuralın yüksek olması balda istenmeyen bir durumdur. Isıl işlem gören ballarda HMF miktarı yüksek diyastaz sayısı ise düşük miktardadır. Bu nedenle bal içerisindeki karbonhidratların ısıya maruz kaldığında parçalanarak, balın besin değerini düşürdüğü gözlenmiştir.

4.1.10. Protein Miktarı Sonuçları



Şekil 4.10. Bal örneklerinin protein miktarı sonuçları

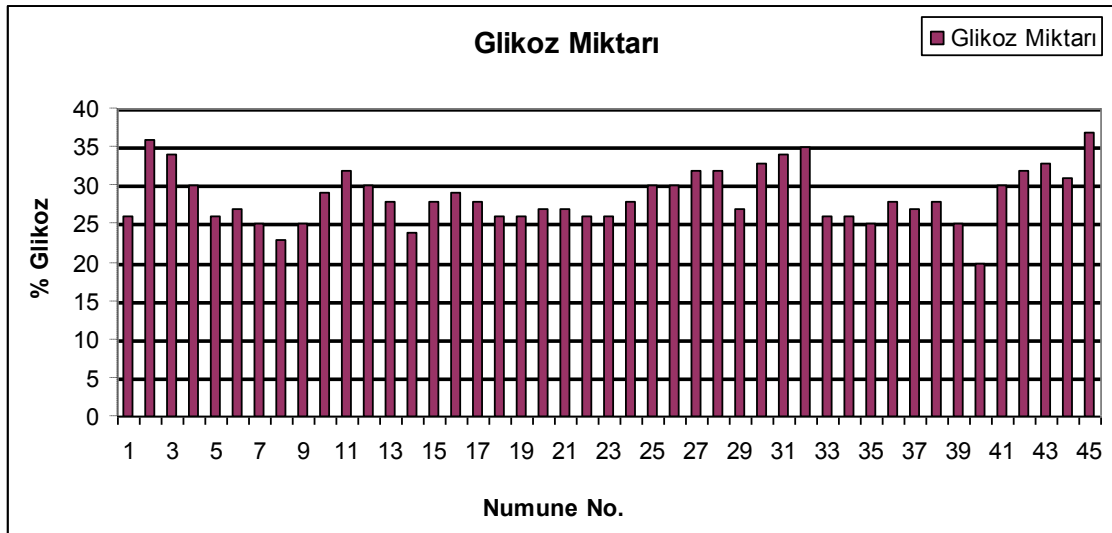
Bal örneklerinin protein miktarı ortalama $\% 0.39 \pm 0.18$ bulunmuştur. En düşük ($\% 0.13$) protein miktarı Antakya'dan alınan 5 nolu çiçek balında, en yüksek ($\% 1.15$) protein miktarı ise Antakya'dan alınan 2 nolu çam balında tespit edilmiştir. Tüm sonuçların TGKBT 'ye uygun olduğu görülmüştür. Salgı balında belirlenen protein miktarının, çiçek balında daha fazla olduğu gözlenmiştir.

4.1.11. Şeker Analizi Sonuçları

HPLC ile yapılan şeker analizinde, glikoz ve fruktoz yüzdeleri tespit edilen farklı orijindeki ballara ait kromatogramlar EK 1’ de verilmiştir.

4.1.11.1. Glikoz Miktarı Sonuçları

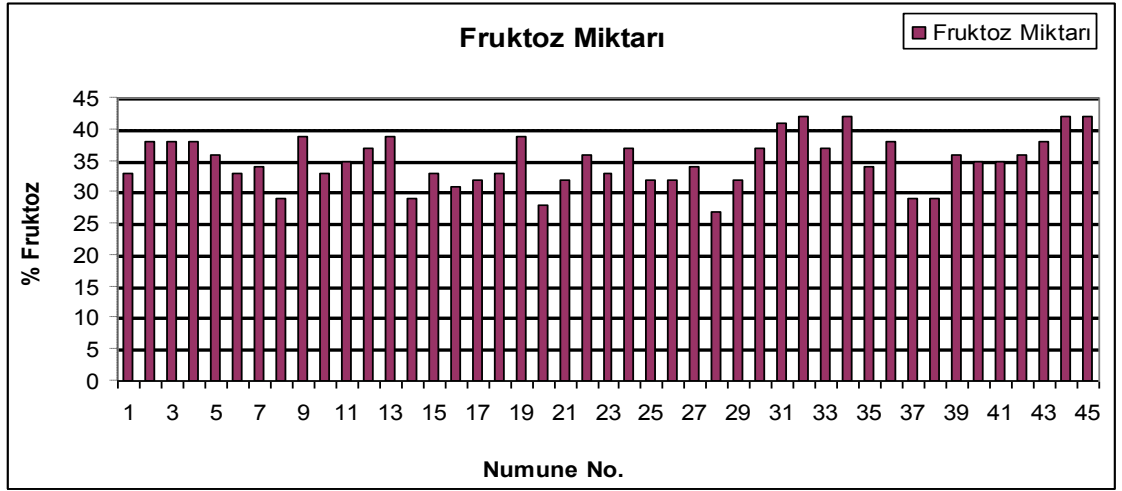
Bal örneklerinin glikoz miktarı ortalama $\% 28.6 \pm 3.61$ bulunmuştur. En düşük ($\% 20$) glikoz miktarı Payas’tan alınan 40 nolu turunç balında, en yüksek ($\% 37$) glikoz miktarı ise Payas’tan alınan 45 nolu balda tespit edilmiştir. Tüm sonuçların TGKBT ‘ye uygun olduğu görülmüştür. Şeker miktarı fazla bulunan bal örneklerinin viskozitesinin yüksek nem miktarının düşük olduğu tespit edilerek, sonuçlar arasında korelasyon olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11. Bal örneklerinin glikoz miktarı sonuçları

4.1.11.2. Fruktoz Miktarı Sonuçları

Bal örneklerinin fruktoz miktarı ortalama $\% 35 \pm 3.96$ bulunmuştur. En düşük ($\% 27$) fruktoz miktarı Antakya’dan alınan 28 nolu püren balında, en yüksek ($\% 42$) fruktoz miktarı ise 34,44 ve 45 nolu turunç balında tespit edilmiştir. Tüm sonuçların TGKBT ‘ye uygun olduğu görülmüştür. Fruktoz bal içerisinde en fazla bulunan şeker olup, şeker miktarı fazla olan örneklerde viskozitenin yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. Bal örneklerinin fruktoz miktarı sonuçları

Çizelge 4.1. Balın biyokimyasal analiz sonuçları (n=3)

Örnek No.	pH	Asitlik (meq kg ⁻¹)	İletkenlik (mS cm ⁻¹)	Kül (%)	Suda Çözünmeyen Katı (g)	Diyastaz Sayısı	HMF (mg kg ⁻¹)	Nem (%)	Glikoz (%)	Fruktoz (%)	Protein (%)	Viskozite (mPa.s)
1	3.87 ± 0.03	26.14 ± 0.02	0.52 ± 0.02	0.22 ± 0.01	0.03 ± 0.01	8.30 ± 0.05	5.16 ± 0.25	18.8 ± 0.1	26	33	0.85	6087.8 ± 1.2
2	3.42 ± 0.01	34.88 ± 0.03	0.40 ± 0.01	0.15 ± 0.02	0.03 ± 0.02	23.00 ± 0.01	7.88 ± 0.43	14.8 ± 0.3	30	38	1.15	18710.2 ± 2.3
3	3.45 ± 0.02	26.22 ± 0.02	0.17 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.02	17.90 ± 0.04	7.49 ± 0.34	14.8 ± 0.1	34	38	0.30	18750.1 ± 1.7
4	3.71 ± 0.02	25.38 ± 0.50	0.36 ± 0.01	0.13 ± 0.04	0.03 ± 0.02	8.30 ± 0.04	5.26 ± 0.21	15.0 ± 0.2	30	38	0.28	17116.4 ± 5.4
5	3.58 ± 0.01	23.08 ± 0.06	0.54 ± 0.01	0.23 ± 0.02	0.03 ± 0.01	17.90 ± 0.01	5.22 ± 0.52	17.2 ± 0.1	26	36	0.13	8543.2 ± 4.3
6	3.46 ± 0.02	26.55 ± 0.07	0.76 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.05 ± 0.03	8.30 ± 0.02	5.33 ± 0.62	17.0 ± 0.1	27	33	0.16	8994.6 ± 2.7
7	3.57 ± 0.01	23.15 ± 0.33	0.38 ± 0.04	0.14 ± 0.04	0.02 ± 0.01	13.90 ± 0.01	5.38 ± 0.24	18.8 ± 0.2	25	34	0.34	6074.6 ± 2.3
8	3.52 ± 0.01	25.40 ± 0.05	0.52 ± 0.01	0.22 ± 0.03	0.03 ± 0.02	8.30 ± 0.01	5.45 ± 0.43	20.6 ± 0.3	23	29	0.22	4418.7 ± 1.2
9	3.37 ± 0.01	32.44 ± 0.13	0.41 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.04 ± 0.02	8.30 ± 0.05	7.32 ± 0.52	16.8 ± 0.3	28	39	0.25	9154.9 ± 1.0
10	3.66 ± 0.02	27.50 ± 0.07	0.52 ± 0.03	0.22 ± 0.02	0.03 ± 0.01	13.90 ± 0.02	6.01 ± 0.11	17.8 ± 0.3	29	33	0.24	7436.7 ± 0.9
11	3.89 ± 0.01	25.22 ± 0.33	0.71 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.06 ± 0.04	23.00 ± 0.02	6.18 ± 0.37	15.6 ± 0.1	28	35	0.41	15238 ± 0.8
12	3.77 ± 0.01	25.36 ± 0.07	0.74 ± 0.02	0.35 ± 0.04	0.05 ± 0.03	13.90 ± 0.04	6.20 ± 0.42	15.4 ± 0.2	30	37	0.59	15910 ± 1.2
13	3.52 ± 0.01	25.23 ± 0.14	0.83 ± 0.01	0.40 ± 0.03	0.05 ± 0.01	17.90 ± 0.02	6.16 ± 0.13	15.8 ± 0.1	28	39	0.50	15103 ± 2.5
14	3.57 ± 0.02	23.82 ± 0.26	0.74 ± 0.02	0.35 ± 0.01	0.04 ± 0.02	17.90 ± 0.01	6.28 ± 0.42	20.6 ± 0.3	24	29	0.52	4415.2 ± 2.4
15	3.66 ± 0.01	27.75 ± 0.16	0.71 ± 0.05	0.33 ± 0.06	0.02 ± 0.01	13.90 ± 0.03	5.36 ± 0.26	17.8 ± 0.1	26	33	0.47	7435.6 ± 1.5
16	3.53 ± 0.02	25.65 ± 0.12	0.22 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.03	8.30 ± 0.05	6.44 ± 0.36	17.8 ± 0.1	29	31	0.23	7412.3 ± 2.5
17	3.49 ± 0.01	20.32 ± 0.04	0.36 ± 0.03	0.13 ± 0.02	0.05 ± 0.04	8.30 ± 0.06	6.89 ± 0.21	17.6 ± 0.2	28	32	0.27	7611.2 ± 1.3
18	3.74 ± 0.02	26.20 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.03 ± 0.01	10.90 ± 0.02	5.92 ± 0.62	17.8 ± 0.3	26	33	0.26	7470.5 ± 1.6
19	3.85 ± 0.03	26.84 ± 0.20	0.27 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.01	17.90 ± 0.01	5.76 ± 0.16	16.6 ± 0.1	29	39	0.35	9187.1 ± 0.9
20	3.61 ± 0.02	29.34 ± 0.06	0.24 ± 0.03	0.06 ± 0.03	0.05 ± 0.03	13.90 ± 0.02	6.14 ± 0.25	20.4 ± 0.1	27	28	0.35	4683.5 ± 1.2
21	3.85 ± 0.02	27.21 ± 0.02	0.52 ± 0.02	0.22 ± 0.01	0.03 ± 0.01	8.30 ± 0.08	5.18 ± 0.22	19.2 ± 0.3	27	32	0.34	5483.4 ± 2.2
22	3.66 ± 0.01	27.43 ± 0.23	0.54 ± 0.01	0.23 ± 0.06	0.06 ± 0.05	10.90 ± 0.03	5.17 ± 0.33	17.8 ± 0.3	26	36	0.25	7472.4 ± 1.4
23	3.66 ± 0.01	27.24 ± 0.04	0.20 ± 0.04	0.04 ± 0.04	0.05 ± 0.02	13.90 ± 0.03	5.22 ± 0.13	20.8 ± 0.1	26	33	0.28	4398.8 ± 2.3
24	3.93 ± 0.02	23.66 ± 0.06	0.24 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.04 ± 0.01	8.30 ± 0.07	5.24 ± 0.42	16.6 ± 0.1	28	37	0.28	9119.9 ± 2.1
25	3.91 ± 0.02	23.45 ± 0.06	0.80 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.05 ± 0.04	17.90 ± 0.03	5.05 ± 0.31	17.2 ± 0.1	30	32	0.57	8590.1 ± 1.5

Çizelge 4.1. (Devamı) Bal örneklerinin biyokimyasal analiz sonuçları (n=3)

Örnek No.	Ph	Asitlik (meq kg ⁻¹)	İletkenlik (mS cm ⁻¹)	Kül (%)	Suda Çözünmeyen Katı (g)	Diyastaz Sayısı	HMF (mg kg ⁻¹)	Nem (%)	Glikoz (%)	Fruktoz (%)	Protein (%)	Viskozite (mPa.s)
26	3.93 ± 0.01	23.52 ± 0.27	0.87 ± 0.03	0.42 ± 0.02	0.03 ± 0.02	8.30 ± 0.03	5.44 ± 0.17	17.0 ± 0.2	32	32	0.40	8919.5 ± 1.8
27	4.14 ± 0.03	18.06 ± 0.28	0.94 ± 0.03	0.46 ± 0.02	0.07 ± 0.01	13.90 ± 0.02	5.18 ± 0.22	17.0 ± 0.1	32	34	0.28	8991.2 ± 1.3
28	4.12 ± 0.02	19.26 ± 0.04	0.90 ± 0.02	0.44 ± 0.01	0.03 ± 0.01	13.90 ± 0.03	6.02 ± 0.31	17.6 ± 0.3	32	27	0.25	7639.3 ± 1.9
29	4.20 ± 0.02	19.55 ± 0.08	1.04 ± 0.01	0.52 ± 0.08	0.07 ± 0.01	10.90 ± 0.01	6.78 ± 0.42	19.4 ± 0.1	27	32	0.59	5254.2 ± 2.2
30	3.94 ± 0.03	23.55 ± 0.31	0.41 ± 0.02	0.16 ± 0.01	0.03 ± 0.02	13.90 ± 0.03	6.82 ± 0.35	16.4 ± 0.1	33	37	0.38	11.259 ± 3.4
31	4.39 ± 0.01	18.44 ± 0.05	0.40 ± 0.06	0.15 ± 0.05	0.04 ± 0.02	8.30 ± 0.03	5.45 ± 0.42	14.8 ± 0.2	34	41	0.36	18733 ± 2.4
32	4.25 ± 0.02	19.12 ± 0.21	0.66 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	10.90 ± 0.03	5.26 ± 0.13	14.0 ± 0.3	35	42	0.32	20739 ± 3.6
33	3.97 ± 0.01	25.12 ± 0.32	0.78 ± 0.04	0.37 ± 0.02	0.05 ± 0.01	6.50 ± 0.03	6.02 ± 0.24	16.2 ± 0.1	26	37	0.35	13960 ± 0.7
34	3.71 ± 0.01	26.44 ± 0.05	0.41 ± 0.03	0.16 ± 0.03	0.02 ± 0.01	8.30 ± 0.03	5.95 ± 0.35	15.6 ± 0.3	26	42	0.42	15236 ± 0.9
35	4.09 ± 0.08	21.65 ± 0.36	0.26 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.04 ± 0.03	10.90 ± 0.03	5.48 ± 0.21	18.0 ± 0.2	25	34	0.68	7334.6 ± 4.1
36	4.16 ± 0.02	18.32 ± 0.03	0.88 ± 0.02	0.43 ± 0.01	0.06 ± 0.02	10.90 ± 0.05	5.26 ± 0.13	16.2 ± 0.2	29	38	0.38	12669 ± 2.4
37	3.50 ± 0.02	30.02 ± 0.38	0.69 ± 0.01	0.32 ± 0.02	0.04 ± 0.03	10.00 ± 0.03	6.21 ± 0.42	19.4 ± 0.5	27	29	0.38	5149.9 ± 2.6
38	3.19 ± 0.03	33.14 ± 0.32	0.87 ± 0.02	0.42 ± 0.01	0.05 ± 0.03	8.30 ± 0.07	4.38 ± 0.22	18.6 ± 0.1	28	29	0.37	6336.4 ± 3.1
39	3.86 ± 0.07	25.43 ± 0.23	0.20 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01	8.30 ± 0.03	5.02 ± 0.21	17.4 ± 0.2	25	36	0.40	7764.5 ± 2.5
40	4.34 ± 0.02	18.17 ± 0.01	0.73 ± 0.02	0.34 ± 0.01	0.04 ± 0.02	6.50 ± 0.03	5.14 ± 0.11	18.4 ± 0.1	20	35	0.58	6760.9 ± 2.4
41	4.04 ± 0.02	18.45 ± 0.16	1.01 ± 0.07	0.50 ± 0.03	0.03 ± 0.03	8.30 ± 0.03	5.20 ± 0.27	16.6 ± 0.1	30	35	0.60	9189.8 ± 1.4
42	3.89 ± 0.01	23.24 ± 0.43	0.52 ± 0.04	0.22 ± 0.03	0.03 ± 0.02	8.30 ± 0.15	5.15 ± 0.32	16.0 ± 0.1	32	36	0.36	13436 ± 4.3
43	4.12 ± 0.01	19.20 ± 0.41	0.55 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.04 ± 0.01	6.50 ± 0.02	4.25 ± 0.63	15.4 ± 0.3	33	38	0.36	15922 ± 4.2
44	4.14 ± 0.02	19.23 ± 0.05	0.38 ± 0.02	0.14 ± 0.05	0.02 ± 0.01	6.50 ± 0.03	5.23 ± 0.52	14.4 ± 0.1	31	42	0.33	19788 ± 1.6
45	4.32 ± 0.03	18.84 ± 0.32	0.74 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.04 ± 0.01	8.30 ± 0.02	5.28 ± 0.41	14.2 ± 0.1	37	42	0.26	20166 ± 1.3

