

KARAMAN BÖLGESİNDE ÜRETİLEN BALLARIN BAZI ANTIOKSİDAN VE MİNERAL MADDE İÇERİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

PROF. DR. FEVZİ KILIÇEL
DOÇ. DR. HACER SİBEL KARAPINAR
CELAL SEZEN



Genel Yayın Yönetmeni / Editor in Chief • C. Cansın Selin Temana

Kapak & İç Tasarım / Cover & Interior Design • Serüven Yayınevi

Birinci Basım / First Edition • © Aralık 2023

ISBN • 978-625-6760-51-6

© copyright

Bu kitabın yayın hakkı Serüven Yayınevi'ne aittir.

Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin almadan hiçbir yolla çoğaltılamaz. The right to publish this book belongs to Serüven Publishing.

Citation can not be shown without the source, reproduced in any way without permission.

Serüven Yayınevi / Serüven Publishing

Türkiye Adres / Turkey Address: Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1. Sokak Ümit

Apt No: 22/A Çankaya/ANKARA

Telefon / Phone: 05437675765

web: www.seruvenyayinevi.com

e-mail: seruvenyayinevi@gmail.com

Baskı & Cilt / Printing & Volume

Sertifika / Certificate No: 47083

KARAMAN BÖLGESİNDE ÜRETİLEN
BALLARIN BAZI ANTIOKSİDAN VE
MİNERAL MADDE İÇERİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

PROF. DR. FEVZİ KILIÇEL
DOÇ. DR. HACER SİBEL KARAPINAR
CELAL SEZEN

ÖNSÖZ

Bal, tüm dünya tarafından tüketilen ve temel gıda maddeleri arasında gösterilen hayvansal bir üründür. Yüzyıllardır insanlar için temel gıdalardan biri olan, bir şifa kaynağı olarak görülen bal aynı zamanda üretiminin yapıldığı alanın bitki ve toprak özelliklerini, mineral zenginliklerini, çevre kirliliğini vb. özelliklerini görmemizi sağlayacak bir gösterge özelliği taşımaktadır.

Bir arıcılık ürünü olan bal neredeyse tüm dünyada üretilmekte olan temel gıdalardan birisidir. Yapılan araştırmalarda yaklaşık yirmi milyon yıldır arılar tarafından üretilen ve günümüz dünyasında ticarete konu olan bir üründür. Arıların bal üretiminde kullanmış olduğu kaynakların birbirinden çok farklı alanlarda olması ve farklı coğrafyada ve iklim özellikleri taşıyan alanlarda bal üretmeleri nedeniyle elde edilen hiçbir bal diğer ballarla birebir aynı özellikleri taşımamaktadır.

Bu nedenle farklı alanlarda üretilen ballar aroması ve tadı açısından kendine özgü özellikler taşımakta ve farklılıklar ihtiva etmektedir.

Bal sadece temel bir gıda maddesi değil aynı zamanda tarih boyunca tıbbi amaçlı kullanılmış ve halen de kullanılmakta olan bir üründür. Yanık ve yaraların tedavisi, iltihapların tedavisi ve baskılanması maksatlı, cilt ve doku problemlerinde, bazı mide rahatsızlıkları ile bir kısım enfeksiyonlarda anti bakteriyel olarak kullanılabilir. Bu çalışmada, Karaman bölgesinde üretilen balların kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bal numuneleri Karaman merkez ve ilçelerinde faaliyet gösteren üreticilerden temin edilmiştir. Mineral analizleri ICP-OES cihazı; şeker, vitamin, HMF ve antioksidan tayinleri HPLC cihazı ile tayin edilmiştir. Ağır metal analizlerinde yaş yakma metodu kullanılmıştır. Şeker tayininde TS 13356 standardından yararlanılmıştır. Karaman merkez ve 5 ilçesinden alınan numunelerde 25 farklı element, 3 farklı şeker, 6 farklı vitamin değerleri tespit edilmiştir. pH ve asitlik ile HMF konsantrasyonu tayin edilmiştir. Ayrıca antioksidan yapısı belirlenmiştir. Çalışma sonucunda balın insan sağlığı için önemli bir gıda maddesi olduğu teyit edilmiştir. Karaman yöresi ballarının genel kimyasal

yapısı hakkında veriler ortaya çıkarılmıştır. Yapılan analizler sonucu element konsantrasyonu sırasıyla $K > Na > Ca > P > Te > Mg > B > Al > Ni > Fe > Zn > Se > Cr > Ti > Be > Mn > Sr > Y > Ba > Hg > Li > Cu > As > Cd > Pb$ şeklinde ortaya çıkmıştır. Ortalama glukoz, fruktoz ve sakkaroz miktarı sırasıyla% olarak 31.83, 39.34, 1.13 çıkmıştır. Asitlik değerleri serbest, laktonik, ve toplam olarak 18.18, 2.19 ve 20.38 meq.kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Ortalama pH değeri 3.80, HMF miktarı ise 6.34 mg.kg⁻¹ olarak belirlenmiş, 2.66 mg/100 g Kateşin ile 0.099 mg/100 g kuersetin ihtiva ettiği görülmüştür. İncelenen ballar, çeşitli açılardan TGK Bal Tebliği (Tebliğ No: 2012/58) ile uyumlu olup olmadığı incelenmiş ve tebliğe aykırılıkları test edilmiştir. Araştırmaya alınan balların kodeks açısından değerlendirmede sakkaroz miktarı, glukoz+fruktoz (G+F) toplamı, fruktoz/glukoz (F/G) oranı, HMF değeri ve toplam asitlik miktarı bakımından söz konusu tebliğe uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu Çalışma Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından (02-YL-18) desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Bal	3
2.1.1. Balın Tanımı	3
2.1.2. Balın Kullanım Alanları.....	4
2.1.3. İçerik Olarak Bal	4
2.1.4. Biyoidikatör Olarak Arının ve Bal Ürünlerinin Önemi.....	6
2.1.5. Balın Başlıca Fiziksel Özellikleri	7
2.1.6. Balın Kimyasal Özellikleri.....	10
2.1.7. Türkiye’de Bal Üretimi	12
2.1.8. Karaman ve Bal Üretimi	21
2.1.9. Ülkemiz İçin Bal Standardı.....	23
2.2. Serbest Radikaller ve Antioksidanlar	29
2.2.1. Serbest Radikaller ve Genel Özellikleri	29
2.2.2. Serbest Radikal Oluşumuna Etki Eden Etmenler	30
2.2.3. Serbest Radikal İlişkili Hastalıklar	31
2.2.4. Antioksidanlar ve Çalışma Mekanizmaları.....	31
2.3. Ağır Metaller	33
2.3.1. Alüminyum (Al)	34

2.3.2. Arsenik (As).....	35
2.3.3. Bakır (Cu)	35
2.3.4. Mangan (Mn).....	36
2.3.5. Çinko (Zn)	37
2.3.6. Demir (Fe)	38
2.3.7. Kurşun (Pb)	38
2.3.8. Nikel (Ni).....	39
2.3.9. Kadmiyum (Cd).....	39
2.3.10. Selenyum (Se)	40
2.4. Mineral Maddeler	41
2.5. Vitaminler.....	41
2.5.1. Vitaminlerin Kaynakları	42
2.5.2. Balda Eser Miktarda Bulunan Vitaminler.....	42
2.5.3. Riboflavin (B2 Vitamini)	42
2.5.4. Niacin (B3 Vitamini)	43
2.5.5. Pantotenik Asid (B5 Vitamini)	43
2.5.6. Pyridoxine (B6 Vitamini)	44
2.5.7. Folik Asid (B9 Vitamini).....	44
2.5.8. Askorbik Asid (C Vitamini).....	45
2.6. Şekerler.....	45
2.6.1. Sakkaroz.....	46
2.6.2. Fruktoz.....	47
2.6.3. Glukoz.....	47
2.7. pH Değeri ve Asitlik.....	48
2.8. Hidroksimetil Furfural (HMF)	50

2.9. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)	51
2.10. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	53
3. MATERYAL VE METOT	56
3.1. Materyal	56
3.1.1. Bal Materyalleri.....	56
3.1.2. Numunelere Ait Bilgiler.....	57
3.1.3. Cihaz ve Malzemeler	62
3.1.4. Kullanılan Kimyasallar.....	64
3.2. Yöntem.....	65
3.2.1. Metal Analizleri.....	65
3.2.2. Fenolik Bileşiklerin Tayini.....	65
3.2.3. Vitamin Analizi.....	68
3.2.4. Şeker Tayini	73
3.2.5. pH Değeri ve Asitlik Tayini	76
3.2.6. HMF Tayini	77
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	81
4.1. Ağır Metal ve Mineral Analizleri	81
4.2. Antioksidan Analizleri	95
4.3. Vitamin Analizleri.....	98
4.4. Şeker Analizleri	106
4.5. pH Değeri ve Asitlik Tayini.....	112
4.6. HMF Tayini.....	118
5. SONUÇ.....	123
KAYNAKLAR.....	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2-1 Balın içeriği.....	6
Çizelge 2-2 1991-2018 yılı Türkiye arıcılık istatistikleri	12
Çizelge 2-3 Yıllara göre koloni başı üretim miktarları.....	14
Çizelge 2-4 İllere ait arıcılık bilgileri.....	15
Çizelge 2-4 (Devamı) İllere ait arıcılık bilgileri.....	15
Çizelge 2-4 (Devamı) İllere ait arıcılık bilgileri.....	16
Çizelge 2-5 İllerin üretim sıralamaları	18
Çizelge 2-5 (Devamı) İllerin üretim sıralamaları.....	18
Çizelge 2-5 (Devamı) İllerin üretim sıralamaları.....	19
Çizelge 2-6 Karaman ili 2012-2014 yılları arıcılık istatistikleri	22
Çizelge 2-7 Karaman ili 2015-2017 yılları arıcılık istatistikleri.....	22
Çizelge 2-8 TGK bal tebliği bal standartları çizelgesi.....	25
Çizelge 2-8 (Devamı) TGK bal tebliği bal standartları çizelgesi.....	24
Çizelge 2-8 (Devamı) TGK bal tebliği bal standartları çizelgesi.....	25
Çizelge 2-9 Balın taşınması gereken standartlar	28
Çizelge 2-10 En fazla karşımıza çıkan serbest radikaller	29
Çizelge 2-11 Muğla ili ula yöresi çam ballarının kimyasal özellikleri.....	46
Çizelge 2-12 Doğu ve güneydoğu anadolu bölgesinden toplanan balların içeriği	49
Çizelge 2-13 Çam balının fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	49
Çizelge 3-1 Merkez ilçesi bal numune bilgileri.....	57
Çizelge 3-2 Ayrancı ilçesi bal numune bilgileri	59
Çizelge 3-3 Başyayla ilçesi bal numune bilgileri	59
Çizelge 3-4 Ermenek ilçe bal numune bilgileri.....	60
Çizelge 3-5 Kazımkarabekir ilçesi bal numune bilgileri.....	60
Çizelge 3-6 Sarıveliler ilçesi bal numune bilgileri.....	61
Çizelge 3-7 İl dışı bal numune bilgileri	62
Çizelge 3-8 HPLC analizi sırasında kullanılan mobil faz akış çizelgesi	68

Çizelge 3-9 HPLC cihazında analizler için kullanılan kromatografik parametreler.....	72
Çizelge 3-10 HPLC analizi sırasında kullanılan mobil faz akış çizelgesi.....	72
Çizelge 3-11 HPLC cihazında analizler için kullanılan kromatografik parametreler.....	75
Çizelge 3-12 HPLC cihazında analizler için kullanılan kromatografik parametreler.....	78
Çizelge 4-1 Numunelere ait element değerleri.....	82
Çizelge 4-1 (Devamı) Numunelere ait element değerleri.....	74
Çizelge 4-1 (Devamı) Numunelere ait element değerleri.....	75
Çizelge 4-1 (Devamı) Numunelere ait element değerleri.....	76
Çizelge 4-2 Karaman merkez ve ilçeleri ortalama element değerleri.....	86
Çizelge 4-3 Karaman bölgesiballarda bulunan element derişim alalıkları.....	87
Çizelge 4-4 Yurtdışı çalışmaları literatür tablosu	93
Çizelge 4-5 Yurtiçi çalışmaları literatür tablosu	94
Çizelge 4-6 Toplam fenolik bileşikler analiz sonuçları	96
Çizelge 4-7 Toplam fenolik bileşikler için ilçe derişim aralıkları ve karşılaştırması.....	97
Çizelge 4-8 C, B2, B3, B5 B6 ve B9 vitamin değerleri.....	99
Çizelge 4-9 Vitamin analizleri Karaman ilçe değerleri.....	102
Çizelge 4-10 Şeker analiz değerleri.....	107
Çizelge 4-10 (Devamı) Şeker analiz değerleri	99
Çizelge 4-11 Şekeranaliz değerleri ilçe derişim aralıkları ve karşılaştırması	109
Çizelge 4-12 Literatür tablosu	111
Çizelge 4-13 pH ve asitlik için literatür tablosu	112
Çizelge 4-14 pH ve asitlik değerleri.....	113
Çizelge 4-15 pH ve asitlik için veri aralığı ve ortalama değerler	117
Çizelge 4-16 HMF miktarları	118
Çizelge 4-16 (Devamı) HMF miktarları.....	109
Çizelge 4-17 Numunelerin hasat yılına göre HMF değerleri.....	119
Çizelge 4-18 Merkez ve ilçelere ait HMF değerleri.....	120
Çizelge 4-19 HMF için literatür tablosu	121
Çizelge 5-1 Karaman bölgesi ballarının içerik ve özellikleri	123

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2-1 ICP-OES spektrofotometre cihaz şeması.....	53
Şekil 2-2 HPLC cihazı çalışma prensibi	54
Şekil 2-3 HPLC cihazının genel gösterimi.....	54
Şekil 2-4 HPLC cihazı.....	55
Şekil 3-1 Toplanan bal numuneleri	57
Şekil 3-2 Riboflavin (B2) standardı kalibrasyon eğrisi.....	69
Şekil 3-3 Niasin (B3) standardı kalibrasyon eğrisi	69
Şekil 3-4 Pyridoxine (B6) standardı kalibrasyon eğrisi.....	70
Şekil 3-5 Niacin (B3) vitamininin ara stok çözelti kromatogramları.....	70
Şekil 3-6 Pyridoxine (B6) vitamininin ara stok çözelti kromatogramları	71
Şekil 3-7 C, B3 ve B5 vitamini standart diyagramı	73
Şekil 3-8 B2, B6 ve B9 vitamini standart diyagramı	73
Şekil 3-9 Standart örneklerin diyagramı.....	75
Şekil 3-10 HMF kalibrasyon eğrisi	79
Şekil 3-11 HMF standart diyagramı	79
Şekil 3-12 Numuneye ait diyagram	80
Şekil 4-1 İlçeler Pb, Cd, Hg, As, Ba, Mn, Be ve Cr değerleri	90
Şekil 4-2 İlçeler Cu, Fe, Li, Ni, Se, Sr, Ti ve Y değerleri	91
Şekil 4-3 İlçeler Zn, Al, B, Te, Mg, P ve Ca değerleri	91
Şekil 4-4 İlçeler K ve Na değerleri.....	92
Şekil 4-5 İlçeler için C, B2, B3, B5, B6 ve B9 vitamin değer toplamları.....	104
Şekil 4-6 Balda yapılan vitamin analizleri.....	105
Şekil 4-7 Numunelerin HMF değerlerini gösterir grafik.....	119