4.2. Bal Örneklerinin Eser Element Analiz Sonuçları

Eser element analiz için metodun geçerliliği; sertifikalı referans malzeme NIST SRM 1573a Tomato Leaves kullanılarak yapılan gerikazanım çalışması ile sağlanmıştır. Salça örnekleri ile beraber bal numuneleri aynı ölçüm dizini içinde ICP OES ile analiz edilmiştir. Yapılan geri kazanım çalışması ile hesaplanan bağıl standart sapma ve % gerikazanım değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Eser element analizi için hesaplanan % geri kazanım değerleri ve % bağıl standart sapmaları (n=3)

Elementler	Ortalama Geri Kazanım (%)	R.S.D. (%)	Elementler	Ortalama Geri Kazanım (%)	R.S.D. (%)
Al	117	1.34	Fe	110.1	0.90
B	99.7	1.39	K	112.1	1.11
Ba	117.3	3.24	Mg	119.5	2.00
Ca	121.1	3.07	Mn	110.7	1.05
Cd	110.3	0.68	Na	112.4	2.41
Co	111.2	1.13	Ni	110.8	0.76
Cr	112.4	0.82	Pb	100.5	1.20
Cu	96.4	1.62	Sr	111.2	2.89
Zn	104.8	1.08			

Çizelge 4.3. Bal örneklerinin eser element analiz sonuçları (n=3)

Numune No	Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
1	1.52 ± 0.16	15.30 ± 0.09	0.11 ± 0.01	174 ± 1.02	0.12 ± 0.01	0.10 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.90 ± 0.07	15.73 ± 0.12
2	7.75 ± 0.06	11.84 ± 0.20	0.20 ± 0.03	193 ± 0.95	0.03 ± 0.03	0.05 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.69 ± 0.04	92.22 ± 0.14
3	4.66 ± 0.10	4.60 ± 0.10	0.34 ± 0.03	290 ± 1.34	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.03	0.19 ± 0.05	1.02 ± 0.06	10.99 ± 0.13
4	3.41 ± 0.08	3.58 ± 0.06	0.06 ± 0.01	167 ± 2.05	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.03	0.24 ± 0.05	0.77 ± 0.03	10.38 ± 0.08
5	3.62 ± 0.12	3.72 ± 0.09	0.12 ± 0.01	156 ± 1.81	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.06	0.20 ± 0.01	0.57 ± 0.06	9.79 ± 0.13
6	5.75 ± 0.10	3.21 ± 0.03	0.06 ± 0.01	73 ± 2.20	0.02 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.12 ± 0.03	0.72 ± 0.03	11.22 ± 0.08
7	3.31 ± 0.06	3.74 ± 0.06	0.17 ± 0.01	208 ± 1.90	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.26 ± 0.03	0.99 ± 0.08	15.90 ± 0.15
8	7.02 ± 0.08	4.67 ± 0.05	0.17 ± 0.01	530 ± 4.50	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.03	0.24 ± 0.01	2.70 ± 0.03	12.95 ± 0.08
9	4.10 ± 0.03	4.36 ± 0.06	0.11 ± 0.01	196 ± 0.13	0.07 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.16 ± 0.03	0.72 ± 0.06	9.91 ± 0.13
10	3.31 ± 0.16	4.28 ± 0.20	0.17 ± 0.01	137 ± 1.75	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.79 ± 0.15	9.48 ± 0.18
11	3.54 ± 0.06	4.11 ± 0.16	0.06 ± 0.01	92 ± 0.58	0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.03	0.18 ± 0.03	0.73 ± 0.05	10.78 ± 0.15
12	4.10 ± 0.09	5.30 ± 0.04	0.12 ± 0.01	128 ± 0.03	0.03 ± 0.06	0.02 ± 0.02	0.21 ± 0.05	0.81 ± 0.01	15.87 ± 0.05
13	5.69 ± 0.05	4.55 ± 0.10	0.63 ± 0.01	177 ± 1.99	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.03	0.25 ± 0.01	0.97 ± 0.05	12.93 ± 0.06
14	9.77 ± 0.25	8.33 ± 0.09	0.12 ± 0.01	157 ± 2.16	0.06 ± 0.03	0.12 ± 0.03	0.28 ± 0.01	3.31 ± 0.31	13.88 ± 0.08
15	5.84 ± 0.01	4.64 ± 0.08	0.68 ± 0.03	175 ± 1.45	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.18 ± 0.03	1.38 ± 0.05	13.38 ± 0.08
16	3.22 ± 0.08	5.13 ± 0.09	0.06 ± 0.01	87 ± 0.36	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.03	0.25 ± 0.03	0.72 ± 0.03	8.86 ± 0.10
17	3.84 ± 0.03	4.01 ± 0.05	0.13 ± 0.14	212 ± 4.21	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.03	0.19 ± 0.05	0.71 ± 0.03	10.86 ± 0.10
18	3.29 ± 0.10	6.23 ± 0.03	0.10 ± 0.06	91 ± 0.80	0.04 ± 0.03	0.02 ± 0.03	0.22 ± 0.03	0.90 ± 0.03	10.66 ± 0.03
19	4.20 ± 0.05	2.93 ± 0.05	0.25 ± 0.01	271 ± 2.90	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.03	0.23 ± 0.03	0.77 ± 0.10	9.95 ± 0.08
20	4.44 ± 0.05	5.30 ± 0.12	0.14 ± 0.08	163 ± 1.83	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.03	0.18 ± 0.03	1.57 ± 0.03	10.96 ± 0.18
21	4.21 ± 0.10	6.27 ± 0.10	0.09 ± 0.01	140 ± 0.54	0.02 ± 0.03	0.02 ± 0.03	0.16 ± 0.03	0.72 ± 0.08	9.79 ± 0.13
22	3.29 ± 0.12	2.84 ± 0.10	0.11 ± 0.01	199 ± 1.69	0.01 ± 0.03	0.02 ± 0.03	0.14 ± 0.05	0.81 ± 0.08	9.57 ± 0.05
23	2.98 ± 0.25	3.08 ± 0.05	0.30 ± 0.01	296 ± 1.44	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.03	0.27 ± 0.03	1.03 ± 0.05	9.06 ± 0.20
24	4.53 ± 0.03	4.96 ± 0.06	0.30 ± 0.01	393 ± 2.36	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.03	0.19 ± 0.06	0.88 ± 0.05	12.75 ± 0.03
25	4.97 ± 0.03	3.77 ± 0.03	0.08 ± 0.01	118 ± 1.33	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.03	0.13 ± 0.06	1.05 ± 0.03	11.60 ± 0.05

Çizelge 4.3.(Devamı) Bal örneklerinin eser element analiz sonuçları (n=3)

Numune no	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn
1	215 ± 9.8	87 ± 0.83	0.68 ± 0.01	173 ± 0.85	0.33 ± 0.10	1.69 ± 0.13	0.63 ± 0.01	2.18 ± 0.01
2	218 ± 21.5	51 ± 0.45	0.58 ± 0.01	124 ± 2.02	0.30 ± 0.09	0.28 ± 0.33	0.58 ± 0.03	2.38 ± 0.03
3	228 ± 5.0	105 ± 0.49	1.99 ± 0.01	289 ± 0.73	0.34 ± 0.05	0.13 ± 0.04	0.78 ± 0.03	2.29 ± 0.08
4	169 ± 1.3	13 ± 0.15	0.40 ± 0.01	54 ± 0.40	0.27 ± 0.10	0.57 ± 0.20	0.21 ± 0.01	2.47 ± 0.03
5	190 ± 2.8	31 ± 0.34	0.51 ± 0.01	73 ± 0.85	0.24 ± 0.01	0.52 ± 0.16	0.71 ± 0.01	1.57 ± 0.06
6	486 ± 3.6	17 ± 0.52	0.48 ± 0.03	52 ± 1.03	0.20 ± 0.09	0.08 ± 0.01	0.12 ± 0.01	1.85 ± 0.03
7	606 ± 4.2	55 ± 0.90	0.39 ± 0.01	89 ± 1.83	0.22 ± 0.06	0.38 ± 0.28	1.23 ± 0.01	1.65 ± 0.03
8	619 ± 6.8	80 ± 0.20	0.36 ± 0.01	105 ± 0.83	0.21 ± 0.03	0.24 ± 0.21	2.05 ± 0.01	6.01 ± 0.05
9	521 ± 0.7	27 ± 0.32	0.39 ± 0.01	94 ± 1.46	0.34 ± 0.08	0.33 ± 0.30	0.56 ± 0.01	30.65 ± 0.42
10	862 ± 5.4	32 ± 3.59	0.25 ± 0.01	82 ± 4.05	0.24 ± 0.05	0.12 ± 0.18	0.81 ± 0.03	24.31 ± 2.34
11	319 ± 4.0	23 ± 0.13	0.31 ± 0.01	78 ± 0.39	0.30 ± 0.03	0.11 ± 0.01	0.20 ± 0.01	1.45 ± 0.03
12	521 ± 7.9	39 ± 0.06	0.36 ± 0.01	96 ± 0.23	0.34 ± 0.10	0.38 ± 0.23	0.87 ± 0.01	1.11 ± 0.03
13	573 ± 24.4	58 ± 0.08	0.47 ± 0.08	75 ± 0.71	0.52 ± 0.05	0.51 ± 0.25	1.22 ± 0.03	1.66 ± 0.03
14	405 ± 25.3	66 ± 0.79	0.37 ± 0.01	104 ± 0.88	0.40 ± 0.09	2.01 ± 0.15	0.50 ± 0.01	15.71 ± 0.16
15	879 ± 28.4	58 ± 0.45	5.61 ± 0.01	76 ± 0.58	0.31 ± 0.06	0.13 ± 0.08	1.25 ± 0.01	1.27 ± 0.03
16	408 ± 2.2	38 ± 0.09	0.31 ± 0.02	86 ± 0.73	0.64 ± 0.06	0.33 ± 0.26	0.58 ± 0.01	1.49 ± 0.03
17	403 ± 2.8	45 ± 0.31	0.36 ± 0.01	74 ± 0.52	0.60 ± 0.09	0.23 ± 0.25	1.66 ± 0.01	0.10 ± 0.03
18	387 ± 3.5	23 ± 0.22	0.27 ± 0.01	98 ± 1.65	0.41 ± 0.06	0.31 ± 0.13	0.54 ± 0.01	1.51 ± 0.03
19	376 ± 4.9	59 ± 1.18	0.46 ± 0.01	73 ± 0.32	0.23 ± 0.05	0.13 ± 0.05	0.94 ± 0.03	1.14 ± 0.01
20	628 ± 4.6	43 ± 0.30	0.49 ± 0.01	114 ± 0.38	0.41 ± 0.08	0.10 ± 0.14	0.85 ± 0.01	2.26 ± 0.03
21	576 ± 1.8	37 ± 0.23	0.46 ± 0.02	93 ± 0.49	0.46 ± 0.12	0.16 ± 0.01	0.61 ± 0.01	1.66 ± 0.06
22	598 ± 9.0	41 ± 0.21	0.40 ± 0.01	64 ± 0.60	0.28 ± 0.03	0.12 ± 0.46	0.76 ± 0.01	2.33 ± 0.05
23	345 ± 6.2	132 ± 0.68	0.43 ± 0.01	106 ± 2.08	0.34 ± 0.01	0.23 ± 0.23	1.77 ± 0.03	1.13 ± 0.01
24	411 ± 9.8	129 ± 0.65	0.44 ± 0.01	115 ± 0.94	0.27 ± 0.08	0.15 ± 0.07	2.46 ± 0.03	1.47 ± 0.01
25	402 ± 14.4	90 ± 0.80	0.72 ± 0.01	159 ± 1.82	0.45 ± 0.03	0.19 ± 0.28	0.42 ± 0.01	1.56 ± 0.03

Çizelge 4.3. (Devamı) Bal örneklerinin eser element analiz sonuçları (n=3)

Numune no	Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
26	3.15 ± 0.10	3.86 ± 0.05	0.13 ± 0.01	193 ± 1.21	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.19 ± 0.01	2.01 ± 0.08	11.4 ± 0.20
27	3.82 ± 0.12	2.67 ± 0.03	0.15 ± 0.01	282 ± 0.63	0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.15 ± 0.03	0.63 ± 0.05	18.8 ± 0.36
28	5.65 ± 0.08	2.65 ± 0.08	0.12 ± 0.01	305 ± 1.06	0.04 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.23 ± 0.03	0.72 ± 0.03	15.2 ± 0.22
29	4.02 ± 0.12	5.04 ± 0.05	0.09 ± 0.01	96 ± 1.48	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.81 ± 0.08	28 ± 0.13
30	3.33 ± 0.10	5.60 ± 0.18	0.21 ± 0.03	270 ± 0.84	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.16 ± 0.03	1.00 ± 0.09	21.9 ± 3.03
31	6.02 ± 0.15	7.24 ± 0.08	0.10 ± 0.01	128 ± 3.28	0.07 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.10 ± 0.01	9.52 ± 0.21	11.3 ± 0.28
32	4.26 ± 0.13	5.74 ± 0.06	0.17 ± 0.01	144 ± 1.35	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.68 ± 0.03	10.6 ± 0.23
33	3.83 ± 0.03	5.46 ± 0.08	0.09 ± 0.01	105 ± 0.13	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.75 ± 0.09	12.4 ± 0.05
34	2.49 ± 0.06	6.34 ± 0.08	0.06 ± 0.02	55 ± 1.82	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.13 ± 0.02	2.43 ± 0.08	8.0 ± 0.18
35	4.09 ± 0.13	6.05 ± 0.06	0.15 ± 0.01	213 ± 2.39	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.20 ± 0.06	0.93 ± 0.06	9.8 ± 0.15
36	2.78 ± 0.08	1.07 ± 0.08	0.05 ± 0.02	460 ± 5.51	0.02 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.12 ± 0.05	1.92 ± 0.08	7.2 ± 0.25
37	3.11 ± 0.13	6.08 ± 0.05	0.07 ± 0.02	519 ± 3.67	0.02 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.82 ± 0.06	10.2 ± 0.15
38	3.30 ± 0.03	4.60 ± 0.15	0.07 ± 0.01	305 ± 3.12	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.80 ± 0.05	8.8 ± 0.06
39	3.84 ± 0.01	6.89 ± 0.13	0.07 ± 0.02	196 ± 2.07	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.87 ± 0.03	9.7 ± 0.06
40	4.32 ± 0.03	3.84 ± 0.03	0.12 ± 0.03	325 ± 2.65	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.04	0.21 ± 0.03	0.90 ± 0.03	15.3 ± 0.08
41	3.51 ± 0.05	3.92 ± 0.05	0.12 ± 0.03	294 ± 1.40	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.03	0.13 ± 0.03	0.81 ± 0.10	9.0 ± 0.03
42	3.32 ± 0.03	3.84 ± 0.05	0.06 ± 0.01	312 ± 3.60	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.10 ± 0.03	0.74 ± 0.09	11.1 ± 0.03
43	2.88 ± 0.10	4.15 ± 0.29	0.07 ± 0.03	446 ± 7.68	0.02 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.54 ± 0.03	0.91 ± 0.08	59.7 ± 3.70
44	3.45 ± 0.03	3.35 ± 0.06	0.18 ± 0.08	168 ± 1.41	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.19 ± 0.03	1.35 ± 0.05	9.8 ± 0.03
45	3.82 ± 0.10	2.64 ± 0.03	0.17 ± 0.01	154 ± 0.65	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.23 ± 0.01	0.87 ± 0.06	13.5 ± 0.56

Çizelge 4.3. (Devamı) Bal örneklerinin eser element analiz sonuçları (n=3)

Numune no	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn
26	895 ± 11.65	53.1 ± 0.13	0.53 ± 0.01	78.4 ± 0.40	0.69 ± 0.06	1.39 ± 0.10	0.53 ± 0.01	16.13 ± 0.10
27	604 ± 4.25	31.7 ± 0.18	0.45 ± 0.01	64.3 ± 0.58	0.19 ± 0.09	0.14 ± 0.21	0.50 ± 0.01	6.72 ± 0.08
28	696 ± 2.22	57.6 ± 0.63	0.49 ± 0.01	82.3 ± 1.33	0.25 ± 0.05	0.05 ± 0.01	0.52 ± 0.01	5.77 ± 0.05
29	878 ± 8.48	31.8 ± 0.23	0.53 ± 0.02	76.2 ± 0.71	0.37 ± 0.06	0.32 ± 0.30	0.35 ± 0.01	2.01 ± 0.03
30	236 ± 31.43	84.9 ± 1.50	0.67 ± 0.03	25.0 ± 2.50	0.59 ± 0.01	0.37 ± 0.06	1.67 ± 0.04	1.09 ± 0.04
31	306 ± 4.67	21.5 ± 0.68	0.29 ± 0.01	52.7 ± 0.77	0.27 ± 0.10	0.73 ± 0.18	0.23 ± 0.03	6.19 ± 0.05
32	690 ± 4.99	33.5 ± 0.18	0.79 ± 0.01	65.0 ± 0.77	0.19 ± 0.08	0.35 ± 0.33	0.34 ± 0.01	1.42 ± 0.01
33	201 ± 1.16	22.2 ± 0.18	0.21 ± 0.01	65.0 ± 0.42	0.20 ± 0.03	0.28 ± 0.24	0.20 ± 0.01	1.23 ± 0.03
34	104 ± 1.50	17.7 ± 0.84	0.13 ± 0.03	63.8 ± 1.59	0.21 ± 0.05	0.37 ± 0.15	0.12 ± 0.03	1.69 ± 0.03
35	703 ± 10.88	90.2 ± 0.34	0.70 ± 0.01	201 ± 0.81	0.22 ± 0.03	0.15 ± 0.01	0.76 ± 0.01	1.53 ± 0.01
36	406 ± 52.35	18.2 ± 0.25	0.20 ± 0.01	53.5 ± 0.24	0.12 ± 0.03	0.26 ± 0.01	0.25 ± 0.01	7.05 ± 0.15
37	660 ± 11.92	39.8 ± 0.28	0.31 ± 0.01	79.0 ± 0.33	0.44 ± 0.06	0.39 ± 0.25	0.45 ± 0.01	14.94 ± 0.13
38	289 ± 2.44	53.6 ± 0.31	0.59 ± 0.01	87.0 ± 0.62	0.19 ± 0.06	0.40 ± 0.14	0.49 ± 0.01	4.21 ± 0.03
39	677 ± 7.69	40.7 ± 0.28	0.41 ± 0.01	70.5 ± 0.15	0.38 ± 0.10	0.31 ± 0.04	0.26 ± 0.01	2.49 ± 0.03
40	177 ± 8.45	46.4 ± 0.38	0.43 ± 0.01	141 ± 1.72	0.24 ± 0.08	0.44 ± 0.11	0.50 ± 0.01	4.68 ± 0.01
41	184 ± 9.44	60.7 ± 0.18	0.49 ± 0.02	143 ± 1.32	0.41 ± 0.10	0.20 ± 0.15	0.59 ± 0.01	3.83 ± 0.01
42	170 ± 1.00	18.6 ± 0.12	0.22 ± 0.03	64.3 ± 0.45	0.17 ± 0.03	0.42 ± 0.35	0.25 ± 0.01	5.83 ± 0.09
43	149 ± 37.94	25.9 ± 8.08	0.46 ± 0.03	62.0 ± 3.62	0.36 ± 0.06	0.21 ± 0.25	0.35 ± 0.01	4.49 ± 0.33
44	173 ± 1.86	30.0 ± 0.29	0.40 ± 0.01	90.1 ± 1.63	0.45 ± 0.05	0.60 ± 0.12	0.58 ± 0.01	2.20 ± 0.06
45	560 ± 4.83	43.1 ± 0.42	0.37 ± 0.03	74.0 ± 0.92	0.42 ± 0.03	0.41 ± 0.08	0.46 ± 0.01	4.89 ± 0.03

Çizelge 4.4. Eser element analiz sonuçlarının istatistiksel değerleri

Örnekler	Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn
*Ortalama	4.43	4.99	0.15	219	0.033	0.031	0.203	1.249	15.1	447	49.1	0.56	95.9	0.345	0.389	0.708	4.71
*Ortanca	3.89	4.63	0.12	195	0.030	0.028	0.192	0.875	11.2	406	41.3	0.44	82.9	0.323	0.309	0.556	2.23
*Stdsapma	1.77	2.39	0.13	115.7	0.018	0.022	0.083	1.384	14.3	224.4	28.6	0.79	43.8	0.132	0.391	0.523	6.21
Min	2.54	1.07	0.05	56.7	0.008	0.012	0.098	0.578	7.4	104.4	13.6	0.13	52.4	0.127	0.057	0.123	1.02
Max	11.57	15.5	0.68	531.9	0.118	0.118	0.544	9.524	92.4	895.5	132.4	5.61	289.2	0.689	2.015	2.461	30.7
LOD	0.024	0.009	4 10 ⁻⁴	0.127	0.002	0.002	0.004	0.012	0.009	0.129	0.137	0.003	0.235	0.003	0.011	3 10 ⁻⁴	2 10 ⁻³
LOQ	0.071	0.027	0.001	0.381	0.006	0.006	0.012	0.036	0.027	0.387	0.411	0.009	0.705	0.009	0.033	0.001	6 10 ⁻³

* Numunelerin 3 ölçümüne ait verileri

4.3. Bal Örneklerinin Kemometrik Analiz Sonuçları

4.3.1. Temel Bileşen Analizi (PCA)

Hatay'ın farklı bölgelerinden toplanan 45 bal örneğinin eser element ve ağır metal düzeylerine ait verilere Excel programı kullanılarak temel bileşen analizi uygulanmıştır. Böylece bal örneklerini karakterize eden scores ve bal örneklerindeki elementleri karakterize eden loadings değerleri elde edilmiştir. Ayrıca bal örnekleri arasındaki grupları karakterize eden eigen değerler hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Eigen değerler ve her bir temel bileşenin yüzde varyans değerleri Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Bal örneklerinin eigen değerleri ve her bir temel bileşenin yüzde varyans değerleri

Temel Bileşen Sayısı	Eigen Değer	Varyans (%)	Toplam Varyans (%)
1	176.891	23.649	23.649
2	127.672	17.068	40.717
3	81.348	10.875	51.592
4	67.946	9.084	60.676
5	57.609	7.702	68.378
6	54.657	7.307	75.685
7	41.995	5.614	81.299
8	30.063	4.019	85.318
9	28.551	3.817	89.135
10	19.721	2.636	91.772
11	17.856	2.387	94.159
12	11.684	1.562	95.721
13	10.328	1.381	97.102
14	8.093	1.082	98.184
15	6.277	0.839	99.023
16	5.309	0.710	99.733
17	2.000	0.267	100

Çizelge 4.5. incelendiğinde ilk altı temel bileşenin toplam varyansın % 75.69' unu açıkladığı görülmektedir. İlk temel bileşenin değeri % 23.649 ve diğer temel bileşenler sırasıyla % 17.068, % 10.875, % 9.084, % 7.702, % 7.307 şeklindedir. Çizelge 4.6' da

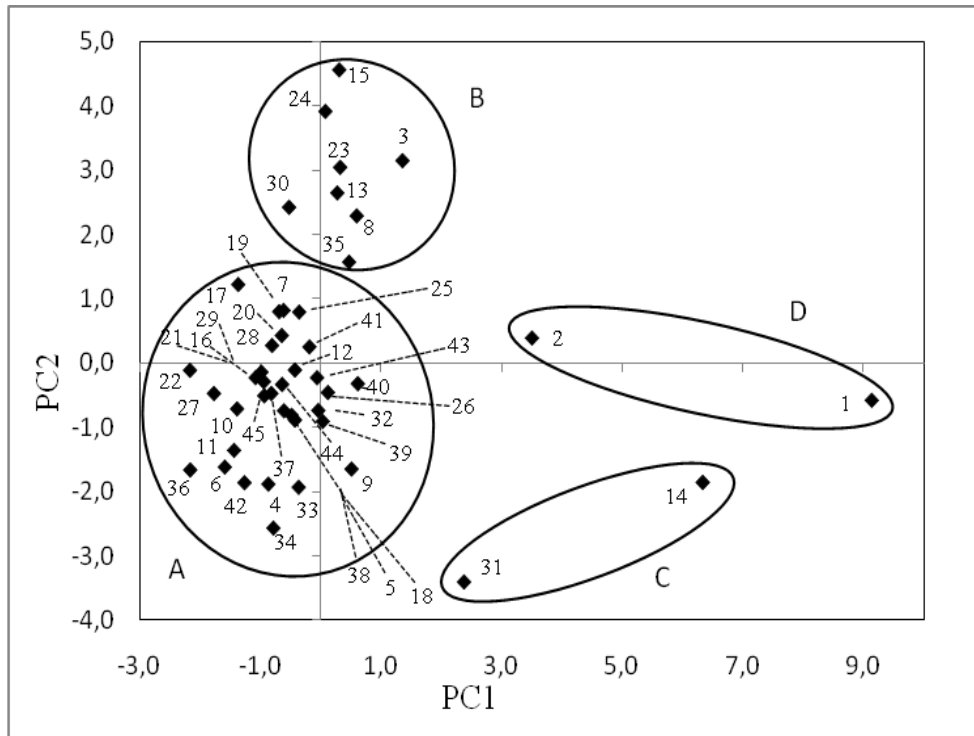
toplam verinin % 75.69 'unu açıklayan ilk altı temel bileşenin loading değerleri görülmektedir. Çizelge incelendiğinde veriler içerisinde en önemli temel bileşen olan ilk temel bileşende (PC1) Al, B, Cd ve Co elementleri öne çıkmaktadır. PC2 için önemli değişkenler Ba, Mg ve Sr, PC3 için ise Cr ve Fe elementleridir. PC4, PC5 ve PC6 için önemli değişkenler sırasıyla Ca, Mn; Ni, Zn; Ca ve Ni şeklindedir. Çizelgeden görüldüğü gibi ilk üç temel bileşen elementlerin çoğunluğunu karakterize etmektedir. Bu nedenle örneklerin karakterize edilmesinde ilk üç temel bileşen kullanılabilir.

Çizelge 4.6. Altı temel bileşen için değişkenlerin loading değerleri

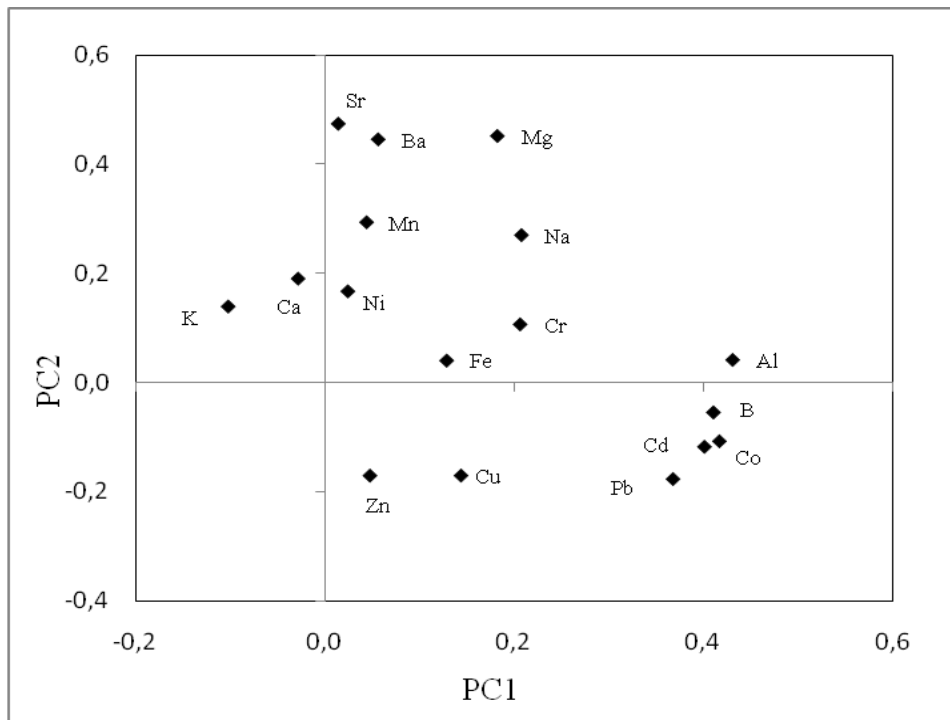
Değişken	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Al	0.431	0.042	0.051	0.109	0.081	0.085
B	0.411	-0.055	-0.129	0.133	0.017	-0.107
Ba	0.056	0.445	0.188	0.260	0.173	0.086
Ca	-0.029	0.190	-0.083	-0.461	-0.154	0.529
Cd	0.401	-0.117	0.211	-0.114	0.029	0.047
Co	0.417	-0.107	0.023	-0.094	0.159	0.109
Cr	0.206	0.106	-0.434	0.244	-0.280	0.160
Cu	0.144	-0.170	0.276	-0.025	0.098	0.041
Fe	0.128	0.040	-0.526	0.249	-0.126	0.320
K	-0.103	0.139	0.377	0.339	-0.273	0.214
Mg	0.182	0.451	0.035	-0.308	-0.046	-0.114
Mn	0.044	0.293	0.205	0.404	0.376	0.190
Na	0.208	0.270	-0.069	-0.303	0.062	-0.279
Ni	0.024	0.167	0.061	0.211	-0.562	-0.473
Pb	0.368	-0.176	0.162	0.040	-0.236	-0.112
Sr	0.014	0.474	0.072	-0.166	-0.146	0.023
Zn	0.047	-0.170	0.357	-0.096	-0.441	0.376

PC1 ile PC2 ve PC1 ile PC3 verileri arasında çizilen scores ve loading noktaları Şekil 4.13.' te verilmiştir.

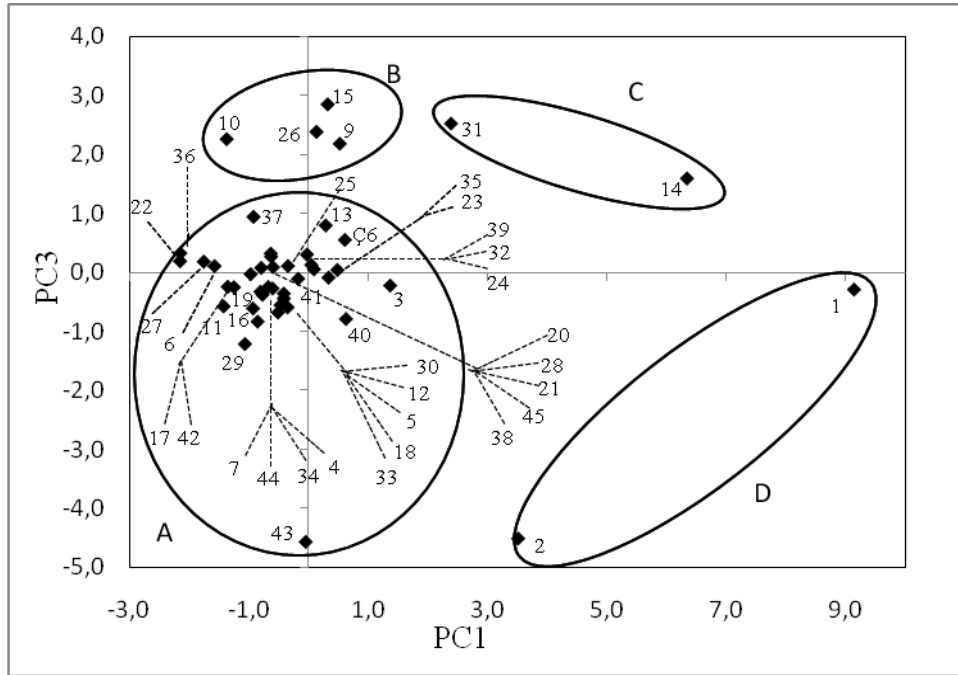
(a)



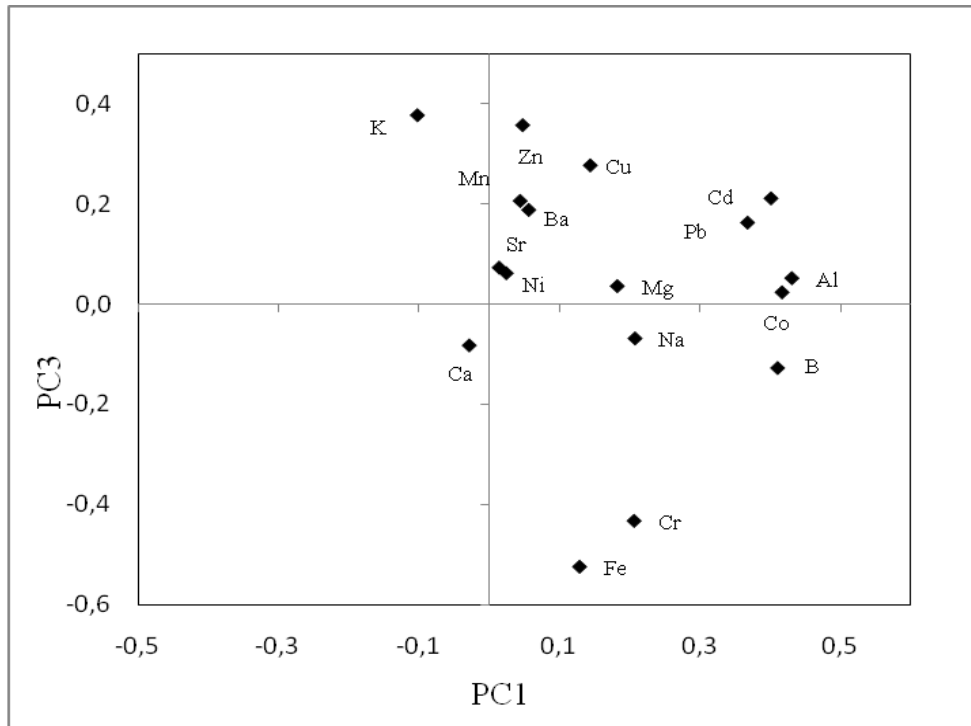
(b)