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
Al	Alüminyum
As	Arsenik
B	Bor
Ba	Baryum
Be	Berilyum
C	Santigrat
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
CH₃OH	Metanol
cm	Santimetre
cm³	Santimetreküp
Cr	Krom
Cu	Bakır
dk	Dakika
F	Fruktoz
Fe	Demir
G	Glukoz
g	Gram
H₂O₂	Hidrojen Peroksit
HCl	Hidroklorik Asit
HClO₄	Perklorik Asit
Hg	Civa
HNO₃	Nitrik Asit
K	Potasyum
kg	Kilogram
KH₂PO₄	Potasyum Dihidrojen Fosfat
L	Litre

Li	Lityum
M	Molarite
meq	miliekivalen
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
mL	Mililitre
Mn	Mangan
Mo	Molibden
mS	Milisiemens
Na	Sodyum
NaOH	Sodyum Hidroksit
Ni	Nikel
nm	Nanometre
P	Fosfor
Pb	Kurşun
ppb	Milyarda Bir
QE	Kuersetin
RPM	Dakikadaki Devir Sayısı
S	Sakkaroz
Se	Selenyum
Sr	Stronsiyum
Te	Tellür
Ti	Titanyum
V	Vanadyum
Y	İtriyum
Zn	Çinko

Kısaltmalar

Açıklama

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
DNA	Deoksirübo Nükleik Asit

HMF	Hidroksimetilfurfural
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon
Spektroskopisi	
RNA	Ribo Nükleik Asit
SD	Standart Sapma
TGK	Türk Gıda Kodeksi
TSE	Türk Standardları Enstitüsü
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu

1. GİRİŞ

Arıcılık, birbirinden farklı çevre koşullarında, gezgin bir halde veya sabit olarak, toprağa bağlı kalmadan yürütülebilen, üretici için birçok farklı gelir kaynakları sağlayabilen bir yetiştiricilik şeklidir. Arı ürünleri arasında en fazla bilineni baldır. Yüzyıllardır insanlar için temel gıdalardan biri olan, bir şifa kaynağı olarak görülen bal aynı zamanda üretiminin yapıldığı alanın bitki ve toprak özelliklerini, mineral zenginliklerini, çevre kirliliğini vb. özelliklerini görmemizi sağlayacak bir gösterge özelliği taşımaktadır.

Bir arıcılık ürünü olan bal neredeyse tüm dünyada üretilmekte olan temel gıdalardan birisidir. Yapılan araştırmalarda yaklaşık yirmi milyon yıldır arılar tarafından üretilen ve günümüz dünyasında ticarete konu olan bir üründür (Crane, 1990). Arıların bal üretiminde kullanmış olduğu kaynakların birbirinden çok farklı alanlarda olması ve farklı farklı coğrafyada ve iklim özellikleri taşıyan alanlarda bal üretmeleri nedeniyle elde edilen hiçbir bal farklı diğer ballarla birebir aynı özellikleri taşımamaktadır. Bu nedenle farklı alanlarda üretilen ballar aroması ve tadı açısından kendine özgü özellikler taşımakta ve farklılıklar ihtiva etmektedir (Crane, 1990).

Bal sadece temel bir gıda maddesi değil aynı zamanda tarih boyunca tıbbi amaçlı kullanılmış ve halen de kullanılmakta olan bir üründür. Yanık ve yaraların tedavisi, iltihapların tedavisi ve baskılanması maksatlı, cilt ve doku problemlerinde, bazı mide rahatsızlıkları ile bir kısım enfeksiyonlarda anti bakteriyel olarak kullanılabilir (Mutlu ve ark., 2017)

Ülkemizde son yıllarda balın kalitesi, tağşiş tespiti, orijin özellikleri, balda kalıntı araştırması ve özellikle bölgesel balların nitelikleri konusunda araştırmalar oldukça artmış ve bu yönde birçok çalışma yapılmaya başlanmıştır. Bazı yörelerin bal ve bal ürünlerinin ayrı bir şifa kaynağı olduğu, içerik olarak daha zengin ve doğal olduğu gibi söylentiler olmakta, kimi yörenin arıcılık ürünleri daha yüksek fiyatlardan alıcılar bulabilmektedir. Arıcılık ürünleri üzerine yapılan bu tip çalışmalar temeli olup olmadığı belirsiz

bilgilerin önüne geçmekte fayda sağlayabilir. Aynı zamanda bu tip çalışmalar balın niteliğini arttıracak tüketicilerin ve arıcılarımızın sağlıklı bilgilenmesini yardımcı olacağı gibi ülkemizde üretilmekte olan arıcılık ürünlerinin ülkemiz dışında pazarlanmasına katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada Karaman ilinin farklı noktalarından ve birçoğu ilk elden alınan bal örnekleri kullanılarak, ilde üretilen balın genel özelliklerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Karaman ilinin seçilme nedeni bölgede gündün güne artan bir arıcılık ilgisi ve arıcılık ürünleri üretmek için büyük bir potansiyele sahip olmasıdır. Karaman bölgesi kendi içinde farklı coğrafi ve iklimsel özellikler barındırmaktadır. Ülkemizde bölgelerin arıcılık ürünlerinin nitelik ve özelliklerini gösterir bu tip çalışma sayısı göreceli olarak az ve yeterli olmadığı söylenebilir. Yapılan bu çalışmanın diğer çalışmalarla birlikte örnek teşkil ederek ileride yapılacak bu tip bölgesel özellikleri gösterecek bilimsel çalışmalara önyak olması umut edilmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Bal

2.1.1. Balın Tanımı

Bal arıları olarak isimlendirilen (latince ismi: Apis mellifera) canlılar doğada yer alan kaynaklardan bazı maddeleri (bir kısım eşkenarlı böceklerin salgılayarak bıraktığı maddeler veya bitkilerde yer alan nektarlar) toplarlar. Sonrasında topladıkları bu maddelerin içerik ve bileşimlerini vücutlarında işleme tabi tutarak/değiştirerek doğal veya yapay petek gözlerinde depo eder ve olgunlaşmasını sağlayarak kullanıma hazır hale getirirler. Tatlı özelliğe olan bu gıda maddesine bal adı verilir.

Bal arıları birçok değişik kaynaktan vücutlarına aldıkları şeker içeren özsuvarı vücutlarında bulunan bal keselerinde salgılanan sindirim özsuvarı ile reaksiyona sokarak işlerler. Daha sonra yaşam alanlarında bulunan balmumundan ürettikleri veya insan elinden yapay olarak da üretilen petek gözlerine bırakırlar. Arıların depoladıkları bal ilk dönemde sulu bir kıvamdadır yani nem oranı yüksektir. Bu haldeyken bal oldukça akışkan durumdadır, bu halde tümüyle bal özelliklerini taşımaz ve bozulmaya müsait bir haldedir. Depo edilen balın bulunduğu ortam sıcaklığı ve arıların yapmış olduğu kanat çırpma hareketleri ile oluşan hava akımı sayesinde balın sahip olduğu nem oranı düşmüş olur. Sonrasında söz konusu bal yine arıdan salgılanmış olan enzimler sayesinde olgun hale gelir. Yapı olarak sakkaroz, fruktoz ve glukozu ayrıştırır. Aynı zamanda kısmen yüksek molekülü şekerler meydana gelir. Arılar hazırlamış oldukları baldaki su oranı %17-20 ye düşürüldükten sonra içi bal dolu gömeci balmumundan bir kapakla örter (Keskin, 1982).

Bu gün baktığımızda balın önemi, yalnızca bir gıda ürünü olarak beslenme açısından değil aynı zamanda elde edildiği çevrenin çevre kirlenmesi indikatörü olması nedeniyle artmıştır (Sevimli ve ark., 1992).

Bal piyasada satış halinde birçok farklı çeşidi bulunabilirken yoğun olarak iki şekilde bulunur. Bunlardan birincisi petekli bal olarak tanımlanan ve içine hiçbir katkı maddesi bulunmayan, doğal veya yapay petek (temel petek) üzerine arıların örmüş olduğu gömeçlere (bal peteği) doldurulmuş ve gömeç ağız kısımları arıların ördüğü sırla kaplı olan bal, diğeri ise petekdeki balın kendiliğinden veya kullanılan bir aletle (bal süzme makinesi vb.) akışkan halde satışa sunulan süzme baldır.

Balın elde edildiği coğrafi kaynağı, polen tipleri, içeriği, besleyici değeri ve kalitesi, bal üretiminde yapılan taşıma ve hileler ile kirlilik düzeyi konularına ilgi duyan araştırmacıların ve uluslar arası örgütlerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

2.1.2. Balın Kullanım Alanları

Bir temel gıda maddesi olan bal birçok farklı şekilde piyasada bulunmaktadır. Bunların bir kaçını saymak gerekirse petekli, süzme, krem halde, meyve aromalı, kuruyemişli, arı sütü, polenli, propolisli bal şekilde sayılabilir. Son tüketiciye ana madde ulaşmasının dışında gıda üretim teknolojisinde özellikle tatlandırıcı bir katkı maddesi olarak önemli bir hammaddedir. Pastacılık sanayinde tatlandırıcı ve içerdiği fruktoz yoğunluğu nedeniyle nemi absorbe etme kabiliyetinden faydalanılarak gıda sanayisinde yiyeceklerin bayatlamasını önlemek ve geciktirmek maksatlı kullanılmaktadır. Bal tüm bunların dışında gıda sektöründen farklı olarak, tıp alanında, ilaç üretim sanayisi, alkollü ve alkolsüz içecek sektörleri ile kozmetik sanayinde önemli kullanım alanları bulmaktadır.

2.1.3. İçerik Olarak Bal

İçerik olarak balın tüm değerleri yaklaşık söylenirse %76'sı çeşitli şekerlerden, %17'si su, %7'si ise mineral madde (Fe, Na, S, Mg, P, Mn, Al, Ag) ve diğer maddelerden (albümin, dekstrin, polen, protein ve asitlerden vs.) oluşmaktadır. Balda yapısal olarak esas kalite özelliklerini netleştiren bu %7'lik karışımdır.

Balın hali hazırda kullandığımız diğer birçok şeker ve tatlı gıdalardan farklı bir yönü bulunmaktadır. Kullandığımız şekerler insanların sindirim sisteminde oldukları halde tüketilemez haldedir. Öncelikle değişime uğrar ve sonra kana karışabilirler. Bal ise ek işleme gerek duymadan hızlıca dolaşım sistemine karışır. Bunun nedeni balın içeriğinde bulunan glukoz ve fruktozun, ilk anda yoğunluk oranı oldukça fazla olan sakkarozun ters-yüz hale getirilmesidir. Bu nedenle bu tip şekerler basit şeker olarak isimlendirilir. Tüm bu nedenlerden ötürü bal tüketimi en sıkıntısız ve kolay gıdalardan birisidir (Kasapoğlu, 2006).

Ayrıca balın en kıymetli özelliklerinden birisi, içerisinde bakteriler için yaşam ortamı barındırmamasıdır. Bunun nedeni bakterilerin hayatta kalması için diğer tüm canlılar gibi neme ihtiyaç duymasıdır. Bal yüksek ozmotik basınca sahiptir. Bakteriler bala karıştıklarında ihtiyaç duydukları nem oranını sağlayamazlar ve canlılık hallerini kaybederler. Bunun dışında bal, içeriğinde bulunan çeşitli asitlerin koruyucu bir yapı oluşturmaları sebebiyle bakterilerin yaşama koşulları için uygun olmayan bir maddedir (Kasapoğlu, 2006).

Balın içeriğine ilişkin hazırlanan ve ortalama değerleri gösteren Çizelge 2-1 aşağıdadır.

Çizelge 2-1 Balın içeriği

	Çiçek Balı		Salgı Balı	
	Ortalama	En Küçük-En Büyük	Ortalama	En Küçük-En Büyük
Su	17.2	15-20	16.3	15-20
Monosakkaritler				
Fruktoz	38.2	30-45	31.8	28-40
Glikoz	31.3	24-40	26.1	19-32
Disakkaritler				
Sakkaroz	0.7	0.1-4.8	0.5	0.1-4.7
Diğerleri	5.0	2-8	4.0	1-6
Trisakkaritler				
Melezitoz	<0.1	-	4.0	0.3-22
Erloz	0.8	0.5-6	1.0	0.1-6
Diğerleri	0.5	0.5-1	3.0	0.1-6
Oligosakkaritler	3.1	-	10.1	-
Diğerleri				
Mineraller	0.2	0.1-0.5	0.9	0.6-2
Aminoasitler	0.3	0.2-0.4	0.6	0.4-0.7
Asitler	0.5	0.2-0.8	1.1	0.8-1.5

Çizelge 2-1 de adı geçen maddelerden farklı olarak bal içerisinde balın ısıya tabi tutulması veya bekleme zaman süresince oluşabilecek olan HMF'de bulunabilmektedir. Tüm bunların dışında yine bal içerisinde eser miktarlarda çeşitli karbonil ve lipitler, toksik özellikli maddeler ve esterlerde yer alabilir (Köse, 1986).

2.1.4. Biyoindikatör Olarak Arının ve Bal Ürünlerinin Önemi

Günümüzde doğal ve çevresel tahribatlarının tespiti ile sürekliliğinin izlenmesinde biyoindikatör üzerine çalışma ve teknikler son dönemlerde ilgi

görmektedir. Biyoindikatör canlılar, çevre kirliliklerine karşı farklı duyarlılık gösteren ve bunun tespitinde fayda sağlayan canlılar olup, tahrifat yapıcı maddeleri vücutlarında ve üretmiş oldukları ürünlerde biriktirerek uzunca bir zaman barındırabilirler. Bu nedenle halen yapılan birçok çalışmada su, hava ve toprakta direkt olarak kirlilik ölçümleri yapılmakla birlikte bu etmenlerin organizma üzerinde etkisini görmek için, biyoindikatör özelliği taşıyan canlılar ve bunların üretmiş olduğu ürünlerle çalışılmakta ve zaman içinde oluşan farklılıklar izlenmektedir.

Günümüzde bal iyi bir indikatördür. Bal arıları ise doğadaki kimyasal bozulmayı yüksek ölümle (yerleşim çevresinde fazla oranda kullanılan pestisit gibi) ve çeşitli kirletici faktörleri (çeşitli ağır metaller, yoğun veya yanlış kullanılan pestisit, radionüklitler gibi) organizmalarında depolayarak ayrıca üretmiş oldukları ürünlerin içeriğine bulaştırarak bu tahribatların tespitinde katkı sağlarlar. Çeşitli laboratuvar analizleri kullanılarak arılarda ve arı üretimi ürünlerde kirlilik derecesi ve kirliliğe yol açan faktörler tespit edilebilir.