(c)



(d)



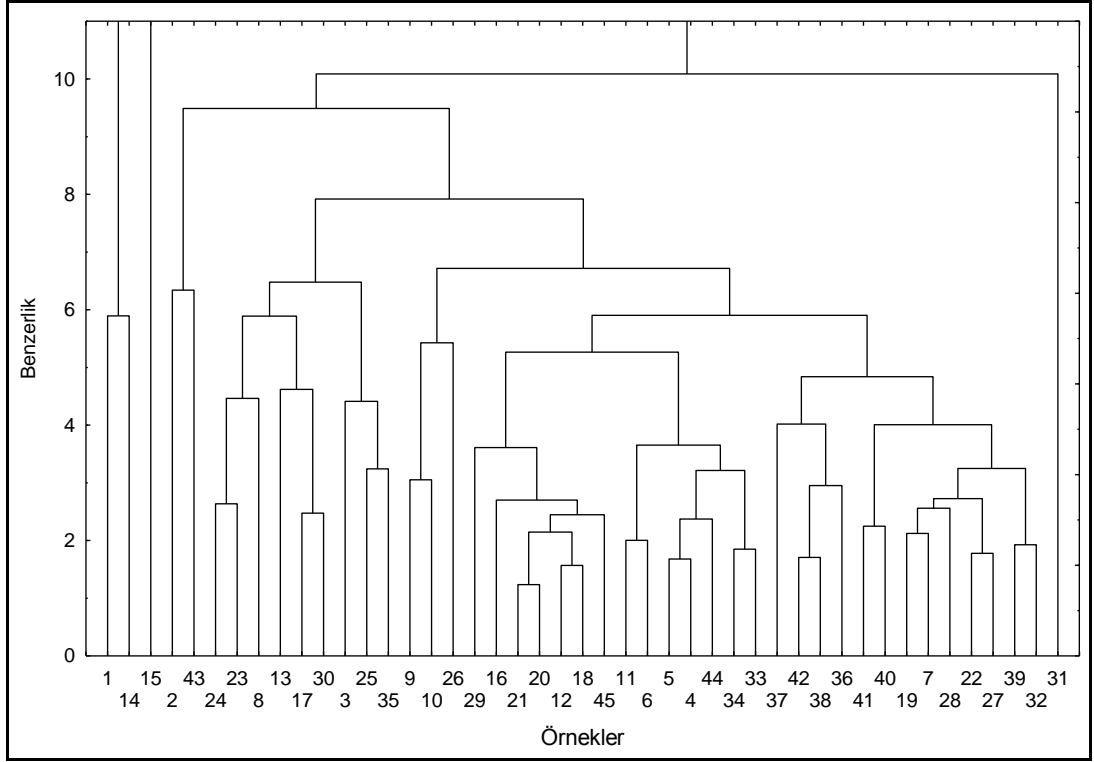
Şekil 4.13. Temel bileşen analizi sonuçları (a) 1. ve 2. Temel bileşenlerin scores değerleri (b) 1. ve 2. Temel bileşenlerin loadings değerleri (c) 1. ve 3. Temel bileşenlerin scores değerleri (d) 1. ve 3. Temel bileşenlerin loadings değerleri

Şekil 4.13 (a) ve (c) incelendiğinde bal örneklerinin A,B,C ve D olarak adlandırılan dört farklı grup oluşturduğu görülmektedir. Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında A grubu örneklerinin Antakya ile Antakya'ya yakın bölgelerde üretilen balları içerdiği görülmektedir. Reyhanlı, Kumlu ve Kırıkhan balları B grubunu oluşturmaktadır. C grubu bal örnekleri İskenderun ve Payas bölgesinden meydana gelmiştir. D grubunun bal örnekleri ise Samandağ bölgesinden alınan balları içermektedir. Şekil 4.13.'den görüldüğü gibi A grubunun bir yarısı PC1 ve PC2' nin negatif değerleri diğer yarısı ise PC1 ve PC2' nin pozitif değerleri tarafından karakterize edilmektedir. B gurubu içinde benzer durum söz konusudur. Şekil 4.13. (b) ve (d) A,B,C ve D gruplarını hangi elementlerin karakterize ettiğini göstermektedir. Buna göre A grubu ballarını Sr, Ba, Mg, Mn, Ni, Fe, Cr, Na, K ve Ca elementleri; B grubu ballarını Sr, Ba, K, Ni ve Mn elementleri; C ve D grubu ballarını ise B, Cd, Co, Pb, Cu ve Zn elementleri karakterize etmektedir.

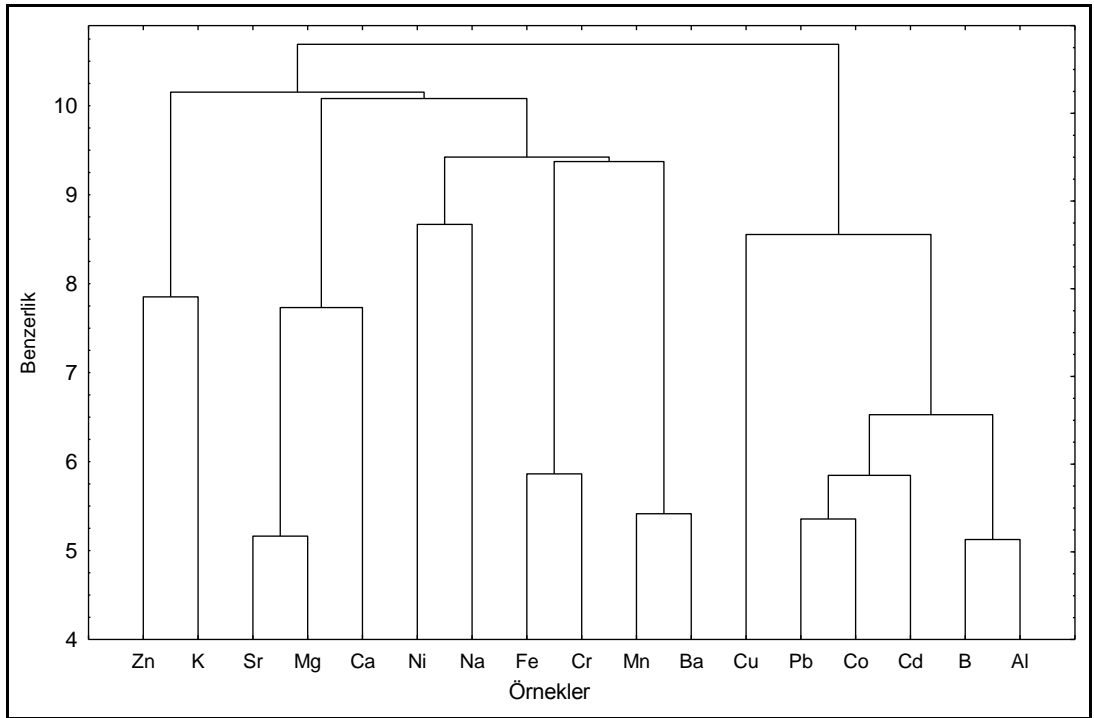
4.3.2. Öbekleme Analizi (CA)

Bal örneklerinin ICP-OES metodu kullanılarak analiz edilmesiyle elde edilen eser element ve ağır metal düzeylerine ait verilere hiyerarşik toplam ilişkilendirme öbekleme analiz yöntemi uygulanmıştır. Öbekleme analizi farklı bölgelerden alınarak analiz edilen bal örneklerinin kimyasal bileşimine göre benzerliklerini ortaya koymakta kullanılmıştır. Elde edilen öbekleme analiz sonuçlarının temel bileşen analiz sonuçları ile örtüştüğü belirlenmiştir. Şekil 4.14. (a) incelendiğinde % 70 benzerlik seviyesinde bal örneklerinin dört ana gruba ayrıldığı görülebilir. Sağdan sola doğru sırasıyla ilk grup turunç-pamuk ballarından, ikinci grup temel olarak püren ballarından, üçüncü grup çam-turunç ballarından ve son grup ise çam-maydanoz ballarından oluşmuştur. Bu gruplar bal örneklerinin element içeriğine bağlı olarak incelendiğinde Şekil 4.14. (b)' de görüldüğü gibi ilk grup Al, B, Cd, Co, Pb ve Cu; ikinci grup Ba, Mn, Cr, Fe, Na ve Ni; üçüncü grup Sr ve Mg; son grup ise K ve Zn elementlerinden meydana gelmiştir. Sonuçlardan değişkenler (element içerikleri) ile öbeklenmiş bal örnekleri arasında korelasyon olduğu görülmektedir.

a)



(b)



Şekil 4.14. Bal örneklerinde öbikleme analizi sonucunda oluşan dendogramlar (a) Bal numuneleri (b) Elementler

4.3.3. Korelasyon Analizi

Bal örneklerinin ICP-OES metodu kullanılarak analiz edilmesiyle elde edilen eser element ve ağır metal düzeylerine ait verilere korelasyon analizi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre korelasyon katsayısı 0,5' ten büyük elementler arasında korelasyon bulunmaktadır. Çizelge 4.7. incelendiğinde Co, Pb, B, Al ve Cd ile Na, Mg, Mn ve Ba elementleri arasında iyi korelasyon olduğu görülmektedir. 1. ve 2. temel bileşenlerin loadings değerlerini içeren Şekil 4.13. (b) incelendiğinde şekildeki elementlerin konumları ile aralarında korelasyon gözlenen elementlerin örtüştüğü görülmektedir.

Çizelge 4.7. Bal örneklerinin element içeriklerine ait korelasyon katsayıları

	Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn
Al	1																
B	0,702	1															
Ba	0,194	-0,040	1														
Ca	-0,074	-0,210	0,050	1													
Cd	0,672	0,605	-0,011	-0,093	1												
Co	0,650	0,610	0,002	0,015	0,655	1											
Cr	0,309	0,322	0,093	0,069	0,151	0,238	1										
Cu	0,249	0,169	-0,042	-0,055	0,335	0,193	-0,155	1									
Fe	0,238	0,380	0,019	0,111	-0,078	0,106	0,609	-0,083	1								
K	-0,015	-0,158	0,240	-0,055	-0,125	-0,299	-0,068	-0,064	-0,171	1							
Mg	0,294	0,159	0,442	0,321	0,204	0,178	0,155	-0,084	-0,021	0,030	1						
Mn	0,181	0,025	0,667	-0,047	-0,030	0,095	0,002	-0,030	0,020	0,296	0,164	1					
Na	0,287	0,304	0,187	0,110	0,217	0,292	0,082	-0,129	0,041	-0,158	0,663	0,090	1				
Ni	-0,029	0,077	0,190	-0,155	-0,123	-0,183	0,163	-0,045	-0,009	0,155	0,186	0,000	0,146	1			
Pb	0,560	0,516	-0,102	-0,148	0,612	0,674	0,240	0,323	-0,037	-0,107	0,057	-0,097	0,043	0,228	1		
Sr	0,084	-0,061	0,538	0,365	-0,056	-0,191	0,103	-0,085	-0,045	0,137	0,697	0,182	0,215	0,236	-0,150	1	
Zn	0,023	-0,050	-0,144	0,149	0,300	0,156	-0,166	0,118	-0,080	0,299	-0,164	-0,128	-0,093	0,041	0,256	-0,138	1

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada öncelikle balların sahip oldukları farklı bileşim değerlerini ortaya çıkararak, bu değerleri bazı istatistiksel analizlere uygulamak suretiyle özde farklı olan farklı orijin ve lokasyon ballarının birbirinden ayrılması sağlanmıştır.

Çalışma kapsamında Hatay'ın 9 farklı ilçesinden 10 farklı orijine sahip 45 bal örneğinde 17 elementin içeriği (Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr ve Zn) indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile belirlenmiştir. Ca, K, Mg ve Na 'un bal örneklerinde en çok bulunan elementler olduğu gözlenmiştir. Ca, K, Mg ve Na elementlerinin miktarları sırasıyla; 219.375; 446.930; 49.064 ve 95.910 mg kg⁻¹ bulunmuştur. Al, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr ve Zn elementlerinin miktarı ise sırasıyla, 4.434; 4.992; 0.153; 0.033; 0.031; 0.203; 1.249; 15.071; 0.563; 0.345; 0.389; 0.708 ve 4.709 mg kg⁻¹ bulunmuştur.

En düşük Fe derişimi (7.40 mg kg⁻¹) sanayileşmenin olmadığı Arsuz bölgesinden alınan ballarda, en yüksek Fe derişimi (59.90 mg kg⁻¹) sanayinin yoğun olduğu Dörtüol bölgesinden alınan ballarda ölçülmüştür. Bölgedeki beş büyük Demirçelik fabrikasının toplam yıllık üretiminin yaklaşık 6 milyon ton olduğu bilinmektedir. Bal örneklerinde bulunan Fe elementi sonuçlarının bölgeyi karakterize ettiği belirlenmiştir.

K (447 mg kg⁻¹) , Ca (219 mg kg⁻¹), Mg (49 mg kg⁻¹) ve Na (96 mg kg⁻¹) elementlerinin balda bulunan major elementler olduğu tespit edilmiştir.

Cu (0.58 mg kg⁻¹), Pb (0.11 mg kg⁻¹), Co (0.01 mg kg⁻¹) ve Cr (0.10 mg kg⁻¹) elementlerinin konsantrasyonları ağır sanayiden uzak olan Samandağ, Reyhanlı ve Antakya'dan toplanan örneklerde düşük miktarda tespit edilirken; en fazla Cu (9.52 mgkg⁻¹) , Pb (2,02 mg kg⁻¹) Co (0.12 mg kg⁻¹) ve Cr (0.54 mgkg⁻¹) içerikleri sanayinin fazla olduğu Payas ve Dörtüol bölgesinden toplanan bal örneklerinde bulunduğu saptanmıştır. Payas bölgesinden toplanan bal örneklerinin Cd ve Pb (>0.04 mg kg⁻¹) içeriğine göre Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine ve Avrupa Birliği standartlarına uygun olmadığı tespit edilmiştir.

Hatay'daki ağır sanayinin Payas ve Dörtüol bölgesinde yoğunlaştığı dikkate alındığında bu bölgelerden toplanan bal örneklerindeki ağır metal düzeylerinin diğer bölgelere oranla daha fazla olması kaçınılmaz bir sonuçtur.

Bal örneklerinin içerdiği eser element miktarları ile farklı orijinlere sahip olan ballar arasında bir ilişki olduğu temel bileşen analizi, öbekleme analizi ve korelasyon analizi gibi kemometrik yöntemlerle belirlenmiştir. Kemometrik metotlardan temel bileşen analizi (PCA), öbekleme analizi (CA) ve korelasyon analiz teknikleri ile bal örnekleri eser element ve ağır metal içeriklerine göre karakterize edilmiştir.

Temel bileşen analizinden bal örneklerini karakterize eden scores ve bal örneklerindeki elementleri karakterize eden loadings değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca bal örnekleri arasındaki grupları karakterize eden eigen değerler belirlenerek grafiğe geçirilmiştir. İlk altı temel bileşenin toplam varyansın % 75.69' unu açıkladığı görülmüştür. İlk üç temel bileşenin elementlerin çoğunluğunu karakterize ettiği belirlenmiştir. Bal örneklerinin A,B,C ve D olmak üzere dört farklı grup oluşturduğu bulunmuştur. A grubu ballarını Sr, Ba, Mg, Mn, Ni, Fe, Cr, Na, K ve Ca elementleri; B grubu ballarını Sr, Ba, K, Ni ve Mn elementleri; C ve D grubu ballarını ise B, Cd, Co, Pb, Cu ve Zn elementlerinin karakterize ettiği belirlenmiştir.

Farklı bölgelerden alınan bal örneklerinin kimyasal bileşimine göre benzerliklerini ortaya koymak için öbekleme analizi kullanılmıştır. Elde edilen öbekleme analiz sonuçlarının temel bileşen analiz sonuçları ile örtüştüğü belirlenmiştir. % 70 benzerlik seviyesinde bal örneklerinin dört ana gruba ayrıldığı görülmüştür.

Korelasyon analizi sonuçlarına göre Co, Pb, B, Al ve Cd ile Na, Mg, Mn ve Ba elementleri arasındaki korelasyonun yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuçların 1. ve 2. temel bileşenlerin loadings değerlerini içeren şekildeki elementlerin konumları ile örtüştüğü belirlenmiştir.