Ülkemiz de dâhil birçok ülkede arı veya arı ürünlerini çevresel kirliliğin takip edilmesinde kullanılmaktadır. Arıların incelenmesi, arı ürünü olan arı sütü, bal mumu, polen, propolis ve ballarda yapılan analizler; kalıntı, ağır metal ile gaz kaynaklı kirlilikleri açığa çıkardığı gibi arı kolonilerinin gerek görülen bir yere taşınması, yerleştirilmesi ve alınan örneklerin çeşitli analizleriyle çevrede bulunan kimyasal ya da biyolojik örneklerin dağılımını gösteren detaylı harita ve bilgi veri tabanları oluşturulabilmektedir (Bromenshenk ve ark., 2003).

2.1.5. Balın Başlıca Fiziksel Özellikleri

2.1.5.1. Renk

Balın rengi oluşumunda katkısı olan nektar kaynağına bağlı olarak çeşitli hallerde bulunabilir. Bal renksiz bir halden sarı, kehribar, kahverengi ve yeşilimsi bir hale kadar pek çok renkte bulunabilir. Bunun nedeni balın içeriğinde bulunan ve ona renk veren klorofil, karoten, ksantofil ve diğer bitki

pigmentleridir. Balın ısıya tabi tutulması veya uzun süre açıkta tutularak hava temasında bulunması çeşitli renk değişikliğine sebep olabilir (Balıcı, 1988).

Yapılan araştırmalarda, balın rengi ve kimyasal bileşimi arasındaki ilişkiler araştırılmış ve bu araştırma sonucunda koyu renkli balların nispeten daha açık renkli ballara göre, fazla miktarda amino asitler, içerdiği şeker ile çeşitli mineral maddelerce (örneğin: magnezyum, demir, bakır) daha zengin bir özellikte olduğu ve baldaki mineral maddelerin yoğunluğunun artması ile bal renginin koyulaştığı tespit edilmiştir (Anonim, 2019b).

2.1.5.2. Tat ve Aroma

Bal en başta içerdiği glukoz, fruktoz, sakkaroz, maltoz vb. şekerler nedeniyle tatlı bir gıdadır. Balın tadı, esansiyel özellikleri kendine özgüdür ve bu özellikler baskın olan polen ve nektar kaynağıyla ilişkilidir. Balın yoğun bir bitki nektarı içermesi durumunda o bitkinin aromasını balda hissetmek mümkündür.

2.1.5.3. Kıvam

Balın kıvam özelliği söz konusu balın içeriği ve özellikle içerdiği su miktarı ile bulunduğu sıcaklığa bağlı olarak değişken bir özelliktir. Örnek vermek gerekirse içerdiği nem miktarı arılar tarafından gerekli olan şarta getirilmeden hasat edilen ballar fazlasıyla yumuşak ve akışkan bir haldedir. Bunun dışında balın görsel olarak daha berrak ya da bulanık bir halde bulunması; balda bulunan hava kabarcıkları, nem miktarı ve içerdiği küçük boyutlu taneciklerin (kolloid) miktarıyla bağıntılıdır (Korkmaz, 2013).

2.1.5.4. Özgül Ağırlığı

İçerdiği nem oranı ve sıcaklığına bağlı olarak değişmekle birlikte oda sıcaklığında yapılan ölçümde balın özgül ağırlığı 1.41-1.45 g/cm³ (ortalama: 1.4225 g/cm³) arasında değişmektedir (Balıcı, 1988).

2.1.5.5. Kristalleşme Özelliği

Bal zaman içinde kristalleşir. Bu kristalleşme sırasında balın yapı özellikleri değişmez. Sadece görüntü ve şekil değişimi olmuş olur. Bu herhangi bir bozulma özelliği değildir. Doğal bir olaydır ve balda kalite değişimine etkisi yoktur. Kristalleşme denilen olay balın içinde yer alan glukozun tanecikli bir hale gelmesi sonucu balın akıcı yapısını bir miktar kaybetmesi halidir. Nektar özelliklerine göre değerlendirecek olursak Ayçiçeği, yonca ve pamuk nektarının yoğun bulunduğu balların kısa sürede şekerlendiği görülürken; salgı balları ile akasya nektarının yoğun olduğu ballar daha geç bir sürede şekerlenebilmektedir. Boz ot ve Adaçayı balı uzun yıllar şekerlenmeden kalabilir (Korkmaz, 2013).

Piyasada satışı sunulan ballara kristalleşmemesi ve görsel olarak güzel görünmesi için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunların birçoğu yasal değildir. Örnek olarak bal 40-45 derecenin üzerinde bir süre kaynatılırsa bu kristalleşme özelliğini kaybedebilmekte ve daha akıcı bir kıvamda durabilmektedir. Ancak izlenilen bu yöntem balda karamelize bir hal oluşturur. Vitaminlerin, aroma verici maddelerin, enzimlerin zarar görmesine ve HMF oluşmasına neden olmakta ve bu da insan sağlığı için önemli bir risk oluşturmaktadır. Kristalleşen bir balı tekrar akıcı bir kıvama getirmek için uygulanabilecek en basit ve sağlıklı sayılabilecek yöntem 38-45 °C derecelik sıcak suyun içinde bir kap içerisinde bekletmek olabilir.

2.1.5.6. Polarizasyon

Balın polarizasyon yani maddesel olarak ışık dalgalarına etkisi balın çeşidine göre değişiklik gösterebilmektedir. Örnek olarak çiçek nektarlarından elde edilen ballar üzerine tutulan polarize özellikteki ışığı kırarak sola doğru çevirirken, salgı balları bunun tam aksi yönünde yani sağ tarafa doğru çevirmektedir. Bu basit özellik sayesinde bir balın çiçek veya salgı balı olup olmadığı anlaşılabilir.

2.1.5.7. Kırılma İndeksi

Balın içerisinde su miktarının tayininde kullanılan bir özelliktir. Refraktometre yardımı ile ölçülür.

2.1.5.8. Yüzey Gerilimi

Balın elde edildiği kaynakla alakalı bir özellik olan yüzey gerilimi balın yapısındaki yer alan kolloidal bileşiklerle yakından ilgilidir.

2.1.5.9. Higroskopik Özelliği

Bal nem çekici bir özelliktedir. Balın havadan nem transferi özelliği diğer bir çok özelliği gibi yapısına, içindeki şeker oranına ve su miktarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Uzun süre açıkta depolanması ve sürekli olarak havayla temas etmesi halinde balda kalite sorunları ile karşılaşabilmektedir.

2.1.6. Balın Kimyasal Özellikleri

Bal üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, element olarak Ca, K, Na, Zn, Mg, Al, Cr, Mn, Ni, Si, Ti içerdiği görülmüştür. Bal aynı zamanda birçok enzim (amilaz, diyastaz, invertaz, katalaz, peroksidaz, lipaz) içermektedir. Vitamin içeriği olarak B grubu vitaminler (B1, B2, B3, B5, B6), E vitamini, C vitamini ve K vitaminine rastlanılabilmektedir. Aynı zamanda bal çeşitli asitler yönünden de zengin özellikte olup içerisinde sitrik, formik, tartarik ve okzalik asit bulunmaktadır (Sorkun, 1987).

Elbette içerik olarak tüm bu maddeler herhangi bir balda değil de, birçok farklı kaynaktan elde edilen, farklı coğrafi koşullardan sağlanmış ballarda farklı farklı miktarlarda görülmüş, balın oluşumuna katkı sağlayan bitkilerin bulunduğu alan özelliklerinin balın kimyasına etki edecek şekilde özellik katması ile tespit edilmiştir. Bal kimyası üretim coğrafyasına büyük oranda bağlı olarak ülkeler arasında hatta daha dar alanlarda bölgeden bölgeye farklılık gösterebilmektedir.

Eski zamanlara göre kimyasal analizler yöntemlerinin gelişmesi, pratik analiz şekillerinin ortaya çıkması, maliyetlerin düşmesi ve erişilebilir hale gelmesi sayesinde günümüzde balların içerik ve özelliklerini ayrıntılı bir şekilde belirlemek kolaylaşmıştır. Şüphesiz ki balın kimyasal nitelik ve özellikleri üretiminde arıların nektar aldığı bitkilere ve üretim yapılan alana, diğer yandan bölgenin toprak yapısına ve iklim koşullarına büyük bağlılık vardır. Bu nedenle tüketime sunulan balların kimyasal kalitesi üretimin bulunduğu coğrafi bölgeye, iklim koşullarına, nektar kaynağına, uygulanan üretim teknikleri (ilaçlama, zararlı mücadelesi, kovan yapısı vb. dış etmenler) ambalajlama tekniğine ve depolama süresine ve etmen olabilecek diğer faktörlere bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir.

Balın tanımlanmasında kullanılan başlıca kimyasal özellikler; pH değeri, nem içeriği, asitlik, mineral madde miktar ve çeşitliliği, kül içeriği, karbon izotop oranı, protein ve prolin miktarı, antioksidan yeteneği, enzim aktivitesi, HMF içeriği sayılabilir (Çınar, 2010).

2006 yılında Ankara ilinde satışa sunulan çiçek ballarında Ünal ve Küplülü (2006) tarafından yapılan çalışmada nem %16.3, asitlik 24.464 meq/kg, HMF 74.51mg/kg, invert şeker %70.48 ve kül oranı %0.37 olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada çam ballarında bu oranlar nem %15.62, asitlik 26.890 meq/kg, HMF 21.50 mg/kg, invert şeker %71.56 ve kül oranı %0.44 olarak gözlenmiştir. Bu çalışmada HMF oranının bu derece çiçek ve çam balında yüksek bir farklılıkla çıkmasının nedeni çam balının (salgı balı olarak ta isimlendirilir) çiçek balına göre kristalleşmeye karşı dirençli olması ve bu nedenle ısıtılmadan piyasaya sürülmesi olabilir. Özler ve ark. (2019) yılında yapılan çalışmada Konya ve Karaman bölgesinden toplanan 17 bal örneğinde yapılan analiz sonuçlarına göre; serbest asitlik 18-29 meq/kg, elektriksel iletkenlik 0.19-0.58 mS/cm, diastaz sayısı 10.4-34.9, pH 3.63-4.72, nem içeriği %15.40-18.80, fruktoz oranı %35.51-40.19, glukoz oranı %26.47-33.70, fruktoz/glukoz oranı %1.10-1.41 ve prolin miktarı 349-908 mg.kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Akyüz ve ark. (1995) tarafından Van ilinde satışa sunulan ballar üzerine yapılan bir çalışmada 20 örnek için nem %20, kül

%0.18, invert şeker %72.77, pH 4.11, HMF 25.78 mg.kg⁻¹, toplam asitlik ise 24.61 meq/kg olarak ölçülmüştür.

2.1.7. Türkiye’de Bal Üretimi

Türkiye dünyada bal üretimi açısından Çin’den sonra 2. sırada bulunmaktadır. Koloni sayısı açısından oldukça yüksek bir sayıya ulaşmış olmamıza karşın koloni başına üretimde dünya ortalamasında %32 daha düşük (2017 için, koloni başı 14.3 kg) bir durumdayız. Çin’i ele alırsak dünya lideri konumundaki Çin’de bu üretim miktarı yaklaşık 50 kg’dır (Semerci, 2017).

Aşağıdaki yer alan Çizelge 2-2’de yıllara göre ülkemizde arıcılık yapan işletme sayıları, kovan adetleri ve üretim miktarları görülmektedir.

Çizelge 2-2 1991-2018 yılı Türkiye arıcılık istatistikleri (Anonim, 2019c)

	Arıcılık faaliyeti yapan köy sayısı	Arıcılık işletme sayısı	Fenni kovan sayısı	Karakovan sayısı	Üretilen bal	Üretilen bal mumu
	(adet)	(adet)	(adet)	(adet)	(ton)	(ton)
1991	21.540	-	3.161.583	266.859	54.655	2.863
1992	21.931	-	3.289.672	250.656	60.318	2.916
1993	21.975	-	3.450.755	234.692	59.207	3.110
1994	22.050	-	3.567.352	219.236	54.908	3.353
1995	21.987	-	3.701.444	214.594	68.620	3.735
1996	22.329	-	3.747.578	217.140	62.950	3.235
1997	22.145	-	3.798.200	204.102	63.319	3.751
1998	22.302	-	4.005.369	193.982	67.490	3.324
1999	22.447	-	4.135.781	185.915	67.259	4.073
2000	22.571	-	4.067.514	199.609	61.091	4.527
2001	22.606	-	3.931.301	184.052	60.190	3.174
2002	22.423	-	3.980.660	180.232	74.554	3.448
2003	22.110	-	4.098.315	190.538	69.540	3.130

2004	22.133	-	4.237.065	162.660	73.929	3.471
2005	22.550	-	4.432.954	157.059	82.336	4.178
2006	22.305	-	4.704.733	146.950	83.842	3.484
2007	21.560	-	4.690.278	135.318	73.935	3.837
2008	21.093	-	4.750.998	137.963	81.364	4.539
2009	21.469	-	5.210.481	128.743	82.003	4.385
2010	20.845	-	5.465.669	137.000	81.115	4.148
2011	21.131	-	5.862.312	149.020	94.245	4.235
2012	21.307	-	6.191.232	156.777	89.162	4.222
2013	-	79.934	6.458.083	183.265	94.694	4.241
2014	-	81.108	6.888.907	193.825	103.525	4.053
2015	-	83.475	7.525.652	222.635	108.128	4.756
2016	-	84.047	7.679.482	220.882	105.727	4.440
2017	-	83.210	7.796.666	194.406	114.471	4.488
2018	-	81.830	7.904.502	203.922	107.920	3.987

Çizelgeden de anlaşılacağı üzere 2012 yılına kadar yapılan çalışmalarda arıcılık faaliyeti gösteren köy sayıları esas alınırken 2013 yılından itibaren arıcılık yapan işletme sayısı istatistikte yer almıştır.

Çizelge 2-2'de yer alan TÜİK verileri esas alınarak yıllara göre kovan başı üretilen bal miktarı aşağıdaki Çizelge 2-3'de görülmektedir.

Çizelge 2-3 Yıllara göre koloni başı üretim miktarları

Yıl	Kovan Adedi Eski+Fenni Kovan	Üretim Miktarı (kg)
1991	3.428.442	15.94
1992	3.540.328	17.04
1993	3.685.447	16.07
1994	3.786.588	14.5
1995	3.916.038	17.52
1996	3.964.718	15.88
1997	4.002.302	15.82
1998	4.199.351	16.07
1999	4.321.696	15.56
2000	4.267.123	14.32
2001	4.115.353	14.63
2002	4.160.892	17.92
2003	4.288.853	16.21
2004	4.399.725	16.8
2005	4.590.013	17.94
2006	4.851.683	17.28
2007	4.825.596	15.32
2008	4.888.961	16.64
2009	5.339.224	15.36
2010	5.602.669	14.48
2011	6.011.332	15.68
2012	6.348.009	14.05
2013	6.641.348	14.26
2014	7.082.732	14.62
2015	7.748.287	13.96
2016	7.900.364	13.38
2017	7.991.072	14.33
2018	8.108.424	13.31

En yüksek verimler 1992, 1995, 2002, 2005 ve 2006 yıllarına ait iken en düşük verimler 2012, 2013, 2015, 2016 ve 2018 yıllarında alınmıştır. 1991 yılında 3.428.442 adet olan koloni sayısı 2018 yılında 8.108.424 sayısına yükselmiş ve %237 artış göstermiştir. Buna bağlı olarak koloni başı üretim miktarı herhangi bir artış göstermemiş aksine düşüş eğilimindedir. Çizelge 2-2 de görüldüğü üzere 1991 yılında toplam bal üretim miktarı 54.655 ton iken 2018 yılında bu miktar 107.920 ton'a yükselmiş buradaki artış oranına baktığımızda %197 seviyesinde kalmıştır.

Bunun dışında illere göre arıcılık bilgileri aşağıdaki Çizelge 2-4'te verilmiştir.

Çizelge 2-4 İllere ait arıcılık bilgileri

	İller	Faal Arı İşletmesi (adet)	Koloni Varlığı (adet)	Üretilen Bal (ton)	Üretilen Bal mumu (ton)
1	Ordu	2716	562299	16799.18	115.00
2	Muğla	5080	958328	15867.14	1020.20
3	Adana	2290	454768	10729.26	358.27
4	Aydın	1670	280386	4357.14	134.51
5	Mersin	2236	273384	3864.42	89.37
6	Sivas	3427	215878	3714.82	388.35
7	Balıkesir	1670	167361	3260.96	56.61
8	İzmir	2032	215743	2836.21	114.50
9	Antalya	2491	226592	2475.18	124.61
10	Van	626	140554	1927.96	148.23
11	Şanlıurfa	441	113438	1875.81	16.08
12	Bitlis	694	131484	1792.47	97.06
13	Siirt	949	159104	1785.82	78.39
14	Trabzon	2158	166191	1770.40	52.00
15	Çanakkale	1338	71562	1538.99	69.33
16	Hakkâri	1041	145787	1507.13	66.83
17	Kahramanmaraş	965	102307	1386.06	67.95
18	Rize	2458	113616	1367.66	40.60
19	Diyarbakır	508	102076	1312.49	23.72
20	Erzurum	1841	135177	1289.47	70.76

21	Erzincan	1383	88588	1281.97	33.96
22	Kars	682	79873	1277.98	45.52
23	Giresun	1774	112937	1225.70	76.12
24	Artvin	1464	96148	1073.36	53.18
25	Bingöl	718	132436	1029.28	33.50
26	Konya	1015	10281	1023.65	45.94
27	Hatay	702	95943	1014.85	50.67
28	Samsun	1496	83202	1005.98	45.28
29	Manisa	1553	80894	981.74	26.48
30	Bursa	1381	87911	980.48	35.38
31	Malatya	1131	95456	950.43	30.42
32	Denizli	844	114602	946.37	46.94
33	Adıyaman	864	70944	926.30	28.53
34	Edirne	726	54185	866.99	14.38

Çizelge 2.4 (Devamı) İllere ait arıcılık bilgileri

	İller	Faal Arı İşletmesi (adet)	Koloni Varlığı (adet)	Üretilen Bal (ton)	Üretilen Bal mumu (ton)
35	İstanbul	1563	76524	807.56	29.29
36	Tunceli	594	59628	762.27	28.01
37	Afyon	291	4482	750.27	18.46
38	Osmaniye	507	67628	740.41	22.88
39	Gümüşhane	473	41026	711.27	32.34
40	Çankırı	1636	57813	704.71	33.98
41	Kırklareli	734	49701	704.13	19.11
42	Elazığ	759	71563	681.75	33.74
43	Burdur	797	68875	677.24	53.68
44	Tekirdağ	934	58569	636.96	10.00
45	Sakarya	893	71523	634.59	17.97
46	Muş	304	47238	629.10	23.89
47	Ankara	1598	87206	628.10	22.37
48	Kocaeli	737	61015	613.87	31.11
49	Tokat	686	40739	548.28	27.84

50	Kayseri	726	54897	515.79	23.35
51	Şırnak	789	60558	504.30	20.92
52	Niğde	450	40595	499.55	15.97
53	Karaman	736	62983	496.87	30.56
54	Düzce	637	54971	480.62	15.96
55	Kastamonu	1494	80172	454.13	28.10
56	Çorum	1177	37121	437.99	18.51
57	Zonguldak	1090	5039	332.35	11.99
58	Yalova	283	29463	311.71	30.74
59	Mardin	222	51504	292.35	18.19
60	Yozgat	875	33358	290.13	5.91
61	Amasya	416	2322	287.88	16.21
62	Isparta	405	29232	263.65	12.32
63	Bayburt	583	43117	243.88	38.50
64	Bartın	2118	33664	235.65	8.41
65	Kütahya	550	2406	221.43	7.94
66	Sinop	902	28243	217.78	7.79
67	Aksaray	271	16611	204.17	1.79
68	Ağrı	196	1655	182.05	4.43
69	Ardahan	936	71817	179.18	4.24

Çizelge 2.4 (Devamı) İllere ait arıcılık bilgileri

	İller	Faal Arı İşletmesi (adet)	Koloni Varlığı (adet)	Üretilen Bal (ton)	Üretilen Bal mumu (ton)
70	Karabük	405	20285	170.36	15.70
71	Iğdır	216	14619	168.85	8.78
72	Batman	350	43939	162.15	5.32
73	Bolu	397	19618	159.54	6.59
74	Bilecik	251	1363	145.06	3.38
75	Eskişehir	280	21654	139.27	6.70
76	Gaziantep	301	25705	129.74	2.68
77	Kırkkale	259	15963	128.24	3.71

78	Uşak	88	7825	117.00	2.35
79	Kırşehir	131	9111	106.84	3.05
80	Nevşehir	728	14257	91.13	3.79
81	Kilis	78	6108	27.72	0.92

Türkiye’de arıcılığın önde geldiği iller olarak (bal üretim miktarları esas alındığında) Ordu, Muğla, Adana, Aydın ve Mersin başı çekmektedir. Üretimin en az olduğu iller ise sırasıyla Kilis, Nevşehir, Kırşehir, Uşak ve Kırıkkale’dir. Ordu ili üretim miktarı bakımından 45 ilin toplamından daha fazla bal üretimi gerçekleştirmektedir.

İllere göre üretim miktarları açısından toplam bal üretimi, koloni başı bal üretimi, işletme başı bal üretim miktarlarını gösterir Çizelge 2-5 aşağıdadır.

Çizelge 2-5 İllerin üretim sıralamaları

İller	Bal Üretimi (ton)	Bal Üretimi Ülke Sıralaması	Koloni başı bal üretimi (kg)	Koloni Başı Üretim Sıralaması	İşletme Bal Üretimi (kg)	İşletme Başı Üretim Sıralaması
Ordu	16799.18	1	29.88	1	6185.27	1
Muğla	15867.14	2	16.56	8	3123.45	4
Adana	10729.26	3	23.59	2	4685.27	2
Aydın	4357.14	4	15.54	12	2609.07	6
Mersin	3864.42	5	14.14	16	1728.27	14
Sivas	3714.82	6	17.21	6	1083.99	30
Balıkesir	3260.96	7	19.49	4	1952.67	11
İzmir	2836.21	8	13.15	22	1395.77	21
Antalya	2475.18	9	10.92	41	993649	33
Van	1927.96	10	13.72	17	3079.81	5
Şanlıurfa	1875.81	11	16.54	9	4253.54	3
Bitlis	1792.47	12	13.63	18	2582.81	8
Siirt	1785.82	13	11.22	36	1881.79	12

Trabzon	1770.40	14	10.65	44	820389	41
Çanakkale	1538.99	15	21.51	3	1150.22	26
Hakkâri	1507.13	16	10.34	49	1447.77	17
Kahramanmaraş	1386.06	17	13.55	19	1436.33	19
Rize	1367.66	18	12.04	32	556412	61
Diyarbakır	1312.49	19	12.86	24	2583.64	7
Erzurum	1289.47	20	9.54	54	700418	51
Erzincan	1281.97	21	14.47	14	926949	36
Kars	1277.98	22	16	11	1873.87	13
Giresun	1225.70	23	10.85	43	690924	53
Artvin	1073.36	24	11.16	37	733169	47
Bingöl	1029.28	25	7.77	68	1433.54	20
Konya	1023.65	26	9.96	51	1008.52	32
Hatay	1014.85	27	10.58	47	1445.66	18
Samsun	1005.98	28	12.09	31	672447	56
Manisa	981.74	29	12.14	30	632158	59

Çizelge 2-5 (Devamı) İllerin üretim sıralamaları

İller	Bal Üretimi (ton)	Bal Üretim i Ülke Sıralaması	Koloni başı bal üretimi (kg)	Koloni Başı Üretim Sıralaması	İşletme Bal Üretimi (kg)	İşletme Başı Üretim Sıralaması
Bursa	980.48	30	11.15	38	709.98	50
Malatya	950.43	31	9.96	52	840.34	39
Denizli	946.37	32	8.26	64	1121.29	27
Adıyaman	926.30	33	13.06	23	1072.11	31
Edirne	866.99	34	16	10	1194.2	25
İstanbul	807.56	35	10.55	48	516.67	62
Tunceli	762.27	36	12.78	25	1283.28	24
Afyon	750.27	37	16.74	7	2578.25	9
Osmaniye	740.41	38	10.95	40	1460.37	16

Gümüşhane	711.27	39	17.35	5	1503.74	15
Çankırı	704.71	40	12.19	29	430.75	67
Kırklareli	704.13	41	14.17	15	959.31	34
Elazığ	681.75	42	9.58	55	898.22	37
Burdur	677.24	43	9.83	53	849.74	38
Tekirdağ	636.96	44	10.88	42	681.97	54
Sakarya	634.59	45	8.87	59	710.63	48
Muş	629.10	46	13.32	21	2069.4	10
Ankara	628.10	47	7.20	70	393.05	72
Kocaeli	613.87	48	10.06	50	832.93	40
Tokat	548.28	49	13.46	20	799.24	43
Kayseri	515.79	50	9.40	56	710.45	49
Şırnak	504.30	51	8.33	63	639.16	58
Niğde	499.55	52	12.31	27	1110.1	28
Karaman	496.87	53	7.89	67	675.09	55
Düzce	480.62	54	8.74	60	754.50	45
Kastamonu	454.13	55	5.664	76	303.97	77
Çorum	437.99	56	11.80	33	372.12	73
Zonguldak	332.35	57	6.60	72	304.91	76
Yalova	311.71	58	10.58	46	1101.44	29
Mardin	292.35	59	5.68	75	1316.88	23
Yozgat	290.13	60	8.70	61	331.58	75
Amasya	287.88	61	12.40	26	692.02	52

Çizelge 2-5 (Devamı) İllerin üretim sıralamaları

İller	Bal Üretimi (ton)	Bal Üretimi Ülke Sıralaması	Koloni başı bal üretimi (kg)	Koloni Başı Üretim Sıralaması	İşletme Bal Üretimi (kg)	İşletme Başı Üretim Sıralaması
İsparta	263.65	62	9.02	58	651	57
Bayburt	243.88	63	5.66	77	418.31	69

Bartın	235.65	64	7	71	111.26	81
Kütahya	221.43	65	9.20	57	402.60	70
Sinop	217.78	66	7.711	69	241.44	78
Aksaray	204.17	67	12.30	28	753.39	46
Ağrı	182.05	68	11	39	928.83	35
Ardahan	179.18	69	2.50	81	191.43	79
Karabük	170.36	70	8.40	62	420.64	68
Iğdır	168.85	71	11.55	35	781.71	44
Batman	162.15	72	3.69	80	463.30	65
Bolu	159.54	73	8.13	65	401.86	71
Bilecik	145.06	74	10.64	45	577.92	60
Eskişehir	139.27	75	6.43	73	497.40	63
Gaziantep	129.74	76	5.05	78	431.03	66
Kırıkkale	128.24	77	8.03	66	495.14	64
Uşak	117.00	78	14.95	13	1329.55	22
Kırşehir	106.84	79	11.72	34	815.54	42
Nevşehir	91.13	80	6.39	74	125.18	80
Kilis	27.72	81	4.54	79	355.32	74

2.1.8. Karaman ve Bal Üretimi

Çizelge 2-7'den de anlaşılacağı üzere Karaman ilinde 2018 yılı için 496.87 ton üretim ile Türkiye'de 53. sırada, koloni başına üretim miktarı açısından 7.89 kg, işletme başına üretim miktarı ise 675.88 kg'dır. Bu sayılar ve sıralamalardan da görüldüğü gibi arıcılık faaliyeti açısından önde gelen illerden biri olmamasına karşın 736 işletme sayısı ile aileler için önemli bir geçim ve üretim kaynağı oluşturmaktadır.

Karaman ili 2012-2017 yılları arası merkez ve ilçelere ait arıcılık işletme ve koloni sayısına ilişkin çizelgeler aşağıdadır. Bu çizelgelerde yer alan veriler Tarım ve Orman Bakanlığınca arıcılık işletmelerine verilen destekleme kayıtları esas alınarak düzenlenmiştir. Bu nedenle TÜİK verileri ile uyumsuzluk gösterebilir. Bakanlık üreticilere destekleme vermek için Arıcılar

Birliği üyeliği ve en az 10 koloni şartı getirmesi nedeniyle küçük ölçekli üreticiler bu verilerin dışında tutulmuştur.