Bu çalışmada temel bileşen analizi, öbekleme analizi ve korelasyon analizinin farklı orijinlere sahip balların içerdiği oldukları mineral içeriklerine göre ayrılmasında yararlı metotlar olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda bu kemometrik analizler ile farklı bal orijinleri ile element dağılımları arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Temel Bileşen Analizi sayesinde eser element içeriğinin değerlendirilmesi ile bazı lokasyon ballarının birbirinden ayrıştırılabileceği bu çalışmada görülmektedir. Aynı şekilde balların orijinlerine göre de aynı analiz yöntemi ile birbirlerinden tamamen veya kısmen ayrıştırılabileceği görülmüştür.

Toplanan bal örneklerinin biyokimyasal analizleri üç tekerrürlü olarak (kül, nem pH, asitlik, diyastaz sayısı, HMF, elektriksel iletkenlik, viskozite, suda çözünmeyen katı, protein, glikoz ve fruktoz tayinleri) yapılmıştır. Yapılan biyokimyasal analizler sonucunda tüm bölgelerden toplanan bal örneklerinde ortalama kül, nem, pH, asitlik, diyastaz sayısı, hidroksimetilfurfural, elektriksel iletkenlik, protein, fruktoz, glikoz, viskozite ve suda çözünmeyen katı madde değerleri sırasıyla, % 0.228, % 17.14, 3.81, 24.32 meq kg⁻¹, 11.58, 5.72 mg kg⁻¹, 0.56 mS cm⁻¹, % 0.39, % 35, % 28.6, 10445.92 mPa.s ve % 0.04 olarak bulunmuştur.

Bal örneklerinde HMF (hidroksimetilfurfural) oranları yüksek, diyastaz sayıları ise düşük bulunmuştur. Ancak bu değerler Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, Avrupa Birliği ve Kodeks standartlarının belirlediği limitler arasında bulunmuştur. Ayrıca çalışmada, arıcıların ürettiği balları ısıtma işlemine tabi tutmadıkları; doğal haliyle tüketime sundukları belirlenmiştir.

Protein miktarı en çok çam ballarında bulunurken, en az çiçek ballarında mevcut olduğu görülmüştür. Kül miktarı fazla olan püren ballarında, diğer ballara göre suda çözünmeyen katı madde miktarı fazla bulunmuştur.

Püren, turunç ve karakovan ballarının elektriksel iletkenliği yüksek iken; pamuk ballarında bu iletkenlik genellikle düşük bulunmuştur. Püren, turunç ve karakovan balları iletkenlik açısından kendi aralarında değerlendirildiğinde, en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan püren ballarının bu ballardan ve diğer ballardan ayırt edilebileceği görülmektedir. Bal örneklerinin elektriksel iletkenliğinin, kül ve mineral miktarı ile orantılı olarak arttığı görülmüştür. Elektriksel iletkenliği yüksek olan balların mineral açısından da zengin oldukları sonucuna rastlanmıştır.

Çam ve turunç ballarının viskozitesi yüksek iken, maydonoz ve çiçek ballarının viskozitesinin düşük olduğu bulunmuştur. Viskozitenin, bal içerisindeki şeker miktarı ile doğru; nem miktarı ile ters orantılı olduğu saptanmıştır. Farklı bal gruplarının nem içerikleri arasında önemsiz farklılıklar bulunmuştur. Bu parametre, bitkisel kaynaktan ziyade daha çok iklim koşulları, üretim yılı, üretim mevsimi ve olgunluk derecesi ile ilişkili bir parametredir. Bununla birlikte, hemen hemen bütün bal numuneleri doğal balların nem içeriklerinin sınırı içerisinde (< % 20) bulunmuştur. Nem miktarı düşük, toplam şeker yüzdesi fazla olan turunç balının; viskozitesi yüksek bulunmuştur. Ayrıca

nem miktarının fazla, toplam şeker yüzdesinin az olduğu maydonoz balının viskozitesinin düşük olduğu belirlenmiştir.

Farklı bal çeşitlerinin diyastaz aktivitelerinde önemli farklılıklar olmadığı saptanmıştır. Ancak, aynı bal çeşidinde yüksek farklılıklar bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, diyastaz aktivitesinin farklı bal çeşitlerinin ayırt edilmesinde kullanımı mümkün olmamıştır. Çünkü diyastaz aktivitesinin bitkisel kaynağı ile ilişkili olmasından çok; balın tazeliği, depolama koşulları veya işletme sıcaklığı ile ilişkili bir parametre olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan bazı ballar, doğal ballar için öngörülen sınırın altında diyastaz aktivitesi göstermiştir.

Çalışma sonunda, bal örneklerinin biyokimyasal özellikler yönünden, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, Avrupa Birliği Standardı ve Kodeks Standartlarına uygun olduğu, ağır metal analizleri sonucunda ise sanayinin yoğun olduğu, özellikle Payas bölgesinden alınan bal örneklerinin ağır metal içeriğinin yüksek olmasına rağmen güvenilir ve tüketime uygun olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak Hatay ve çevresinde üretilmekte olan bal örneklerinin ağır metalden tamamen yoksun olmadığı ancak bazı elementler için oranların kabul edilebilir sınırlar dahilinde olduğu belirlenmiştir.

Yerleşim bölgelerine yakın noktalara yerleştirilen kovanlardaki ballar, evsel, endüstriyel ve trafik kökenli kirleticilere maruz kalabilmektedir. Bu nedenle arıcılık faaliyetlerinin kirlenme tehdidi altında bulunan; yol kenarları, sanayi ve endüstri kuruluşları, şehir merkezleri, yoğun tarım alanları ve kirlenmiş su kenarları gibi alanlarda yapılmamasına özen gösterilmeli, ayrıca ağır metal içermeyen arıcılık ilaçları kullanılmalıdır.

Üreticilerden alınan bal örnekleri rutin bir şekilde analiz edilmeli, ağır metal ve kalıntı içeriği fazla olan, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine uygun olmayan bal örneklerinin ait olduğu üreticilere veya firmalara gerekli cezalar verilmeli, gerekirse satışı durdurulmalıdır.

Bal örnekleri hem üretilirken hem de satışa sunulurken yapılan ambalajlar ve saklama koşullarına dikkat edilmelidir. Özellikle paketleme metal tenekelerden çok cam malzemelerden yapılmalı, dolayısı ile Fe, Zn ve Cr gibi elementlerin ballara bulaşmaları bu sayede önlenmelidir.

Bugün dünyada yaklaşık 58 milyon koloniden 1 milyon 300 bin ton bal üretilmektedir. Türkiye koloni sayısı bakımından 4.2 milyon dolayında koloni ile

dünyada üçüncü, üretim bakımından 67 bin ton bal ile dördüncü sıradadır. Dört mevsimin iç içe yaşanabildiği ülkemiz, farklı iklim özellikleri ile tarımsal üretim çeşitliliği açısından dünyanın önemli ülkelerinden biridir. Fakat Türkiye’de ormanlar her geçen gün tükenmekte ve dolayısıyla arıcılık ve diğer faaliyetler üzerinde zararlı etkiler oluşmaktadır. Ülkemiz adeta bir arıcılık cennetidir ve bunu yok etmek yerine en iyi şekilde kullanmak yapabileceğimiz en iyi şey olacaktır.

KAYNAKLAR

- Al-Khalifa, A. S., Al Arify, I. A., 1999. Physicochemical characteristics and polen spectrum of some Saudi honeys, **Food Chemistry**, (67): 21-25.
- Anonim, 2005. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, **Bal Tebliği**, Tebliğ No 2005/49, Resmi Gazete 17,12,2005/26026.
- Anonymous, 2004. **Official Methods of Analysis of the AOAC**, Association of Official Analytical Chemist, Washington DC.
- Anonymous, 1995. **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 16th edn., ed, P, Cunniff, AOAC International, Arlington, Virginia, USA.
- Anonymous, 1989. **Codex Standarts For Sugars (Honey)**, FAO/WHO Food Standart Programme CAC/ 1989, 102.
- Anonymous, 2005. **Food and Agriculture Organisation**, FAO <http://www.fao.org>,
- Andrada, A., Valle, A., Aramayo, E., Lamberto, S., Cantamutto, M., 1998. Polen analysis of honeys from the Austral Mountains, Buenos Aires province, Argentina, OT: Analisis polinico de las mieles de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires, **Investigation Agraria, Production Protection Vegetables**, (13): 265-275, Argentina.
- Andrada, A. C. and Tellería, M.C., 2002. Botanical origin of honey from south of Calde'n district (Argentina), **Grana**, (41) : 58-62.
- Anklam, E., 1998. A Review of the Analytical Methods to Determine The Geographical and Botanical Origin of Honey, **Food Chemistry**, 63:(4), 549-562.
- Azeredo, L. C. Azeredo, M. A. A. de-Souza S, R., Dutra V. M. L., 2003. Protein contents and physicochemical properties in honey samples of Apis mellifera of different floral origins, **Food Chemistry** , (80) : 249-254.
- Bentabol Manzanares A., Hernandez Garcia Z., Rodriguez galdon B., Rodriguez E., Diaz Romero C., 2011. Differentiation of blossom and honeydew honeys using multivariate analysis on the physicochemical parameters and sugar composition, **Food Chemistry**, (126) : 664-672.
- Beyoğlu D., 2006. Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden temin edilen bal örneklerinde naftalin aranması ve miktar tayini, **Marmara Üniversitesi, Doktora Tezi**, İstanbul.
- Bogdanov, S., Zimmerli. B., Erard. M., 1986. Heavy Metals in Honey. **Mitteilungen aus Dem Gebiete Der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene**. (77) : 153-158.
- Bogdanov, S., Klichenmann, V., 1993. İsviçre'de Varroa zararlısına karşı kullanılan akarisitlerin petekdeki kalıntılarının belirlenmesi üzerine ilk araştırma sonuçları, Alpenlandische Bienenzeitung, 81(10) : 228-230, Çev, Sıralı, R, (1997): **Tek. Ari. Derg.**, (56) : 26-28.
- Bogdanov, S., Martin, P, and Lullmann, C., 1997. Harmonized methods of the European honey commission, **Apidologie**, 1-59.
- Bogdanov, S., 2002. **Harmonised Methods of the International Honey Commission** (Introduction and General Comments on the Methods) **Swiss Bee Research Centre**, FAM, Liebefeld, CH-3003 Bern, Switzerland.
- Brereton, R.G., 2003. **Chemometrics Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant**, John Wiley & Sons, Ltd, ISBNs: 0-471-48977-8.
- Brereton, R. G., 2007. **Applied Chemometrics for Scientists**, Wiley (45) 331-336.

- Caroli, S., Forte, G., Iamiceli A, L., Galoppi, B., 1999. Determination of Essential and Potentially Toxic Trace Elements in Honey by Inductive Coupled Plasma-Based Techniques, **Talanta**, (50): 327-336.
- Cavia, M. M., Fernandez-Muino, M, A., Gómez-Alonso, E., Montes-Perez, M.J., Huidobro, J. F., Sancho, M.T. 2002. Evolution of fructose and glucose in honey over one year: influence of induced granulation, **Food Chemistry**, (78): 157-161.
- Cebe, M., 1987. **Fizikokimya**, Cilt I, Uludağ Üniversitesi, 718, Bursa.
- Celechovska, O. and Vorlova, L., 2001. Groups of honey–physicochemical properties and heavy metals, **Acta vet, Brno**, (70): 91-95.
- Ceyhan, N., 2000. Muğla Ballarının Mikrobiyolojik Özellikleri, **Muğla Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi**, Muğla.
- Chatfield, C., Collins, A., 1986. Introduction to Multivariate Analysis, **Chapman & Hall Pres**, 302-324, London.
- Chudzinska M., Baralkiewicz D, 2010. Estimation of Honey Authenticity by Multielements Characteristics Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) Combined with Chemometrics, **Food and Chemical Toxicology**, (48):284-290.
- Cirilli, G., Papgheodghiu, A. and Savigni, G., 1973. Chemical and Nutritional Characteristics of honey, **Industrie Alimentari**, 12 (4):74-76.
- Crane, E., 1975. **Honey: A Comprehensive Survey**, Morrison and Gibb Ltd., Myfair/ London, 608-672.
- Dag, A., Afik, O., Yeselson, Y., Schaffer, A. and Shafir, S., 2005. Physical, chemical and palynological characterisation of avacado (*Persea americana* Mill.) honey in Israel, **International Journal of Food Science and Technology**, (41): 387-394.
- Demirezen, D. ve Aksoy, A., 2005. Plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak bal örneklerinde ağır metal tayini, **G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi**, 18 (4): 569-575.
- Demir, C., 1997. Dedetection of Metabolites by GC-MS and Analysis of Mixtures by Chemometrics, **Doktora Tezi**, Bristol, 236-236.
- Devillers, J., Morlot, M., Pham-Delégue, M. H. ,Doré, J. C. 2004. Classification of, monofloral honeys based on their quality control data, **Food Chemistry**, (86): 305-312.
- Doğaroğlu, M., 1999. **Modern Arıcılık Teknikleri**, Anadolu Matbaa, İstanbul, 296.
- Duman, F., Aksoy, A., Aydın, Z., Temizgul, R., 2011. Effects of Exogenous Glycinebetaine and Trehalose on Cadmium Accumulation and Biological Responses of an Aquatic Plant (*Lemna gibba* L.), **Water Air Soil Pollut.**, (217): 545-556.
- Dumronglert, E., 1983. A Follow-up Study of Chronic Wound Healing Dressing with Pure Natural Honey, **J. Nat. Res. Council**, 15(2): 39-66.
- Eniştogil, N., 1977. Bal, Bal Hileleri, Taklit, Tağşiş ve Mevzuat, Batı Anadolu **1. Arıcılık Semineri** 26-27 Aralık, 40-49, İzmir.
- Erbilir, F., Erdoğan, Ö., 2005. Determination of heavy metals in honey in Kahramanmaraş, Turkey, **Environmental Monitoring and Assessment**, (109):181-187.
- Fallico, B., Zappala, M., Arena E., Verzea, A., 2004, Effect of conditioning on HMF content in unifloral honeys, **Food Chemistry**, (85): 305-313.

- Felsner M. L., Cano C, B, Bruns R, E., Watanabe H, M., Almedia Muradian L, B, Matos J,R., 2004. Characterization of monofloral honeys by ash contents through a hierarchical design, **Food Composition and Analysis**, (17): 737-747.
- Ferrer, S. B., Rodriguez, G.O., Martinez, J., Moran, M., 2004. Mineral content of the honey produced in Zulia state, Venezuela, **Alan**, (3): 54-58.
- Fernandez, M. A., Sancho, M.T., Simal-Gandara, J., Creus Vidal, J.M., Huidobro, J.F, and Simal Lozano, J., 1997. Acaricide residues in honeys from Galicia (N,W, Spain), **J, Food Prot.** (1): 78-80.
- Fernández Torres, R., Pérez Bernal, J.L., Bello López, M. Á., Callejón Mochón, M., Jiménez Sánchez, J.C., Guiraúm Pérez, A., 2005, Mineral content and botanical origin of Spanish honeys, **Talanta**. (65): 686 – 691.
- Genç, F., 1994, **Arıcılığın Temel Esasları**, Atatürk Üniv, Ziraat Fak, Ofset Tesisleri, Yay, No: 166, Erzurum.
- Genç, F.ve Dodoloğlu, A., 2003. **Arıcılığın temel esasları**, Atatürk Üni. Ziraat Fak, Ofset Tesisleri, Yay, No: 931, Erzurum.
- Gidamis, A. B., Chove, B. E., Shayo, N. B., Nnko, S. A., Bangu, N.T., 2004. Quality evaluation of honey harvested from selected areas in Tanzania with special emphasis on hydroxymethyl furfural(HMF) levels, **Plant Foods Hum Nutr.**, 59(3) : 129-32.
- Gonzalez Miret, M. L., Terrab, A., Hernanz, D., Fernandez Recamales, M. A. and Heredia, FJ., 2005. Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin, **J Agric Food Chem.**, 6:53(7):2574-2580.
- Gül, A., 2008. Türkiye’de üretilen bazı balların yapısal özelliklerinin gıda güvenliği bakımından araştırılması, **Mustafa Kemal Üniversitesi Doktora Tezi**, Hatay.
- Günbey-Şerifoğlu 1993. A., Ege Bölgesi Ballarının Bazı Ağır Metal Birikimlerinin Saptanması, **Ege Üniversitesi Doktora Tezi**, Bornova-İzmir.
- Haffeejee, I. E., Moosa A., 1985. Honey in the Treatment of Infantile Gastroenteritis, **BMJ**, (290): 86-97.
- Haroun, M. I., 2006. Türkiye’de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarının fenolik asit ve flavonoid profilinin belirlenmesi, **Ankara Üniversitesi Doktora Tezi**, Ankara.
- Hernandez, O. M., Fraga, J.M.G., Jime’nez, A,I., Jime’nez, F. and Arias, J.J., 2005. Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry, **Food Chemistry**. 5 (93), (3): 449- 458.
- Kahraman T., Buyunal K.S., Vural A., Altunatmaz S.S., 2010. Physico-chemical properties in honey from different regions of Turkey, **Food Chemistry**. (21): 41-44.
- Karabournioti, S. and Zervalaki, P., 2001. The effect of heating on honey HMF and Invertase. **Apiacta** 36 (4): 177–181.
- Karkacier, M., Gürel, F. ve Özdemir, F., 2000. Farklı balların HPLC yöntemi ile belirlenen şeker içerikleri kullanılarak tanımlaması, **Gıda**. 25(1) : 69-73.
- Kemancı I., 1999. Marmaris Yöresi Ballarının Polen Analizi, **Ege Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi**, İzmir.