Çizelge 2-6 Karaman ili 2012-2014 yılları arıcılık istatistikleri (Anonim, 2018)

İlçe Adı	2012 Yılı		2013 Yılı		2014 Yılı	
	Toplam İşletme (Arıcı) Sayısı	Koloni Sayısı	Toplam İşletme (Arıcı) Sayısı	Koloni Sayısı	Toplam İşletme (Arıcı) Sayısı	Koloni Sayısı
Ayrancı	48	9550	48	9721	42	8658
Başyayla	4	280	5	330	6	430
Ermenek	25	1633	25	2109	31	2377
Kazımkarabekir	5	340	4	235	5	302
Merkez	207	20137	196	20655	209	23258
Sarıveliler	60	7583	67	8474	80	10864
TOPLAM	349	39523	345	41524	373	45889

Çizelge 2-7 Karaman ili 2015-2017 yılları arıcılık istatistikleri (Anonim, 2018)

İlçe Adı	2015 Yılı		2016 Yılı		2017 Yılı	
	Toplam İşletme (Arıcı) Sayısı	Koloni Sayısı	Toplam İşletme (Arıcı) Sayısı	Koloni Sayısı	Toplam İşletme (Arıcı) Sayısı	Koloni Sayısı
Ayrancı	46	9200	49	10113	57	11157
Başyayla	6	471	6	420	14	876
Ermenek	33	2444	39	3174	50	4507
Kazım karabekir	5	324	3	232	5	330
Merkez	214	24000	226	24495	262	29852
Sarıveliler	86	11055	91	11379	112	13374
TOPLAM	390	47494	414	49813	500	60096

Çizelgelerden de anlaşıldığı gibi Karaman ili için en fazla yetiştirici merkez ilçede faaliyet gösterirken bunu sırasıyla Sarıveliler, Ayrancı, Ermenek,

Başyayla ve Kazımkarabekir takip etmektedir. 2012 yılında ilde yer alan toplam üretici 349 iken 2017 yılında bu sayı 500'e ulaşmış aynı şekilde koloni sayısı da 39.523'den 60.096'ya yükselmiştir. TÜİK verileri ile karşılaştırıldığında 2012 yılında ülke genelinde koloni sayısı 6.191.232 iken bu sayı 2017 yılında 7.796.666'ya yükselmiş (artış oranı %26) aynı dönemde Karaman ilinde 2012 yılında 39.523 olan koloni sayısı 2017 yılında 60.096'ya kadar (artış oranı %52) yükselmiştir. Her geçen yıl arıcılık faaliyetinin Karaman ili için daha değerli bir üretim alanı teşkil ettiği ve arıcılığa olan ilgideki artışın yıldan yıla Türkiye ortalamasının üzerinde olduğu görülmektedir.

2.1.9. Ülkemiz İçin Bal Standardı

Piyasada satışa sunulan balların belli ölçütlere uyması taşı ve hile yapılmış balların satışa ve kullanıma sunulmaması dünyanın birçok ülkesinde olduğu gibi bizim ülkemizde de oluşturulan standartlarla belirlenmiştir. Yapılacak kıyaslamalarda ülkeler açısından standartlar yönünden farklılıklar olduğu görülecektir.

Ülkemizde yapılan çalışmalar sonucu bal standartları, Tarım ve Orman Bakanlığınca 28366 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan ve 22 Temmuz 2012'de yürürlüğe konulan TKG Bal Tebliği (Tebliğ No: 2012/58) hükümlerince tanımlanmaktadır.

Söz konusu tebliğde yer alan genel standartları saymak gerekirse;

- Bal TKG Şeker Tebliğinde adı geçen şeker çeşitlerini içeremez.
- Renk olarak (açık renkten-koyu renge) su beyazı renginden koyu amber rengine kadar değişiklik gösterebilir.
- Salgı balında ise balın bu renk standardı, pfund skalası ölçümünde 60 değerinden fazla olması gereklidir.
- Bala hiçbir şekilde aroma katıcı veya katkı maddesi katılmamalıdır.

- Fırıncılık balı dışında bal; içeriğinde yer alan organik enzimlerin parçalanabileceği veya büyük ölçüde inaktif edecek şekilde ısıtılmamalıdır.
- Çeşit olarak filtrelenmiş bal ile alakalı hükümler hariç olarak balda bulunan yabancı (inorganik/organik) maddelerin baldan uzaklaştırılması aşamasında kaçınılmaz kayıplar hariç bala özgül bileşenler (polen vb.) uzaklaştırılmamalıdır.
- Tüm balların kendine özgü koku ve tada sahip olması gerekir
- Temel peteğin içeriğinde bal mumunun doğal içeriğinde bulunmayan maddeler, (ör: iç yağı, oksalit asit, parafin, reçine, serezin gibi doğal maddeler ve/veya ağartmak için kullanılan maddeler vb.) yani organik olmayan maddeler bulunmamalıdır.
- Eğer balın etiketinde üretim alanında ağırlık olarak orijin aldığı bitki, coğrafya veya bölge belirtiliyorsa, söz konusu bala filtre bal karıştırılmaz.
- Piyasaya sunulan petekli balda, bal petek yüzeyinin minimum %80'i sırlı halde olması gerekir.
- Eğer balın etiketinde bala ait botanik orijin belirtilmişse, balların bu özelliklerinin yapılacak analizlerde (polen analizi) uyumlu ve belirlenebiliyor halde olmalıdır.
- Karakovan balları ve organik petek içeren ballar yani yapay petek içermeyen ballar piyasaya süzme bal halinde satılamaz.
- Doğal petekli ve Karakovan balı adıyla satışa sunulan ballarda peteğin bütünlüğünü koruması gerekli ve üzerine süzme bal eklenmemelidir.

Bunların dışında balın taşınması gereken diğer özellikler Çizelge 2-8'de (TGK 2012/58 sayılı tebliğ ek-1) verilmiştir (Anonim, 2012).

Çizelge 2-8 TKG bal tebliği bal standartları çizelgesi

	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Nem (en fazla)	% 20	% 20	% 20	% 23
	% 23			% 25
	Püren (<i>Calluna</i>) ballarında			Püren (<i>Calluna</i>) kaynaklı fırıncılık ballarında
Sakaroz (en fazla)	5 g/100 g	5 g/100 g	5 g/100 g	5 g/100 g
	10g/100g (Yalancı akasya (<i>Robinia pseudoacacia</i>) Adi yonca (<i>Medicago sativa</i>) Menzies Banksia (<i>Bankia mezesii</i>) Tatlı yonca (<i>Hedysarum</i>) Kırmızı okaliptüs (<i>Eucalyptus camadulensis</i>) Meşin ağacı (<i>Eucryphia lucida</i> , <i>Eucryphia milligani</i>) ve Narenciye ballarında)	10g/100g (Kızıl çam (<i>Pinus brutia</i>) ve Fıstık çamlarından (<i>Pinus pinea</i>) elde edilen salgı ballarında)		
	15 g/100 g Lavanta çiçeği (<i>Lavandula spp.</i> , <i>Borago officinalis</i>) ballarında			
Fruktoz +Glukoz (en az)	100 g'da 60 g	100 g'da 45 g	100 g'da 45 g	-
Fruktoz / Glukoz	0,9 - 1,4	1,0-1,4	1,0-1,4	-
	1,0-1,85			
	Kestane (<i>Castanea sativa</i>) 1,2-1,85			
	Akasya (<i>Robinia pseudoacacia</i>) 1,0-1,65			
Kekik (<i>Thymus spp.</i>)				
Suda çözünmeyen madde (en fazla)*	0,1 g/100 g	0,1 g/100 g	0,1 g/100 g	0,1 g/100 g
Serbest asitlik (en fazla)	50 meq/kg	50 meq/kg	50 meq/kg	80 meq/kg

Çizelge 2-8 (Devamı) TKG bal tebliği bal standartları çizelgesi

	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Elektrik iletkenliği	En fazla 0,8 mS/cm (Kocayemiş (<i>Arbutus unedo</i>), Çanotu (<i>Erica</i>), Okaliptus, Ihlamur (<i>Tilia spp.</i>), Süpürgeçalı (<i>Calluna vulgaris</i>), Okyanus mersini (<i>leptospermum</i>) Çay ağacı (<i>Melaleuca spp.</i>) ve Pamuk (<i>Gossypium spp.</i> 'dan elde edilenler hariç)	En az 0,8 mS/cm	En fazla 0,8 mS/cm	En fazla 0,8 mS/cm
	En az 0,8 mS/cm (Kestane balında)		En az 0,8 mS/cm (Kestane balı ve salgı balı karışımlarında)	
Diastaz sayısı (en az)	8	8	8	-
	3 (Narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim bulunan ve doğal olarak HMF miktarı 15 mg/kg'dan fazla olmayan balda)			
HMF (en fazla)**	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg	-
Balda protein ve ham bal delta C13 değerleri arasındaki fark	-1,0 veya daha pozitif	-1,0 veya daha pozitif	-1,0 veya daha pozitif	-1,0 veya daha pozitif
Balda protein ve ham bal delta C13 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı	%7	%7	%7	%7

Çizelge 2-8 (Devamı) TKG bal tebliği bal standartları çizelgesi

	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
(en fazla)				
Prolin miktarı (en az)	300 mg/kg	300 mg/kg	300 mg/kg	180 mg/kg
	180 mg/kg (Kanola, ıhlamur, narenciye, lavanta, okaliptüs ballarında)			
	120 mg/kg (Biberiye, akasya ballarında)			
Naftalin miktarı (en fazla)***	10 ppb	10 ppb	10 ppb	10 ppb

*Suda çözünmeyen madde miktarı pres balında 0.5 g/100 g'ı geçmemelidir.

**Üretim bölgesi etiketinde belirtilmesi şartıyla ile kaynağı tropikal ülkeler olan ballarda HMF miktarı en fazla 80 mg.kg⁻¹ olabilir.

***Bal mumu için içerdiği naftalin miktarı 10 ppb'yi aşamaz (Anonim, 2012).

Tarım ve Orman Bakanlığının; Bakanlık Gıda Kontrol Planı, Bakanlık İl Kontrol Planı, Rutin Kontroller ve talep/şikayet kontrollerinde balda gerçekleştirdiği analizler ve limitler kısaca şu şekilde sıralanabilir (Çizelge 2-9).

Çizelge 2-9 Balın taşınması gereken standartlar

Aranılan Özellik	Taşınması Gereken Kısıt
Nem	(en fazla)
Sakaroz	(en fazla)
Serbest asitlik	(en fazla)
Suda çözünmeyen madde	(en fazla)
Balda protein ve ham baldelta C13 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı	(en fazla)
Balmumunda Naftalin miktarı	(en fazla)
HMF	(en fazla)
Fruktoz + Glukoz	(en az)
Diastaz sayısı	(en az)
Prolin miktarı	(en az)
Elektrik iletkenliği	(en az)
Fruktoz / Glukoz	(oran)
Balda protein ve ham bal delta C13 değerleri arasındaki fark	(oran)

Yapılan tüm bu kontrollerde analizleri gerçekleştirilen balların yukarıda sayılan standartlara uyulmaması durumunda Türk Gıda Kodeksine aykırılıktan idare işlemler yapılmaktadır. Bunun dışında TGK Gıda Etiketleme ve Tüketicileri Bilgilendirme Yönetmeliği, hijyen yönetmelikleri, 5996 sayılı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu çerçevesinde kontrol ve denetimler gerçekleştirilmekte, bu kontrollerin sonucu adli ve idare işlemler yapılabilir.

2.2. Serbest Radikaller ve Antioksidanlar

2.2.1. Serbest Radikaller ve Genel Özellikleri

Bir veya birden yüksek sayıda ortaklanmamış halde elektron barındıran ve aynı zamanda yüksek enerji içeren moleküller veya atomlar serbest radikaller adıyla isimlendirilir. Bugün serbest radikallerin birçok hücrede moleküler yapılarda farklılaşmalara ve gen mutasyonlarına sebep olduğu net olarak bilinmekte ve bununla birlikte yaşlanma, hücresel hasar ve doku yıkımına yol açtığı kabul edilmektedir. Söz konusu serbest radikallerin metabolizmaya ait normal bir ürün olduğu sonradan fark edilmiştir (Storz ve Imlay, 1999). Radikal reaksiyonlarının zincirleme reaksiyon oluşturma yeteneği, özellikle kontrolsüz radikal reaksiyonları gelişebileceğini ortaya koymuştur. Çizelge2-10'da organizmalarda en çok oluşan ve tanınan serbest radikaller gösterilmektedir.

Çizelge 2-10 En fazla karşımıza çıkan serbest radikaller

Radikal	Simgesi	Özelliği
Hidrojen radikali	H [•]	Bilinen en basit radikal
Süperoksit radikali	O ₂ ^{•-}	Oksijen metabolizmasının ilk ara ürünü
Hidroksil radikali	OH [•]	En toksik (reaktif) oksijen metaboliti radikali
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	Reaktivitesi çok düşük, moleküler hasar yeteneği zayıf
Singlet oksijen	¹ O ₂	Yarılanma ömrü kısa, güçlü oksidatif form
Perhidroksil radikali	HO ₂ [•]	Lipidlerde hızlı çözünerek lipid peroksidasyonunu artırmaktadır
Peroksil radikali	ROO ^{•-}	Perhidroksile oranla daha zayıf etkili, lipidlere lokalize olma yeteneği
Triklorometil radikali	CCL ₃ [•]	CCl ₄ metabolizması ürünü, karaciğerde üretilen bir radikal
Tiyil radikali	RS [•]	Sülfürlü ve çiftlenmemiş elektron içeren türlerin genel adı
Alkoksil radikali	RO [•]	Organik peroksitlerin yıkımı ile üretilen oksijen metaboliti
Azot monoksit	NO	L-argininden in vivo üretilir
Azot dioksit	NO ₂	NO'in oksijen ile reaksiyonundan üretilir

2.2.2. Serbest Radikal Oluşumuna Etki Eden Etmenler

İki grupta ele alınabilir Endojen Etmenler, Eksojen Etmenler.

Endojen etmenler;

- Mikrozomal ve mitokondriyal elektron transport zinciri
- Aktive olmuş fagositler ve makrofajlar
- Endoplazmik retikulum ve nükleer membran transport proteinleri
- Plazma membranları, lipid peroksidasyonu, prostaglandin metabolizması
- Bazı enzimatik reaksiyonlar: Ksantin oksidaz, ksantinün ürik aside dönüşümü sırasında O_2 oluşumuna neden olur. Lipoksijenaz, oksidaz ve siklooksijenaz reaksiyonunun katalizi sırasında ROS oluşumuna neden olmaktadır.
- Yaşlılık ve çeşitli stres faktörleri (Akkuş, 1995).

Eksojen Etmenler ise;

- Fazla miktarda oksijen konsantrasyonu ve aşırı parsiyel oksijen basıncı (pO_2)
- İyonize ve ultraviyole (UV) radyasyon ozon (O_3) ve azot dioksit (NO_2)'e maruz kalmak
- İlaç zehirlenmeleri (toksikasyonları), travma
- Çeşitli Kimyasalların etkisi altında kalma
- Enfeksiyonlar
- Havanın kirlenmesine neden olan fitokimyasallar
- Sigara dumanı

- Çevreye ait diğer faktörler (Akkuş, 1995).