- Keskin, H.,1982. **Besin Kimyası**, Günay matbaacılık Tic, ltd, Őti, İstanbul, (2): 448-450,
- Kleinschmidt, G.,1997. **Bulk Honey Containers**, RIRDC Project Reports,10 p.
- Krell, R., 1996. Value-Added Products From Beekeeping. FAO Agricultural Services Bulletin No. 124, Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome.
- Kumova, U., 1986. Ballarda Kalite Kontrolü, **Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi**, 1 (3): 12-26, Adana.
- Lazaridou A., Biliaderis, C.G., Bacantritsos N., Sabatini A.G., 2004. Composition thermal and rheological behaviour of selected Grek honeys, **J. Food Engineering**, (64): 9-21.
- Leblebici, Z., 2006. Kayseri yöresinde bulunan bazı bal örneklerinde ağır metal kirliliğinin belirlenmesi, **Erciyes Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi**, Kayseri.
- Lundstedt, T., Seifert, L., Abramo, B., Thelin, A., Nystrom, J., Pettersen R., 1998. Experimental design and optimization, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, (42): 3-40.
- Lusby, P.E.A. Coombes, Wilkinson J.M., 2002. Honey: A potent agent for wound healing, **Wound Care**, (29): 295-300.
- Maurizio, A., 1975. A Microscopy of Honey, Ed. **Honey a Comprehensive Survey**, 3: 204-257, London.
- Molan, P. C., 1997. Honey as an Antimicrobial Agent. **International Conference on Bee Product: Properties, Applications and Apitherapy** 25-27 Israel
- Muller, R. A., and Tobin, G., 1980. **Nutrition and Food Processing**, Avi-American Edition, The Avi Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut, USA, 302.
- Nanda V., Singh B., Kukreja K.V., Bawa S.A., 2009. Characterisation of honey produced from different fruit plants of northern India, **Apidologie**, (44) : 2629-2636.
- Öder, E., 1988. Bal İçerisindeki Maddeler ve Bunların Balın Özelliklerine Etkileri, **Teknik Arıcılık**, 18: 16-17.
- 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, 245.
- Özcan, M., Arslan, D., Ceylan, D.A., 2006. Effect of inverted saccharose on some properties of honey. **Food Chemistry**, 99(1): 24-29.
- Persano Oddo L., Piazza M.G. and Pulcini P., 1999. Invertase activity in honey, **Apidologie**, (30): 57-65.
- Porrini, C., Sabatini, A.G., Girotti, S., Ghini, S., Medrzycki, P., Grillenzoni, F., Bortolotti, L., Gattavecchia, E, and Celli, G., 2003. Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination, **Apiacta**, (38): 63-70.
- Polat, G., 2007. Farklı lokasyon ve orijinlere sahip balların reolojik, fizikokimyasal karakteristikleri ve mineral içeriklerinin belirlenmesi, **Selçuk Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi**, Konya.
- Raminez Cervantes, M. A. Gonzales Novelo, S A. and Saur Duch, E., 2000. Effect of the temporary thermic treatment of honey on variation of the quality of the same during storage. **Apiacta**, 35(4): 162-170.
- 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.

- Quchemoukh S., Schweitzer P., Bey B. M., Kadji-Djoudad H., Loucilectie H., 2009. HPLC sugar profiles of algerian honeys, **Food Chemistry**, (121):561-568.
- Saracoglu S., Tuzen M., Soylak M., 2010. Evaluation of trace element contents of dried apricot samples from Turkey , **Journal of hazardous materials**, (167):647-652.
- Saxena S., Gautam S., Sharma A., 2010. Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys, **Food Chemistry**, (118): 391-397.
- Schimdt, L.S., Schimdt, J.O., 1997. Medical Overconcern, What are the Real Allergic and Healty Risks from Bee Products and Apitherapy, **International Coference on: Bee Products: Properties, Applications and Apitherapy**, 43-45.
- Serrano, S., Villarejo, M., Espejo, R., Jodral M., 2004. Chemical and physical parameters of Andalusian honey: Classification of *Citrus* and *Eucalyptus* honeys by discriminant analysis, **Food Chemistry** (87): 619-625.
- Silici, S. ve Tolon, B., 2002. Further chemical and palynological properties of some unifloral Turkish honeys. **The First German Bee Products and Apitherapy Congress**, Passau, March 23-27. 61p., Germany.
- Silici, S., 2004. Türkiye'nin farklı bölgelerine ait bal örneklerinin kimyasal ve palinolojik özellikleri. **Mellifera**, 4-7:12-18.
- Skoog, D., Holler, F. J., Nieman, A.T. 2001. **Analitik Kimya II**, Bilim Yayınları, 527, Ankara.
- Skoog, D., Leary, J., 1992. **Principles of Intrumental Analysis**, Sounders Collage Publishing, 917-919 United States of America.
- 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.
- Sorkun, K., Dogan, N., Gümüs, Y., Ergün, K., Bulakeri, N. ve Isık, N. 2002. Türkiye’de üretilen doğal ve yapay balların ayırt edilmesinde fiziksel, kimyasal ve mikroskobik analizleri, **Mellifera**, (24) : 13-21.
- Somerville, D.C., Nicol, H. I., 2002. Mineral contents of honey bee collected polen from southern New South Wales, **Australian Journal of Experimental Agriculture**, 42 (8): 1131-1136.
- Subrahmanyam, M., 2004. Topical application of honey in the treatment of Burns, **Br, J, Surg**, 78, 497-8.
- Şahinler, N., Şahinler S., A, Gül, 2001. Hatay yöresi ballarının bileşimi ve biyokimyasal analizi, **Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi** 6 (1-2): 93-
- Şahinler, N., 2007. The Effects of heating and storage on hydroxymethylfurfural and diastase activity of different Turkish honeys. **J. of Apic. Res.**, 46 (1):36-41.108.
- Taddia, M., Musiani, A, ve Schiavi, S., 2004. Determination of heavy metals in honey by zeeman electrothermal atomic absorbtion spectrometry, **Annalia di Chiminica**, (94):107-111.
- Takenaka, T., Echigo, T., 1974. Changes in enzyme activity during the storage of honey, **Bulletin of the Faculty of Agriculture**, Tamagawa University no (14):19-25.

- Temiz, İ., Şengonca, M., 1981. Türkiye’de İzmir Civarında Üretilen Balların İncelenmesi, **Ege Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi**, İzmir.
- Terrab, A., Diez, M. J. and Heredia, F. J., 2002. Characterization of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics, **Food Chemistry**, (79): 373-379.
- Terrab, A., Recamales, A.F., Hernanz, D., Heredia, F.G., 2004. Characterisation of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents, **Food Chemistry**, (88): 537-542.
- Tetik, İ., 1978. **Yerli, tabii süzme ballarımızın besleyici değeri ve gıda tüzüğü yönünden kimyasal bileşimleri üzerine araştırmalar**, Yargıçoğlu Matbaası, 346-35, Ankara.
- Thawley, A.R., 1969. The Components of Honey and Their Effects on its Properties, A Review, **Bee World**, 50 (2): 51-60.
- Tolon, B., 1999. Muğla ve Yöresi Çam Ballarının Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Bir Araştırma, **Ege Üniversitesi Doktora Tezi**, İzmir.
- Tosmur B., 2004. Muğla yöresi çam ballarındaki eser element içeriğinin iki farklı spektroskopik yöntem ile analizi, **Muğla Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi**, Muğla.
- Tong, S.C., Morse, R.A., Bache, C.A., Lisk, D.J., 1975. Elemental Analyses of Honey as an Indicator of Pollution, **Arch, Environment Health**, (30): 329-332.
- 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.
- White J.W., Subers M. H., Schepartz A. I., 1984. 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.
- Yıldız, A., Genç, Ö., 1993. **Enstrümental Analiz**. Hacettepe Üniversitesi Basımevi, 206-208, 418 s., Ankara.
- Yılmaz, H., Yavuz, Ö., 1999. Contents of Some Trace Metals in Honey From South-Eastern Anatolia, **Food Chemistry**, (65): 475-476.
- Yılmaz, H., 1994. Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinden Toplanan Bal Örneklerinin Kimyasal Bileşimi, **Atatürk Üniversitesi Doktora Tezi**, Erzurum.
- Yılmaz, H., Kufrevioğlu, I., 2000. Composition of honeys collected from eastern and south-eastern Anatolia and effect of storage on hydroxymethylfurfural contents and diastase activity, **Türk J, Agric For**, (25): 347-349.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük bir özveriyle bana destek olan bilgi, deneyimi ve yardım severliği ile bana yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yasin YÜCEL'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Aziz GÜL, Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN ve Yrd. Doç. Dr. Yener TEKELİ' ye teşekkürlerimi sunarım.

Deneyleerin yapılması sırasında MKÜ Fen Bilimleri Araştırma Merkezi imkânlarından faydalanmamı sağladığı için öncelikle Yrd. Doç. Dr. Mustafa Didin'e ve tüm çalışanlarına, ayrıca bal örneklerinin ICP-OES ile analizlerinde bana her türlü imkânı sağlayan Hatay Tarım İl Müdürlüğü İl Kontrol Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yanımda bulunan çok değerli dostlarım ve destekçilerim Abdo ÖZKAN ve Aysun SERTBAŞ' a, güvenini ve manevi yönden desteğini her zaman hissettiğim aileme ve Ali Erhan BOZBEYOĞLU 'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmamın gerçekleşmesinde sağladıkları maddi kaynaklarından dolayı MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna ve TUBİTAK komisyonuna (TBAG 209T143 nolu proje) teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

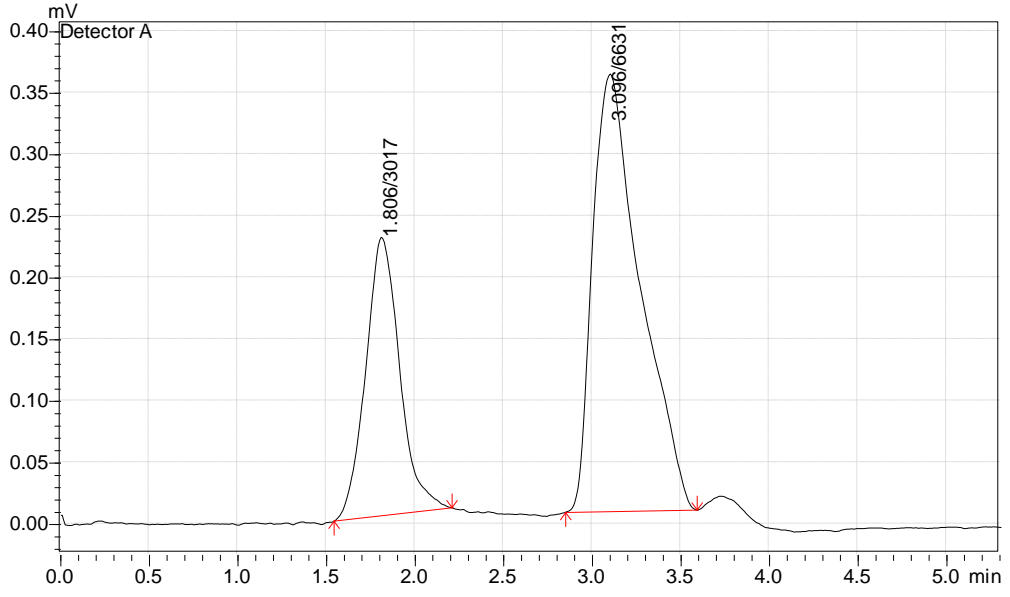
Pınar SULTANOĞLU, 1986 yılında Hatay'ın İskenderun ilçesinde doğdu. Lise öğrenimini aynı ilde, İstiklal Makzume Anadolu Lisesi'nde tamamladı, 2005 yılında öğrenimine başlamış olduğu Konya Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2009 yılında bitirdi. 2006 yılının Temmuz ayında ITS Caleb Brett/ Deniz Survey Gözetme ve Test servisleri Uluslar arası A. Ş.'de stajına başladı, 2007 yılının Temmuz ayında ise Tosyalı Holding bünyesindeki, Tosyalı Demir Çelik SAN. A.Ş. ve Tosçelik Granül Sanayi A.Ş.'de stajını tamamladı. 2009 yılında; Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bölümü Yüksek Lisans Programına yerleşti.

EKLER

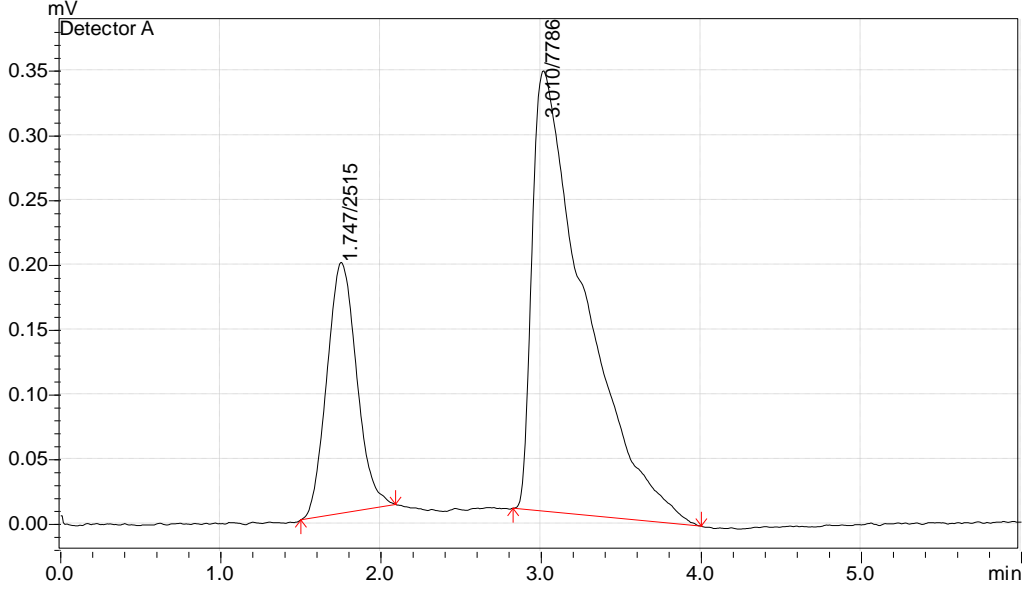
EK 1 Bal örneklerinin şeker kromatogramları

EK 2 Eser element analizindeki standartların kalibrasyon grafikleri

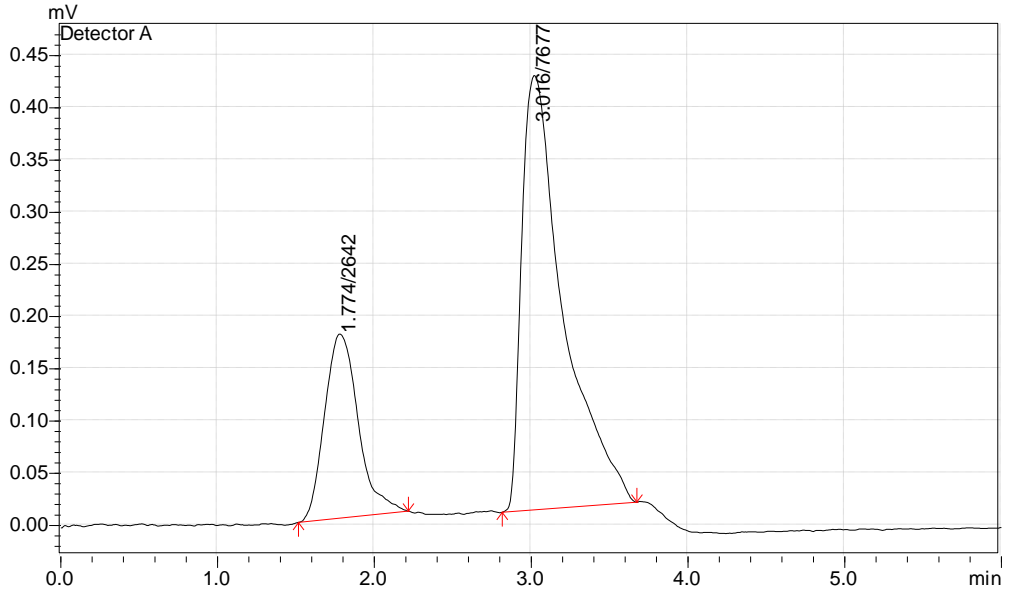
EK 3 Temel bileşen analizindeki eigen değerleri ve varyanslar