Ülkemizde bala ilişkin antioksidan çalışması çok fazla yapılmamış ve hala incelemek için değerli bir konudur. Ertürk ve ark. (2014) yapmış oldukları karadeniz florasına bağlı ballara ilişkin çalışmada ortalama fenolik içerik, 1 g bal örneği için gallik asit eşdeğeri olarak 0.224 mg olarak belirlenmiştir. Özkök ve ark. (2010) tarafından çam ballarında yapılan bir çalışmada, total flavonoid miktarını mg QE/kg bal eş değerinde ortalama 22.80 ± 2.45 olarak bulunmuştur. Aker, (2016) tarafından yapılan diğer bir çalışmada balların ortalama total flavonoid (mg QE/100g bal) değeri çiçek balında 1.30 ± 0.21 , kestane balında 2.68 ± 0.35 , narenciye balında 1.59 ± 0.13 , ayçiçeği balında 1.79 ± 0.05 , salgı balında 2.76 ± 0.23 , akasya balında ise 2.11 ± 0.39 gibi değerlere ulaşılmıştır

2.2.3. Serbest Radikal İlişkili Hastalıklar

Oluşan serbest radikallerin, damar sertleşmesi, bronşit, bir çok akciğer hastalığı, kalp rahatsızlıkları, çeşitli kanser türleri, şeker hastalığı, felçler, parkinson, alzheimer ve Huntington benzeri hastalıklar, yaşlılığa bağlı rahatsızlıklar da dahil pek çok patolojiyle ilgili durumun oluşumunda etki ettiği ve katkısı olduğu düşünülmektedir (Cros ve ark., 1987).

2.2.4. Antioksidanlar ve Çalışma Mekanizmaları

Genel olarak antioksidanının tanımı radikallerle oldukça çabuk reaksiyona giren oto-oksidasyon veya peroksidasyonun ilerlemesini durduran/yavaşlatan maddeler olarak yapılmaktadır. Antioksidan savunma hayati önem taşımaktadır. Bu savunma mekanizmalarının; Radikal metabolit üretiminin durdurulması, detoksifikasyon yani üretilmiş olan radikallerin temizlenerek zarar vermelerinin engellenmesi, hücrelerde oluşan zarar ve hasarlarının onarılabilmesi, sekonder radikal üretimine katkı sağlayan zincir reaksiyonlarının durdurulabilmesi ve endojen antioksidan kapasitesinin artırılması benzeri çeşitli savunma mekanizmaları vardır. Hücrelerde serbest radikal sebebiyle oluşan reaksiyonlar ve oksidatif hasarlar insanlarda yaşlanma ile birlikte ateroskleroz, kanser ve diyabete sebebiyet verebilmektedir.

Oksidatif hasarı azaltıcı veya hasar oluşumunda geciktirici bir rol alan antioksidanlar, incelenirken iki farklı kolda ele alınmaktadır (eksojen ve endojen antioksidanlar). Bunlardan endojen antioksidanlar üretildiği organizmada görev alan ve faaliyet gösteren antioksidanlara verilen isimdir. Eksojen antioksidanlarsa genelde bitkilerce üretilen ve sentezlenen çeşitli fenolik ürünler ve bazı vitaminlerdir. Yani bunlar çeşitli şekilde dışarıdan ihtiyaç duyulan organizmaya alınıp etkinlik göstermektedirler (Karabulut ve Gülay, 2016).

Genel itibarıyla üretilen sentetik antioksidanların kanserojenik olduğu düşünülmektedir. Bilinen doğal antioksidanlarsa, insan organizması için genellikle zararsız ve bu halde yan etkilerinin olmadığı kabul edilmektedir. Doğal antioksidanlar sadece canlı organizmalardaki faydaları açısından değil gıda üretim teknolojisinde de son derece önem arz etmektedir. Örnek olarak gıdaların erken bir zamanda bozulmaması ve kullanım ömrünün uzatılması, satışa sunulan gıdalarda kalitesini ve kullanılabilirliğini uzun süre muhafaza etmesi, yararlı lipitlerin, vitamin türlerinin parçalanarak bozulması ve kullanılmaz hale gelmesini engellemek sayılabilir. Bunların dışında besinlerin renklerinin korunması gibi yararlı işlerde kullanılan antioksidanlar gıda sanayisi için oldukça önemli olan tüketim maddeleri arasında yer alır. Doğal antioksidanlar genel olarak bitkisel kökenli en fazla flavonoidler ve polifenoller halinde bulunmaktadırlar (Rice-Evans ve ark., 1997).

Canlı organizmasında antioksidanın kullanım şekli düşünülürse serbest radikaller ile antioksidan arasında ilişkiden bahsetmemiz gereklidir. Canlı organizmasına giren oksijen, oluşan oksidasyon sırasında enerji üretirken diğer taraftan da serbest radikaller adı verilen ve organizma için zararlı olan molekülleri oluşturur. Serbest radikaller, oldukça kararsız bir yapıda olup reaksiyona kolayca girebilen bileşiklerdir. Organizma, vücutta faaliyet gösteren fizyolojik aktivitelerin bir sonucu olan yıkıcı serbest radikalleri, çok hassas bir şekilde oksidan-antioksidan arasındaki denge olarak tanımlayabileceğimiz bir noktada tutma gayreti gösterir. Söz konusu bu dengenin antioksidanlar aleyhine bozulması durumunda proteinler,

membran lipitleri ve DNA vb. gibi hücrelerin olmazsa olmaz hayati yapılarında süregelen düzenin bozulması ve canlıda istenmeyen patolojik olay ve faaliyetlerin ortaya çıkmasına neden olur (Rice-Evans ve ark., 1997).

2.3. Ağır Metaller

Ağır metal genel kullanım anlamında tanımlamamız gerekirse genel olarak yüksek yoğunluk halinde bazen de düşük miktarda dahi zehirlenme ve/veya toksik etkiye sahip olabilen metaldir. Bilimsel olarak tanımlamak gerekirse taşıdığı proton sayısı (atom numarası) 20'den fazla veya 1 cm³ hacimde 5 g'dan daha fazla ağırlık oluşturan metaller "ağır metal" olarak isimlendirilmektedir. Sayı olarak 60'dan fazla olan başlıca ağır metaller örneğin vermeyiz gerekirse nikel (Ni), kobalt (Co), kurşun (Pb), bakır (Cu), demir (Fe), kadmiyum (Cd), çinko (Zn) ve civa (Hg) gösterilebilir (Kahvecioğlu ve ark. 2003).

Birim hacim ağırlığı 5 g/cm³'ten, taşıdığı proton sayısı 20'den fazla olan bu element grubuna geçiş elementleri de denir ve periyodik cetvelde oldukça geniş bir gruptur. Gerçekte ağır metal kelimesi, literatürlere doğa tahribatı ve çevre kirliliğiyle ilgili çalışmalarla birlikte girmiştir. Günümüzde toksisite ve kirlenme bakımından bir gösterge düzeyi olarak da kullanılmaktadır. Ağır metal grubun içerisine 70'e yakın element yer almakla birlikte ekolojik bakımdan da önemli olarak kabul edilen 20 element daha fazla dikkat çekmektedir (Al, Sb, Sn, Co, Ag, Se, Fe, Mo, Ni, Tl, As, Hg, V, Cr, Mn, Be, Zn, Cd, Cu, Pb). Tüm bu sayılan ve sayılmayan ağır metallerden bazıları (Mo, Cu, Zn, Ni, Fe, Mn, vs.) bitkiler ve hayvanlar için mikro besin ihtiyaç maddesi olabilmeleri birlikte belirli bir yoğunluğu aşmadığı sürece toksik olmamaktadırlar. Genel kabul gördüğü üzere bu maddelerin yararlı veya zararlı olması maddenin organizmada bulunduğu miktarla alakalıdır.

Tüzen (2002) tarafından gerçekleştirilen çalışmada Tokat ilinden toplanan 25 bal numunesi üzerinden çevre kirliliğinin görülmesi için metal düzeyleri araştırılmıştır. Analizi gerçekleştirilen numunelerden Pb miktarı ortalama olarak 0.0406±0.00055 mg/litre (0.0303-0.0580 mg/litre), Cd miktarı ortalama olarak 0.0071±0.0006 mg/litre (0.0055-0.0098 mg/litre), Cu miktarı ortalama

olarak 0.62 ± 0.08 mg/litre (0.25-1.30 mg/litre), Fe miktarı ortalama olarak 5.22 ± 0.96 mg/litre (3.45-8.94 mg/litre), Mn miktarı ortalama olarak 0.49 ± 0.05 mg/litre (0.32-0.70 mg/litre) ve Zn miktarı ortalama olarak 3.45 ± 0.40 mg/litre (1.15-4.95) tespit edilmiştir. Metal düzeylerinin yoğunluk açısından $Fe > Zn > Cu > Mn > Pb > Cd$ şeklinde sıralandığı görülmüştür.

Tüzen ve Soylak (2005) tarafından gerçekleştirilen araştırmada, Yozgat ilinden toplanan toplam 60 bal numunesinde ağır metal miktar analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucu; $Pb 0.0176-0.0321$ mg/litre, $Mn 0.18-1.21$ mg/litre $Cd 0.0109-0.0212$ mg/litre, $Fe 1-5.2$ mg/litre, $Zn 1.1-24.2$ mg/litre ve $Cu 0.25-1.10$ mg/litre arasında değerler verdiği görülmüştür. Bu çalışmada yapılan yoğunluk sıralaması $Zn > Fe > Cu > Mn > Pb > Cd$ şeklindedir.

Üren ve arkadaşları (1998) Türkiye'nin farklı bölgelerinde temin ettikleri 74 bal numunesinde element düzeylerini belirlemeye yönelik yaptıkları çalışmada çiçek ballarında ortalama $Cd 4.53$ ppb, $Pb 55.2$ ppb, $Mn 0.309$ mg/litre, $Cu 0.350$ mg/litre, $Fe 4.90$ mg/litre ve $Zn 0.977$ mg/litre düzeyinde belirlemişlerdir. Bir sıralama yaptıklarında $Fe > Zn > Cu > Mn > Pb > Cd$ şeklinde sıralamış bunun dışında Zn, Pb, Fe ve Cd kirliliği olmadığını belirlemişlerdir.

Güney Doğu Anadolu Bölgesi ballarında Yılmaz ve Yavuz (1999) tarafından 30 bal numunesi içeren çalışmada ise ortalama $Fe 6.6 \pm 312$ mg/litre, $Cu 1.8 \pm 1.7$ mg/litre, $Zn 2.7 \pm 2.5$ mg/litre ve $Mn 1.0 \pm 0.7$ olarak tespit edilmiştir.

2.3.1. Alüminyum (Al)

Doğada fazla miktarda bulunan ve toksik etkisi olan bir metaldir. Periyodik cetvelde 3A grubunda yer alır. Bitkiler alüminyumu topraktan ve sudan alırlar. Biyolojik fonksiyonları henüz tamamen bilinmemektedir (Khandare ve Kao, 2006). Organizmada en önemli biriktiği alan olarak akciğerler, kemikler, tiroid bezi, karaciğer ve beyin sayılabilir. İnsan vücudunda alüminyumun birikmesi sonucunda görülen başlıca bozukluklar; kemik yumuşaması (osteomalazi), microcytic anemidir. Ayrıca sinir sistemini ve beyin rahatsızlıklarını kötü

etkileyerek bunun sonucunda da bir çeşit beyin rahatsızlığına (encephalopathy) ayrıca Parkinsona ve Alzheimer'a sebebiyet verebilir..

2.3.2. Arsenik (As)

Periyodik cetvelin 5A grubunda yer alır ve atom numarası 33'tür Arsenik; yeryüzünde oldukça fazla bir alana yayılmış haldedir. Yerkabuğundaki yoğunluk miktarı yaklaşık olarak 2 mg/L civarı bulunan bir metaloid elementidir. Suda çözünmez renk olarak grimsi, parlak görünümlü olan ve kırılabilen bir kristal bir yapıdadır.

İnorganik halde sodyum arsenit, bakır aseto arsenit, kurşun arsenat ve arsenik triklorür (pestisit), arsenik trioksit (kemirgen zehri), potasyum asit arsenat (kağıt ve deri üretim teknolojisinde) kullanılmaktadır. Organik bileşik olarak ise dimetil arsinat (bitki zehri), askeri endüstride monometilarsenat, difenilklor arsin arseno betain, betaklor vinilklor asrindir (kimyasal savaş gazı) gibi kullanım alanları bulunmaktadır. Tüm bunların dışında çeşitli arsenik bileşiklerinden porselen, cam, pestisit, renk veren maddeler, çeşitli parlatma/kaplama/vernik işleri ile kauçuk plastik sanayinde arsenikten faydalanılmaktadır.

Arseniğin zehirleme etkisi, hâli hazırdaki kimyasal biçimi, meydana gelen etkileşim şekli ve etkileşim süresine bağlı olarak değişmektedir. Pestisit (böcek zehri) olarak kullanılan arsenik triklorüre maruz kalınması durumunda, zehrin temas bölgesinde yanma ve olası bir bronkopnömoniye görülebilir. Arseniğin gaz hali olan arsin rengi olmayan, hafif sarımsak kokulu bir yapıdadır ve yine çeşitli sanayi sektörlerinde kullanılmaktadır. Arsin formunun zehirliliği, eritrositlerin parçalanmasına sebebiyet vererek şiddetli kansızlık ve sarılığa sebebiyet verir. Sonuç olarak arsenik insan organizması için oldukça zehirli bir yapıda olan ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından insanlarda karsinogenik (Grup1) şekilde tanımlanmış bir maddedir (Klassen, 2001).

2.3.3. Bakır (Cu)

Doğada hem saf halde, hem de çeşitli mineral bileşikler halinde fazla miktarda bulunur. Canlı organizmanın fizyolojik faaliyetlerinin sürekliliğinde önem arz eden elementlerden birisi olan bakır proteinlerin işlevlerini yerine getirmesinde de görev alır. C vitamininin organizmada kullanılabilmesinde görevi bulunmakla birlikte bağışıklık yapısında görev alır. Ayrıca bitkilerin büyümesi için oldukça önemlidir. Kanla emilmekte, bununla birlikte vücutta kimyasal katalizör görevi yapmaktadır.

Bakır, demir metabolizmasıyla alakalı olması sebebiyle demir eksikliğinde ortaya çıkan anemi rahatsızlığı bakır eksikliğinde de ortaya çıkmaktadır (Smith, 1976). Organizmada fazla miktarda bakır alınımında toksik etki ile karşı karşıya kalınabilir. Ayrıca karaciğerde, beyin ve böbrekte birtakım sistem bozuklukları oluşabilir.

Balda bulunan bakırın miktarı, diğer birçok elemente benzer biçimde arıların beslenmesine, mevsimsel koşullara ve çevre faktörlerine bağlıdır.

2.3.4. Mangan (Mn)

Kayaç yapıların birçoğunda yüzeysel olarak bulunmaktadır. Ancak doğada mangan saf olarak çok fazla bulunmaz. Genelde oksijen (O), sülfür (S) ve klor (Cl) vb. başka elementlerle bileşik halinde bulunur. Belli başlı mangan mineralleri piroluzit (MnO_2), rodokrozit ($MnCO_3$), manganit ($Mn_2O_3(H_2O)$), hausmannit (Mn_3O_4), rodonit ($MnSiO_3$) dir. Mangan görsel olarak krom ve demire benzeyen gri-beyaz bir renkte ve kırılma yapısında olan maddedir.