EK 1 Bal örneklerinin şeker kromatogramları

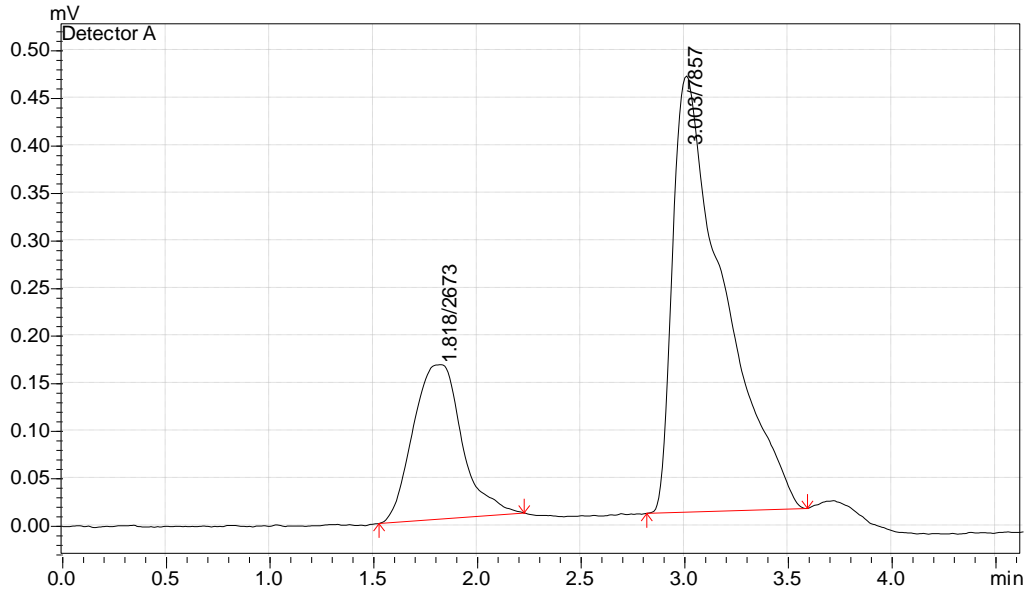
Püren balının (No 27) şeker kromatogramı



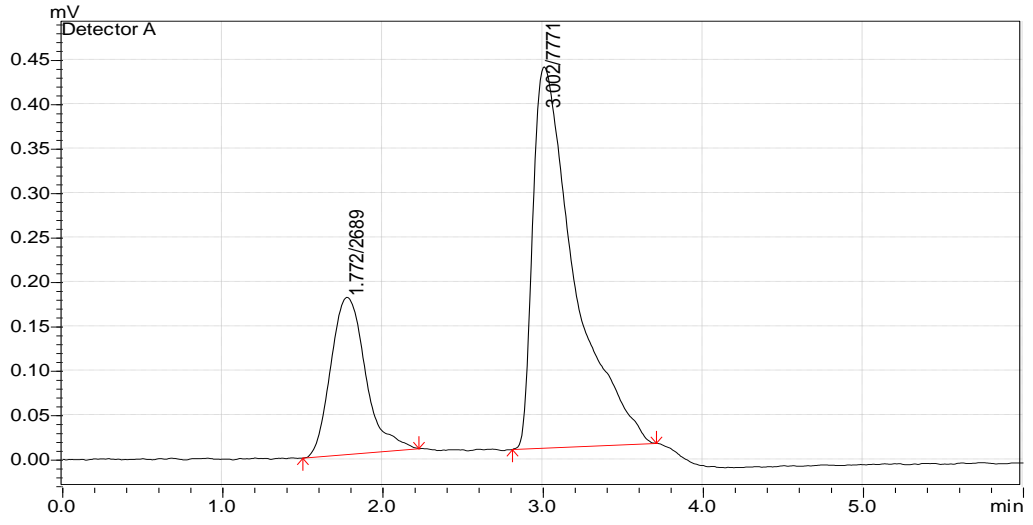
Çiçek balının (No 8) şeker kromatogramı



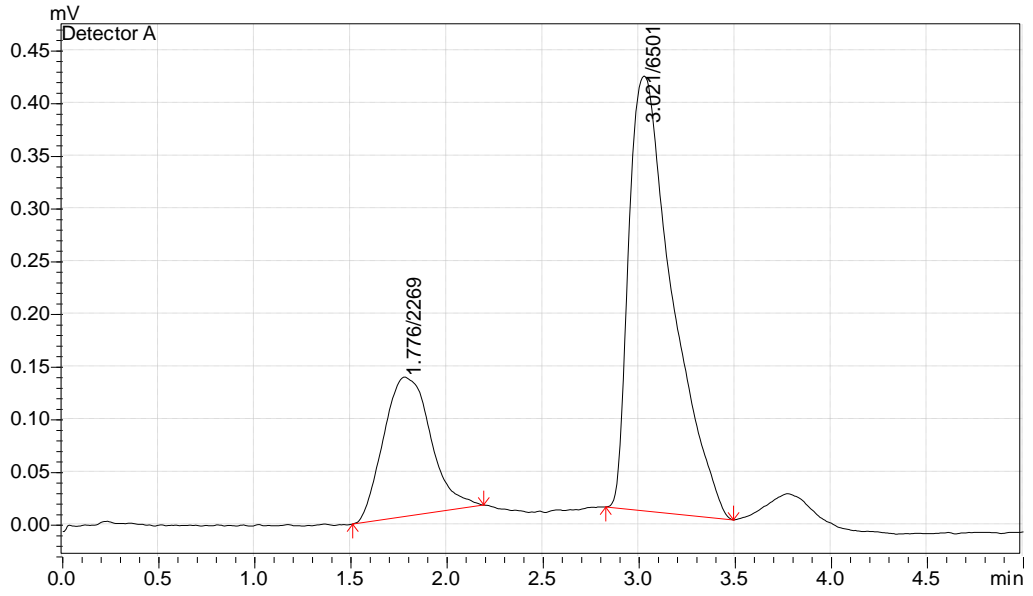
Turunç balının (No 36) şeker kromatogramı



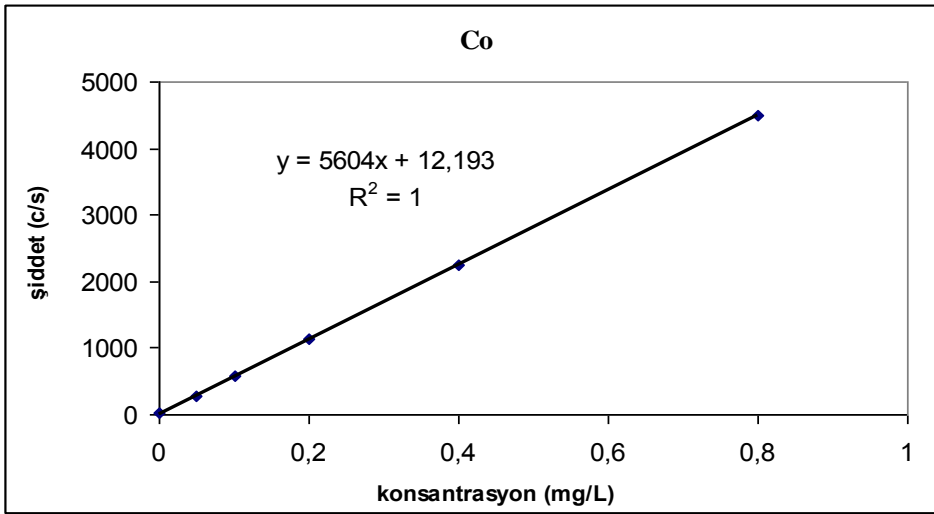
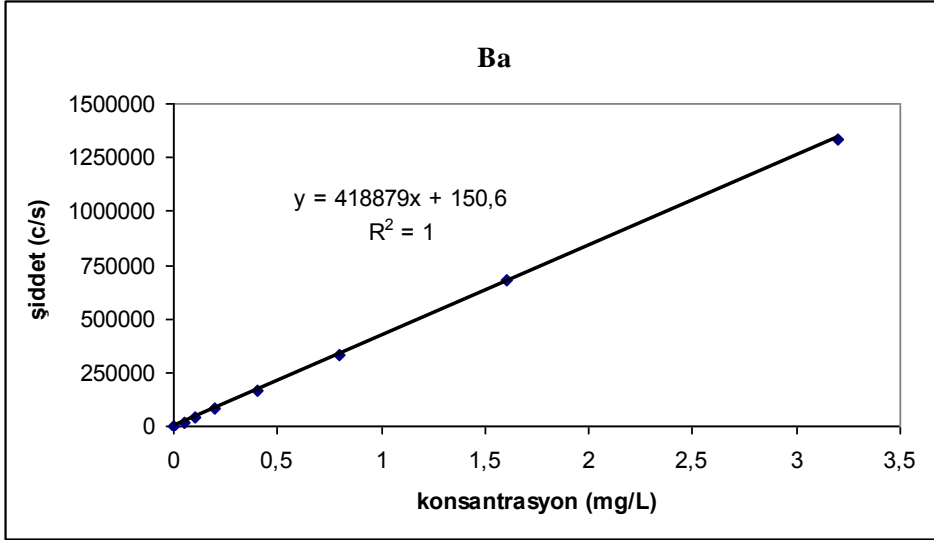
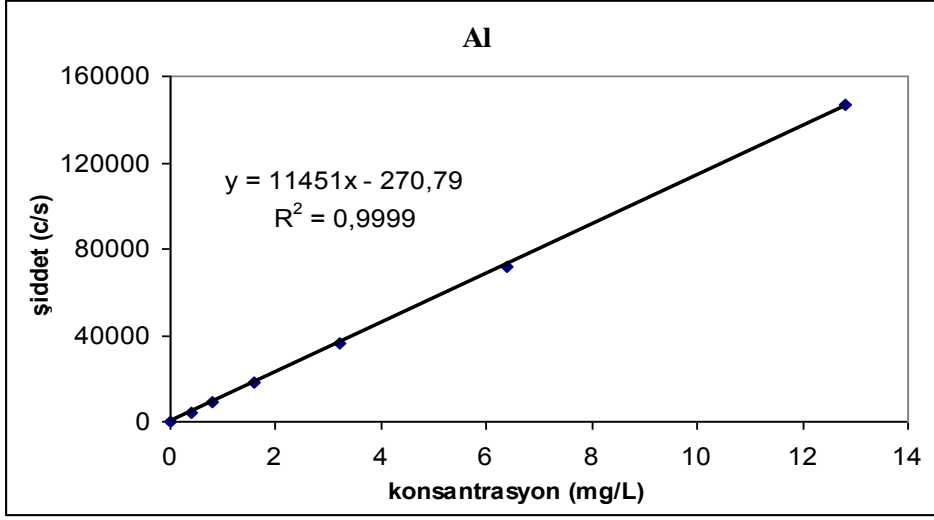
Pamuk balının (No 19) şeker kromatogramı

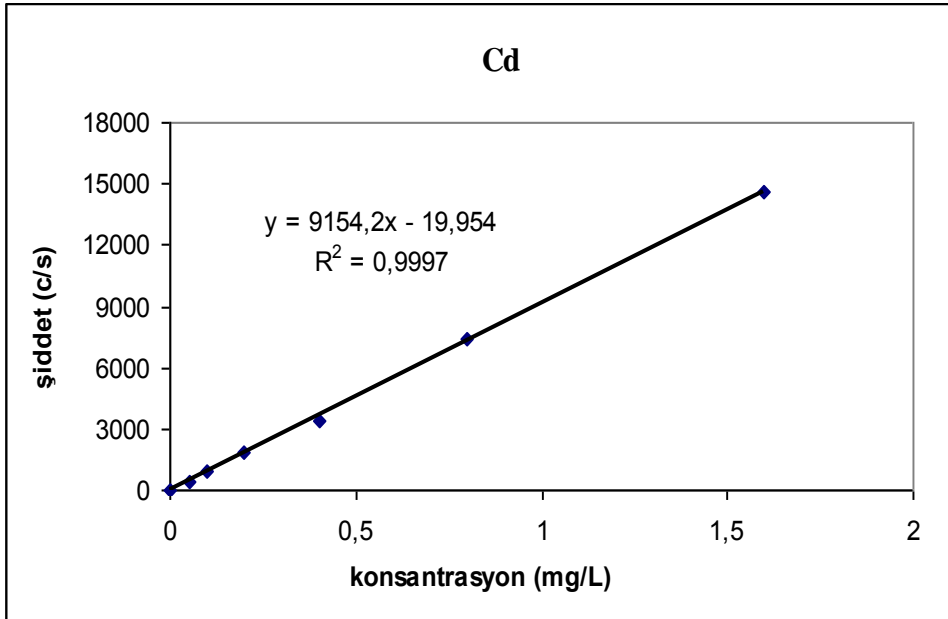
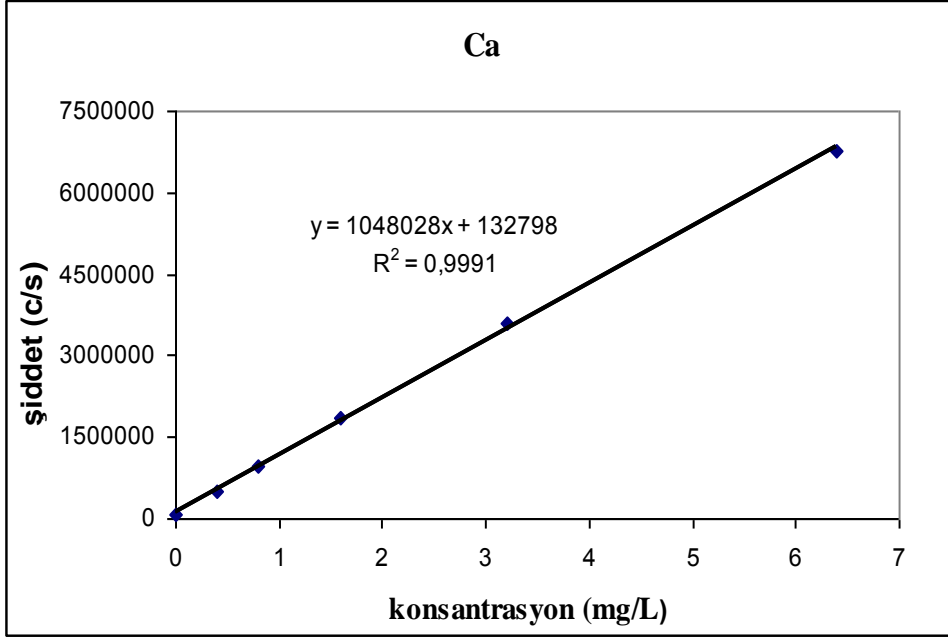


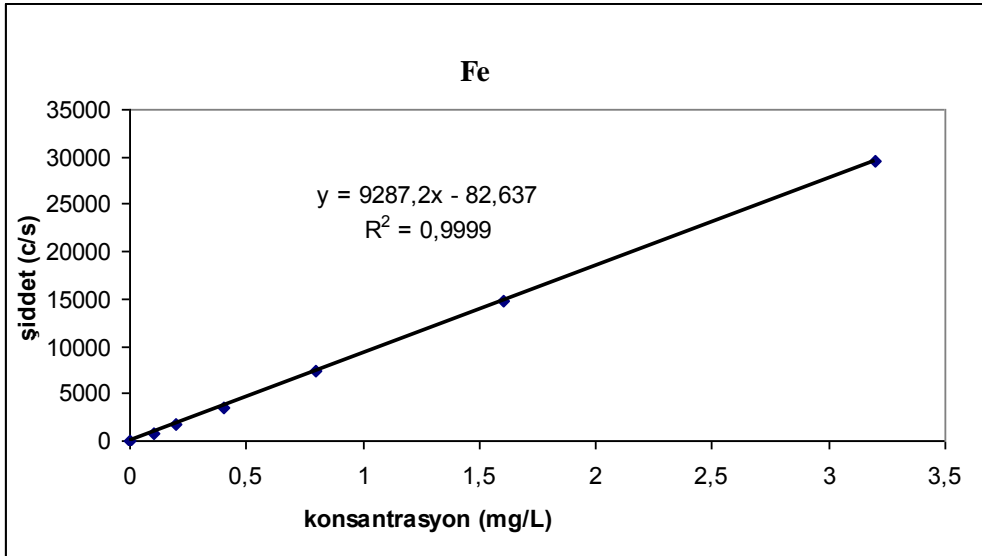
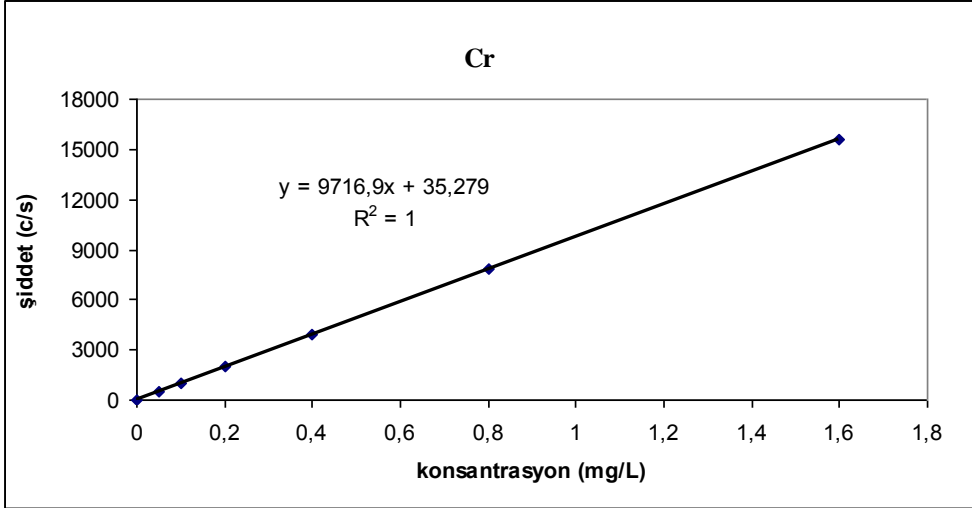
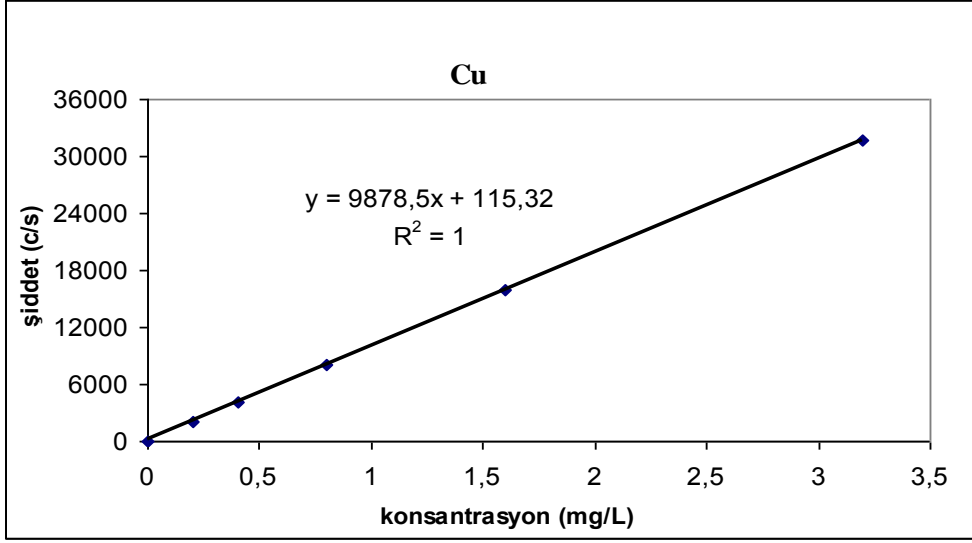
Çam balının (No 1) şeker kromatogramı