Mangan, çevre kirliliği etmeni olarak ağır sanayiden (ör: demir-çelik sanayisi), termik enerji santrallerinden, çeşitli maden yataklarından ve metal işleme eritme fırınlarından havaya karışabilir. Su ve toprağın yapısına ise daha çok doğal kaynaklardan, çevresel atıkların toprağa karışması ve atmosferik taşınım ile olabilir.

İnsan vücudundaki miktarı oransal olarak çok az olup %0.00005 civarındadır. Bu nedenle demir, bakır ve çinko miktarlarına bakıldığında bu oldukça az bir

miktardır. Organizmada sıklıkla kemiklerde, karaciğer ve böbrekte, pankreasta, meme ve diğer salgı yapıcı bezler mangan ihtiva etmektedir.

Mangan doğada bol miktarda bulunması ve insanlarda çok fazla eksikliğine rastlanmamasına karşın büyüme, kemik gelişimi ve döllenme üzerine etki ettiği bilinmektedir. İnsanlar için başlıca mangan kaynakları tüketmiş olduğumuz yeşil sebze ve meyveler ile baklagiller, çeşitli sert kabuklu kuruyemişler ile kahve ve çaydır (Sevgican, 1977).

Organizmada fazla miktarda mangan bulunması durumunda kronik halde mangan zehirlenmesi görülebilir. Mangan tıpkı çinko ve demir gibi fazla miktarda absorbe edilebilmekte, bununla birlikte safra kesesi ve bağırsak yoluyla vücuttan uzaklaştırılmaktadır.

2.3.5. Çinko (Zn)

Karmaşık sistemli büyük canlılardan tutun da bakterilere kadar var olan neredeyse tüm canlıların yapısında bulunan önemli eser elementlerden birisidir. Fizyolojik ve Biyolojik olarak eser elementlerin içinde özel bir konuma sahiptir. Neredeyse tüm biyolojik metabolizmalarda görevi vardır. Çinko saf halinden daha çok genelde bileşik halinde bulunan bir metaldir. Başlıca bileşik çeşitleri zinkit ($Zn_2S.SiO_4$), zinkit (ZnO), Simitserit ($ZnCO_3$) ve vurtzit (ZnS)'tir (Alpan, 1977).

İnsan vücudunda daha çok deri, saç, kemik, diş, kas yapısı ve karaciğerde bulunur. Organizmada başlıca görevleri nükleik asit metabolizması ile protein sentezi ve metabolizmasında, büyüme ve gelişme faaliyeti, hücre zarının korunması ve sabitleştirilmesi sayılabilir. 300'ün üzerinde enzimin içeriğinde yer alır ve enzimlerin kullanılabilmesi için önemi oldukça fazladır. Vücudun kendini onarma ve yenilenmesi ile zihinsel fonksiyonlarda, kanın stabilizasyonunda, alkali yapının dengesinde ve korunmasında önemli görevleri vardır. Bağışıklık sisteminin kuvvetlenmesine katkısı vardır

Diüretikler, stres, alkol tüketimi vb. etkenler organizmadaki çinko miktarını düşürebilir. Ayrıca gıdaların hatalı bir şekilde pişirilmesi de çinko miktarına etki eden faktörlerdendir.

Çinko eksikliklerinde hayvanlar ve insanlarda büyümede gerilik, saç dökülmesi iştahsızlık, travmaların iyileşme sürecinin uzaması, koku ve tat alma problemleri, cilt problemleri vb. sorunlar görülebilir (Dinçer, 2002; Yıldız ve Genç,1993; Biber, 1983). Diğer birçok ağır metal gibi fazla miktarlarda alınması halinde çeşitli toksik etkiler görülebilir.

2.3.6. Demir (Fe)

Organizmada hemoglobin, myoglobin ayrıca enzimlerin üretimi için bulunması şart olan bir mineral maddedir. Myoglobin ve Hemoglobin demir barındıran proteinlerdir. Hem adı verilen demir molekülü sayesinde oksijen taşınabilmekte ve hücrelere iletilebilmektedir. İnsanlar çeşitli gıdalar vasıtasıyla pek çok kaynaktan demiri temin edebilmektedirler. İnsan vücudunda bulunan demir miktarı 3-4 g civarında olup bu miktarın büyük kısmı (yaklaşık %70'i) organlara ve dokulara oksijeninin taşınmasında görev alan alyuvarların yapısındadır. Büyüme ve gelişme dönemlerinde ise elzem bir mineral madde olup vücudu hastalıklardan korunmada da büyük görev almaktadır. Demir eksikliğinde nöropsikolojik etkiler, kaşık tırnak, anemi ve mental performansta azalma durumları gerçekleşir. Fazla miktarda alınan demirin oluşturduğu başlıca belirti ve sorunlar; cilt renginde bozukluklar, şeker hastalığı, kısırlık, iktidarsızlık, adet düzensizlikleri, dalak ve karaciğer şişkinlikleri, hemokromatoz ve artrit sayılabilir (Biber, 1983).

2.3.7. Kurşun (Pb)

Kurşun renk olarak parlak mavimsi ve oldukça yumuşak olduğundan kolayca dövülebilen bir metaldir. Ayrıca kısmen zayıf bir iletkenliğe sahiptir. Aşınmaya

dayanıklıyken havayla temas ettiğinde yüzeyi oksitlenir ve kararma gösterir. Doğada genelde sülfür, çinko, demir, gümüş ve bakırla çeşitli bileşikler halinde bulunabilmektedir (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Kurşun sahip olduğu düşük erime noktası nedeniyle ve dayanıklı bir metal olması sebebiyle günümüz sanayisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Örnek olarak akaryakıt katkısı, enerji depolama sistemleri (pil, akü), lehim teknolojisi, askeri malzeme üretimi, çeşitli veri ve enerji iletim sistemleri (kablo) ve boya sanayinde kullanım alanı olarak sayılabilir (Varma ve Doty, 1979).

Canlı organizmada fazla miktarda kurşun alımı genetik mutasyonlar oluşturan(mutajenik), fetal büyümeyi etkileyen ve bozan, malformasyonlara neden oluşturan (teratojenik) ayrıca kanser oluşturuucu etki gösterebilir. Kurşun insanlar için toksik etki yaratmakta, ancak bu etki diğer birçok ağır metalde olduğu gibi kurşunun organizmadaki yerleşimi ve yarılanma zamanı gibi faktörler nedeniyle çeşitlilikler gösterebilmektedir (Varma ve Doty, 1979). Çevre kirliliğine sebebiyet vermesine buhar, toz ve duman şeklindeki uçucu haldeki kurşun içerikli bileşikler ve akaryakıt katkısı olarak kullanımı gösterilebilir (Baysal, 2018).

2.3.8. Nikel (Ni)

Nikel doğada çok az miktarda elementel halde bulunabilir. Doğal çevrede daha çok oksijen ve sülfürle bileşik halindedir. Havada bulunma oranı çok düşüktür ancak Litosferin %0.01'den fazlasını oluşturur. Bazı nikel bileşiklerinin kanserojen etki gösterdiği genel olarak kabul edilmektedir. İnsanlara bulaşan nikelin kaynağı olarak hava, besin ve tütün mamulleri sayılabilir. Nikelin insan sağlığına etkisini gösterme açısından sanayi işletmelerinde ve daha çok aşırı miktarda nikel ve türevlerinin işlendiği yerlerde, ortamı soluyan çalışanlarda akciğer ve sinüs tümörlerine rastlanıldığı görülmüştür (Özdilek, 2002).

2.3.9. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum (Cd) kolayca şekil alabilen, parlak gümüş renginde bir ağır metaldir. Kadmiyumun vücuttaki en belirgin görevi çinko üretimine yardımcı

olan mineral madde olmasıdır. Bununla birlikte günümüzde kadmiyum çevre tahribatlarında adı geçen ağır metaller arasında yer almaktadır.

Kadmiyum günümüz sanayisinde çeşitli kullanım alanları bulmaktadır. Örnek olarak kadmiyum/nikel pilleri ile çeşitli boyaların üretiminde, sıvı korozyona karşı dayanıklı olması nedeniyle gemi üretim teknolojileri kullanım alanı olarak sayılabilir. Kadmiyumun önemli kontaminasyon (bulaşma) kaynaklarının başında rafine edilmiş gıdalar, sigara ve kömür dumanı, kabuklu deniz ürünlerinin tüketimi, çay, su iletim boruları, çeşitli gübreler, kahve ve sanayi üretim tesislerinin baca gazları gelmektedir.

Vücutta birikmesi toksik etkiye sahiptir. Kadmiyumun vücutta aşırı birikimi sonucu bazı organlarda ve enzim fonksiyonlarında görev alan çinkonun yerine geçerek söz konusu faaliyetlerin doğru bir şekilde yerine getirilmesini engelleyebilmektedir (Biber, 1983).

Yeni doğan bebeklerin vücutlarında kadmiyum bulunmamaktadır. Bunun nedeni civa ve kurşunun aksine bu metal kan yoluyla veya plasenta ile anneden bebeğine geçmemesidir. Zamanla ve yaşın ilerlemesi ile birlikte organizmadaki kadmiyum seviyesi artış göstermekte ve 50 yaş civarında en yüksek seviyeye ulaşmakta ve sonrasında bu miktarı düşmektedir.

İnsan vücudunda eser miktarda kadmiyum bulunmaktadır. Günlük olarak 40 µg civarı kadmiyum atılarak vücuttan uzaklaştırılabilmektedir. Vücutta biriken fazla miktarda kadmiyum prostat kanseri, kansızlık, kusma, üreme bozuklukları çeşitli akciğer hastalıkları, kısırlık, doku tahribatları, bağışıklık ve merkezi sinir sistemi sorunları, psikolojik rahatsızlıklar, ishal, böbrek üstü bezi tahribatı, kronik sorunlar, kemik rahatsızlıkları, karın ağrıları, DNA hasarı nedeniyle kanserin tetiklenmesi gibi sorunlar baş gösterebilir (Kurbanova ve ark., 1998).

2.3.10. Selenyum (Se)

Yaklaşık 200 yıl önce 1800'lerin başında İsveç asıllı Jons Jakob Berzelius tarafından tanımlanmıştır ve yaklaşık 100 yıl sonrada eser element olarak fonksiyonları belirlenmeye başlamıştır. Yüksek yoğunluğu toksik etkiye sahip olan bu ametalin eser element olarak düşük yoğunlukta bulunması ise vücut için esansiyeldir (Şimşir ve Özgen, 2010).

2.4. Mineral Maddeler

Yapılan çalışmalarda görülmüştür ki balın içeriğinde yer alan belli başlı mineraller öncelikle potasyum, kalsiyum ve sodyumdur (Ötleş, 1995).

Şahin ve Gül (2004) yapmış oldukları Ula yöresine ait ballarda yaptıkları çalışmada saptadıkları toplam mineral madde miktarı ortalama olarak %0.57 civarındadır. Üren ve ark. (1998) yapmış oldukları çalışmalara göre, Türkiye'deki üretimi yapılan balların içerdiği miktar olarak en yüksek olan mineral elementin potasyum olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada Potasyum, manganez, bakır, çinko, manganez, kadmiyum ve demir mineralleri araştırılmış. Yapılan çalışmada görülmüştür ki salgı balının mineral madde içeriği olarak çiçek ballarına zenginliği daha fazladır. Sadece kalsiyum miktar olarak çiçek balında daha yüksek tespit edilmiştir. Çiçek balında bulunan toplam mineral madde içeriği 13.4 mmol/kg, salgı balının içeriğinde ise bu miktar 52.5 mmol.kg⁻¹ tespit edilmiştir.

2.5. Vitaminler

Vitaminler karbon, oksijen ve hidrojen elementlerini kesinlikle içerirler. Bir kısmında azotta bulunur. Sindirime uğramadan direkt olarak kana karışan bir yapıları vardır. Monomer haldedirler bu nedenle hücre zarından rahatlıkla geçerler. Vitaminler enerji kaynağı değildirler. Bazı enzimlerin yapısında yer alırlar. Genelde sıcaklık, ısı ve metal iyonlarından etkilenirler. Eksiklikleri halinde her birinde farklı farklı metabolik rahatsızlıklar oluşabilir. Birbirlerinin yerine geçemezler yani tüm vitaminlerin kendine has görevleri vardır bu nedenle bir vitaminin yerini başka bir vitamin dolduramaz. Yağda ve suda çözünen vitaminler olarak iki gruba ayrılabilirler. Bunun organizma

açısından en büyük etkisi şu şekilde görülmektedir ki suda çözünen vitaminler (B vitaminleri ve C vitamini) vücutta depolanamamaktadır. Bu nedenle bu iki vitamini günlük olarak almak önemlidir.

2.5.1. Vitaminlerin Kaynakları

Vitamin kaynakları biz insanlar için öncelikli olarak bitkisel ve hayvansal gıdalardır. Bununla birlikte bir kısım vitaminleri organizmamızda yetersiz olsa da üretebilir ve sentezleyebiliriz. Örnek olarak, vücutta 7-Dehidrokolesterol ($C_{27}H_{44}O$)’dan sentezlenen ve kolekalsiferol adıyla bilinen vitamin D3, triptofan aminoasidinden sentezlenen B3 (niasin) vitamini ve kalın bağırsakta yer alan bakteriler tarafından sentezlenen tiamin, pridoksin, niasin ve phytomenadionedir (B1, B3, B6 ve K). Bunların dışında kololamin yani B12 vitaminin de bağırsak florası tarafından sentezlenebildiği halde emilim sağlanamadığı için bunun yararı yoktur. C vitamini (Askorbik asid) insan organizmasında sentezlenememektedir, bu nedenle sadece dışarıdan aldığımız gıdalardan temin edebiliriz (Combs, 1998; İnan ve Gül, 2001).

2.5.2. Balda Eser Miktarda Bulunan Vitaminler

Bal başlı başına bir vitamin kaynağı değildir. Yani vitamin kaynağı olarak görmek doğru değildir. Elbette balda eser miktarda birçok vitamin (B, C, E, K) bulunabilir. Balda bulunan C ve B grubu vitaminlerin balın antioksidan özelliğine katkı sağladığı bilinmektedir (Chua ve ark., 2013).

2.5.3. Riboflavin (B2 Vitamini)

Gıdanın enerji dönüşümünde görev alır. Bütün bitkiler ve bazı mikroorganizmalar sentezleyebilir. Memeli türler ise sentezleyemez bu nedenle dışarıdan almak zorunda olduğumuz bir vitamin türüdür. Faydaları sayılacak olursa şekerin dengelenmesi, yaşlanma etkilerinin geciktirilmesi, serbest radikalın zararlarının azaltılması gösterilebilir. B2 vitamini ışık altında hızlı bir şekilde parçalanır. Ancak ısıya karşı dayanıklı bir yapıdadır. İnsan vücudunun günlük ihtiyacı olarak çocuklarda yaklaşık 0.6 mg/gün, yetişkin

bireylerde ise 1-2 mg/gün kabul edilir. B2 vitamin eksikliğinde; sindirim problemleri, ağızda, gözlerde, deride çeşitli lezyonlar görülebilir (Depeint ve ark., 2006).