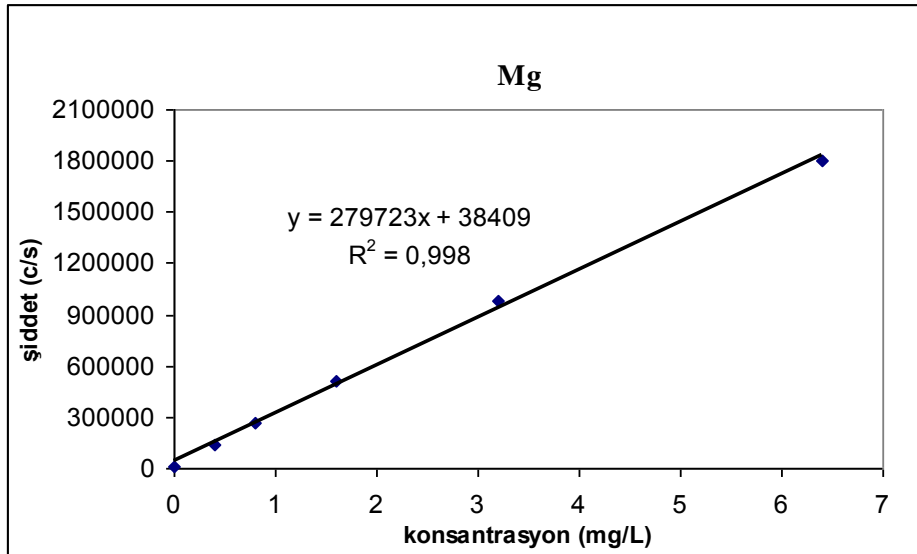
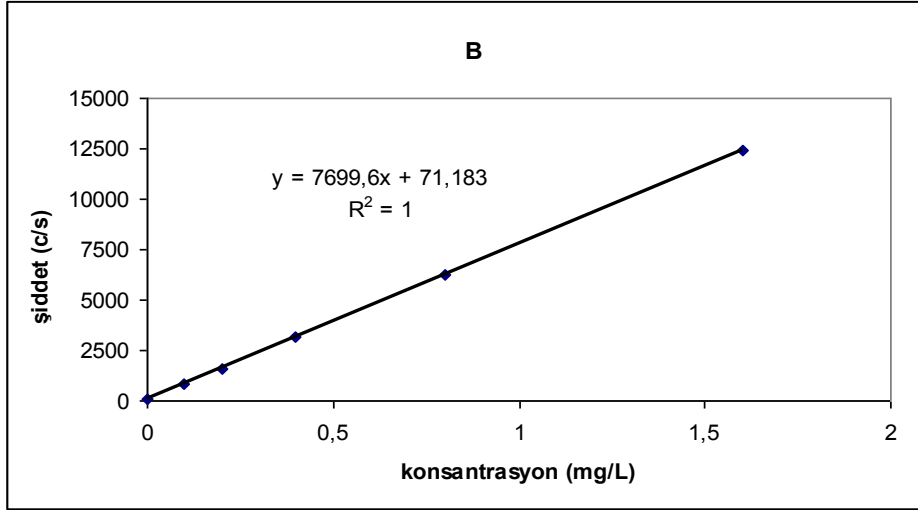
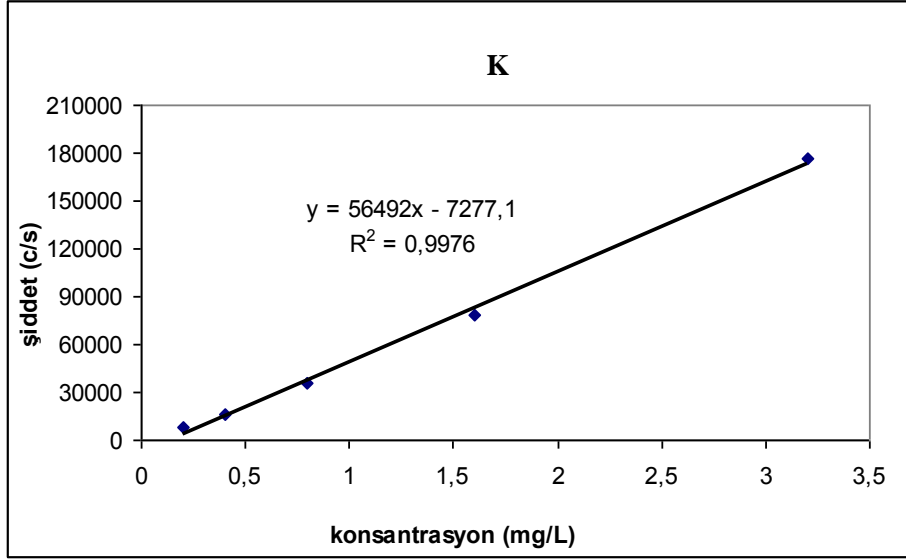


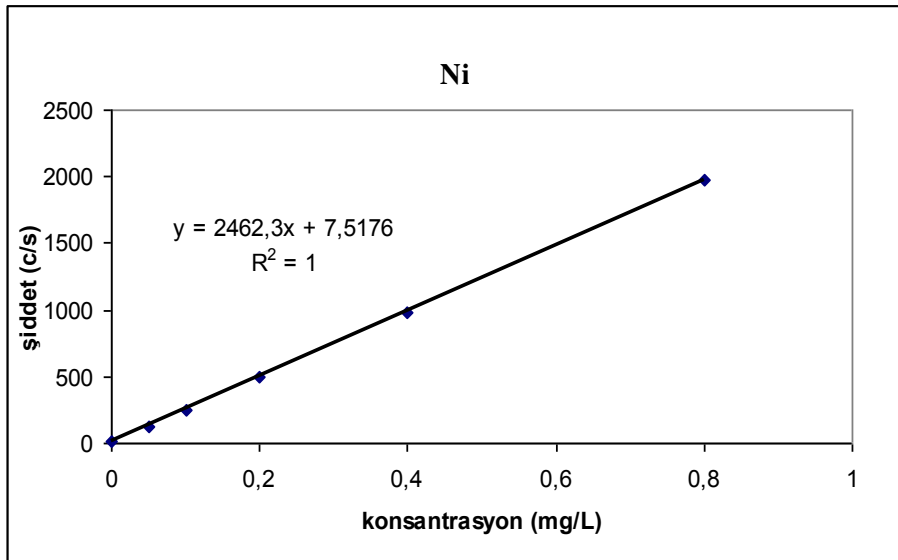
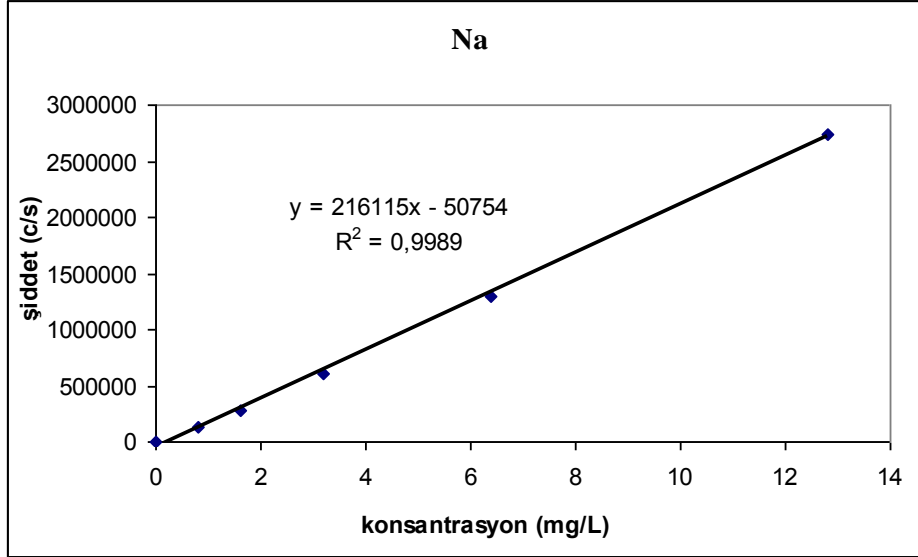
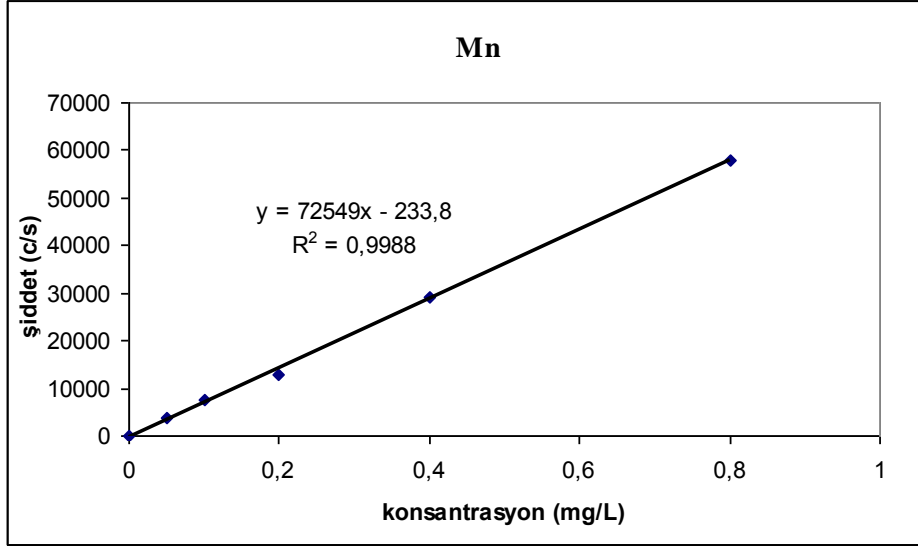
Okalıptüs balının (No 15) şeker kromatogramı

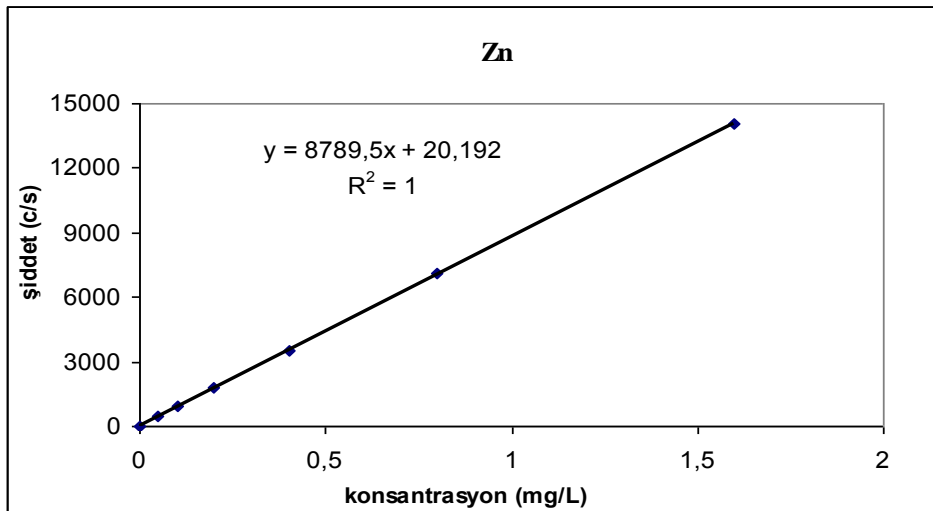
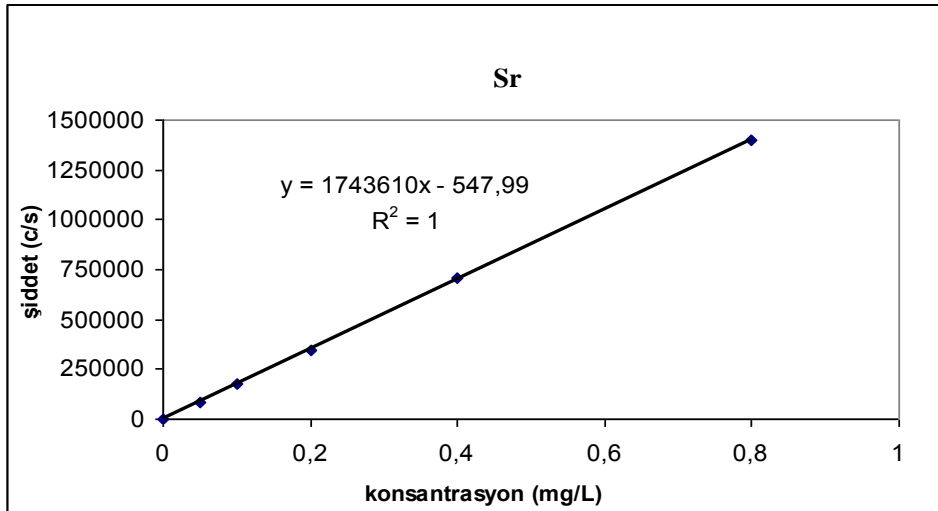
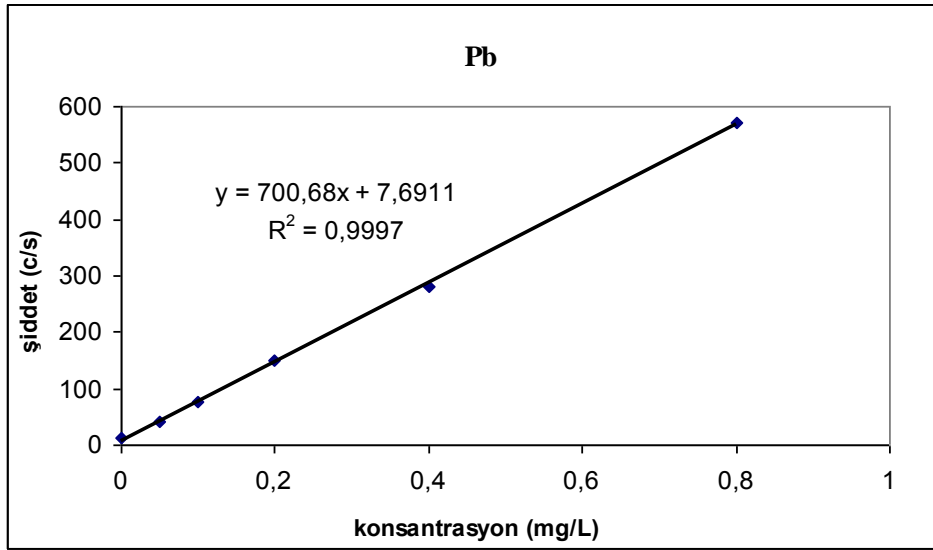
EK 2 Eser element analizindeki standartların kalibrasyon grafikleri











EK 3 Temel bileşen analizindeki eigen değerleri ve varyanslar

PC Numaraları	Eigen Değerleri	Varyans (%)	Kümülatif varyans (%)
1	176.891	23.649	23.649
2	127.672	17.068	40.717
3	81.348	10.875	51.592
4	67.946	9.084	60.676
5	57.609	7.702	68.378
6	54.657	7.307	75.685
7	41.995	5.614	81.299
8	30.063	4.019	85.318
9	28.551	3.817	89.135
10	19.721	2.636	91.772
11	17.856	2.387	94.159
12	11.684	1.562	95.721
13	10.328	1.381	97.102
14	8.093	1.082	98.184
15	6.277	0.839	99.023
16	5.309	0.710	99.733
17	2000	0.267	100.000