Balda bulunan B2 vitamini elde edildiği koşullara göre değişmekle birlikte genel ortalama 0.01 ile 0.02 mg/100 g'dır (Ajibola ve ark., 2012).

2.5.4. Niacin (B3 Vitamini)

Karbonhidratların, yağlar ve proteinlerin enerjiye dönüştürülmesinde önemlidir. Alzheimer hastalığına etkili olduğu bilinmektedir. Kan dolaşımı ve kolesterol dengesinin sağlanmasında görev alır. Büyüme ve çeşitli hormonların sentezi için önem arz eder. Niacin yaygın biçimde bulunan bir vitamindir. Eksikliğinde; niacin ve triptofan eksikliği ile oluşan pellegra yani derinin görünür alanlarında kızıl renkte lekeler belirir ayrıca mental konfüzyon, dermatit (deri iltihabı), iştahsızlık, halsizlik, sindirim bozuklukları, uykusuzluk, ishal, demans ve depresyon görülebilir (İnan ve Gül, 2001; Combs, 1998; Depeint ve ark., 2006; Murray ve ark., 1996)

Balda bulunan B3 vitamini elde edildiği koşullara göre değişmekle birlikte genel ortalama 0.1 ile 0.2 mg/100 g'dır (Ajibola ve ark., 2012).

2.5.5. Pantotenik Asid (B5 Vitamini)

Anti-stres vitamini olarak bilinir. Kırmızı kan hücrelerinin oluşumunda görev alır. B5 vitamini bitkisel ve hayvansal gıdalardan temin edilebilen bir vitamindir. Yağ, karbonhidrat ve protein metabolizmaları için gereklidir ve bu nedenle sindirimde oldukça önemi vardır. B5 vitamini yiyeceklerde bol miktarda bulunması nedeniyle eksikliğine pek karşılaşılan bir durum değildir. Bu yüzden B5 vitamini eksiklik tablosu insanlar için çok iyi tanımlanamamıştır. Yapılan deneysel eksikliğinde; halsizlik, uyku düzensizlikleri, baş ağrısı, bulantı, kusma, karın ağrısı ve gaz sorunları gibi sorunlar, sinir sistemi bozuklukları gibi belirtiler görülmüştür (İnan ve Gül, 2001).

Balda bulunan B5 vitamini elde edildiği koşullara göre değişmekle birlikte genel ortalama 0.02 ile 0.11 mg/100 g'dır (Ajibola ve ark., 2012).

2.5.6. Pyridoxine (B6 Vitamini)

Vücudumuz için B6 vitaminine yüzden fazla kimyasal tepkimede ihtiyaç duyarız. Öncelikli olarak sinir sisteminin düzenli bir şekilde faaliyetini sürdürmesinde önem taşır.

B6 vitamininin eksikliğinde çeşitli reaksiyonlar görülür, bunlardan bazıları dudak çeperlerinde yara, halsizlik hali ve saç dökülmesi gibi belirtilerdir. En önemli B6 vitamin kaynakları balık ve sakatattır. Bunun dışında birçok meyvede de B6 vitamini bulunabilir. Belli başlı olarak nükleik asit sentezinde, amino asitlerin dönüşümlerinde, ayrıca amino asitlerin sindiriminde (ince bağırsakta), derinin ve sinir sisteminin sağlıklı bir yapıda olmasında görev alır. Vücuttaki kolesterol ve yağ miktarını kontrol etmede ayrıca önemi vardır. (Ekinci, 2005; Ericson ve ark., 2008; Matxain ve ark., 2006). Genel kabul gören günlük gereksinimi çocuklar ve erişkinlerde farklılık göstermekle birlikte 0.3 ile 2 mg, arasındadır. Eksikliğinde; sinir iltihabı (nörit), çeşitli koordinasyon bozuklukları, ruhsal/sinirsel dengesizlikler ve bozukluklar ayrıca anemi ve dermatit görülebilir (Combs, 1998; Ericson ve ark., 2008).

Balda bulunan B6 vitamini elde edildiği koşullara göre değişmekle birlikte genel ortalama 0.01 ile 0.32 mg/100 g'dır (Ajibola ve ark., 2012)

2.5.7. Folik Asid (B9 Vitamini)

Organizmanın yeni hücreler üretmesinde ve üretilen bu hücrelerin korumasında görevleri olan bir vitamindir. DNA değişikliklerinin önlenmesinde görev alır. Karbonhidratların enerjiye dönüşümü ile DNA ve

RNA üretimi için de gereklidir. Günlük gereksinimi 400-600µg'dır. Folik asid eksikliğinde; yorgunluk, halsizlik, uyuşukluk, depresyon hali, DNA sentezinin bozulması, hafıza ve algılama problemleri görülebilir (Anonim, 2019a)

Balda bulunan B9 vitamini elde edildiği koşullara göre değişmekle birlikte genel ortalama 0.002 ile 0.01 mg/100 g'dır (Ajibola ve ark., 2012).

2.5.8. Askorbik Asid (C Vitamini)

Antioksidan özelliği olan bir vitamindir. Renk olarak hafif sarı veya beyazımsı renkte, kristalimsi ve kokusuz bir yapıdadır. Moleküler formülü $C_6H_8O_6$ şeklindedir. Ketolaktondur ve 176.12 g moleküler ağırlığa sahiptir. Antioksidan etkisi dışında C vitamininin diğer bir faydası kollajen (kıkırdak, kemik ve eklemleri oluşturan bir protein) oluşumuna katkı sağlaması ayrıca osteoid doku, bağ dokusu ve dişin dentin tabakasının sürekliliğinin sağlanmasına fayda sağlamasıdır. Bunun dışında demir emiliminde görev alır. Travmaların iyileşmesinde önem arz eder. Askorbik asid ışık ve ısıdan çabuk etkilenecek şekilde tahrip olur. Askorbik asid havayla temasla çabuk oksitlenmekte ve bu nedenle etkinliğini kaybetmektedir.

İnsan için günlük gereksinimi birçok çalışmada 30 ila 200 mg/gün arasında olduğu konusunda birçok farklı fikir bulunmaktadır. Günlük önerilen C vitamini miktarı farklı görüşler olsa da ortalama olarak 60-75 mg civarı olup bu değer düşük olduğunu ve bu nedenle 100-200 mg'a yükseltilmesi gerektiğini düşünen örgütler de bulunmaktadır (Anonim, 2003). Eksikliğinde görülen rahatsızlıklar diş etlerinde çekilme (skorbüt), kemiklerde büyüme geriliği, yaraların geç iyileşmesi ve kan damarlarının kolay bir şekilde zedelenmesi gibi rahatsızlıklar gözlemlenebilir. C vitaminin vücuttan atılımı deri veya sindirim yolu ile yapılır ve depo edilebilen bir vitamin değildir.

Balda bulunan C vitamini elde edildiği koşullara göre değişmekle birlikte genel ortalama 2 ile 2.5 mg/100 g'dır (Ajibola ve ark., 2012).

2.6. Şekerler

İçerik olarak balın yaklaşık %76'sı çeşitli şekerlerden oluşmaktadır. Fruktoz, glukoz bu şekerlerin ağırlığını oluşturmakla birlikte sakkaroz ve maltoz gibi diğer disakkaritler de balda bulunabilmektedir. Bilindiği üzere şeker bir karbonhidrattır ve baldaki en önemli karbonhidratlar, monosakkaritler de denilen basit şekerlerdir. Balların tümünde en fazla bulunan monosakkaritler; glukoz ve fruktozdur. Balın çeşitliliğine göre aralarında şeker kompozisyonu bakımından birçok farklılıklar görülebilir (Bogdanov, 1996).

Tolon (1999) çam ballarında yapmış olduğu bir çalışmada invert şeker miktarının %64.60 ile %78.31 arasında değiştiğini tespit etmiştir. Şahinler ve Gül (2004) ise Muğla ili Ula yöresindeki çam ballarında yapmış olduğu çalışma sonucu ortalama %67.50 invert şeker ve ortalama %3.99 sakkaroz bulunduğunu bildirmiştir (Çizelge 2-11).

Çizelge 2-11 Muğla ili ula yöresi çam ballarının kimyasal özellikleri (Şahinler ve Gül 2004)

Özellikler	Ortalama Değer
İnvert şeker (%)	67.50 ± 1.03
Sakkaroz (%)	3.99 ± 0.16
Mineral içeriği (%)	0.57 ± 0.055
Rutubet (%)	17.20 ± 0.06
pH değeri	4.45 ± 0.02
Asitlik (meq/kg)	25.73 ± 1.02
Diastaz sayısı	29.40 ± 0.3
HMF (mg.kg ⁻¹)	5.45 ± 0.65
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	1.13 ± 0.10

2.6.1. Sakkaroz

Şeker denilince aklımıza ilk gelen şeker türüdür sebebi ise çay şekeri veya evsel kullanım için kullandığımız şekerin sakkaroz olmasıdır. Daha çok şeker kamışı veya ülkemizde olduğu gibi şeker pancarından elde edilir, kimyasal formülü ($C_{12}H_{22}O_{11}$) şeklindedir. Aslında daha düşük molekülü birbirinden iki farklı şekerden (glukoz + fruktoz \rightarrow sakkaroz + su) oluşur. Yiyecek ve içeceklerde bulunan ve sindirimde kullanılan sakkaroz sindirim öncesi bu iki şekere ayrıştırılmaktadır. Sakkarozun ülkemizde sahte bal imalatında veya taklit balın tespitinde önemi oldukça fazladır. Üreticiler pancar şekerini besleme zamanı dışında nektar zamanı (arıların en fazla besin bulduğu dönem) arılara gıda olarak vermekte ve bu şeker ile bal üretimini sağlayabilmektedir. Bunun tespiti ancak kimyasal analizle anlaşılabilmekte, duyu ile tespitinin mümkün olmaması nedeniyle gerçek bal üretimi sekteye uğramaktadır. Son yıllarda ise mısır şurubunun pancar şekerinden ucuz olması nedeniyle sakkarozla göre mısır kökenli glukoz kullanımını artmıştır. Bu nedenle günümüzde sakkaroz oranı balın gerçekliğine bir geçerlilik katmamakta glukoz/fruktoz oranının incelenmesi önem arz etmektedir.

2.6.2. Fruktoz

Bilimsel formülü ($C_6H_{12}O_6$) şeklindedir. Gerçekte meyve şekeri olarak bilinir. Pekmez, bal, birçok meyve ve sebzelerin büyük bir çoğunluğunda kendi halinde bulunan altı karbonlu bir monosakkarit şeker türüdür. Beyaz katı bir görünüme sahiptir ayrıca diğer tüm şekerler gibi suda çok kolay çözünür. Piyasada bulunan veya üretim sektöründe kullanılan fruktoz daha çok mısır bitkisi ürününden elde edilir.

2.6.3. Glukoz

Vücudumuzun en temel enerji kaynaklarından; kaynak olarak özellikle karbonhidrat içeren gıdalar ve meyvelerden sağlanan bir tür şekerdir. En başta beynimiz olmak üzere, sinir sistemine ait hücreler de dâhil vücudun enerji üretimi için bu şeker türüne ihtiyaç duyarız. Tıp bilimi için de oldukça önemli olan Glukoz değerleri eğer dengeli bir şekilde ise vücut normal işleyişini sürdürür. Kimyasal formülü $C_6H_{12}O_6$ şeklindedir.

Piyasada son kullanıcıya satışı çok fazla olmayan ancak birçok gıdanın üretiminde yoğun bir şekilde tek başına bazen de sakkarozla birlikte kullanılan bir şeker türüdür. Genelde mısırdan elde edildiği için "mısır şurubu" yada "mısır şekeri" denmektedir.

Birçok meyvede glukoz ve fruktoz doğal şekilde birlikte bulunur. Örneğin glukoz/fruktoz yüzdesi muzda yaklaşık 5/5, üzümde 7/8, elmada 3/6, şeftalide 2/2, kayısıda 12/5'dir, balda bu oran ise yaklaşık 5/5'dir (Eksi, 2019).

2.7. pH Değeri ve Asitlik

Balın en dikkate değer kalite ölçütlerinden biride asitlik değeridir. Balın içeriğinde bulunan enzimler asidik bir yapı oluşturduğu ve yüksek miktarlarda enzim içeriğine sahip olan balların aynı zamanda yüksek miktarda asit ihtiva edeceği bilinen bir gerçektir (Ötleş, 1995; Crane, 1990).

Yılmaz ve Küfrevioğlu (2001) yapmış oldukları bir çalışma ile Doğu ve Güneydoğu Anadolu'dan temin ettikleri bal numunelerinde tespit ettiği ortalama değerler pH 3.8, laktonik asitlik 7.4 meq/kg ve serbest asitlik 22.3 meq/kg şeklindedir (Çizelge 2-12). Türkiye'deki çam ballarında ise ortalama pH değeri 4.36, serbest asitlik 27.16 meq/kg, lakton değeri 3.18 meq/kg ve toplam asitlik ise 30.84 meq/kg olarak bulunmuştur (Çizelge 2-13) (Haroun, 2006).

Çizelge 2-12 Doğu ve güneydoğu anadolu bölgesinden toplanan balların içeriği (Yılmaz ve Küfrevioğlu, 2001)

Analitik Değerler	Ortalama	Değişim Aralığı
Nem (%)	16.0	14.6 – 19.4
İnvert şeker (%)	70.3	67.6 – 75.3
Sakkaroz (%)	1.8	0.4 – 4.5
Kül %	0.1	0.02 -0.43
pH değeri	3.8	3.2 – 4.3
Diastaz sayısı	14.6	9.0 – 26.1
HMF (mg/kg)	3.3	0.0 – 11.5
Serbest asit (meq/kg)	22.3	14.0 – 30.5
Lakton (meq/kg)	7.4	4.0 – 10.5
Prolin (mg/100g)	53.0	30.0 – 86.0

Çizelge 2-13 Çam balının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Haroun, 2006)

Analitik Değerler	Ortalama	Değişim Aralığı
Nem (%)	16.90	14.90- 15.78
Briks (%)	82.45	81.34- 83.35
pH Değeri	4.36	3.95- 4.95
Serbest asit (meq/kg)	27.16	20.50- 32.20
Lakton (meq/kg)	3.18	1.70-4.50
Toplam asitlik (meq/kg)	30.84	22.20-36.20
Protein (µg/g bal)	853.86	717.00- 1122.00
Fruktoz (%)	30.61	27.24- 35.06
Glukoz (%)	23.51	19.98- 28.10
Sakkaroz (%)	3.02	1.59- 4.76
F/G	1.31	1.12- 1.43
Glukoz/nem	1.49	1.25- 1.85
Diastaz sayısı	13.85	8.5-21.40

2.8. Hidroksimetil Furfural (HMF)

Hidroksimetil furfural, bir takım gıdaların ısıtılma tabi tutulmaları halinde içeriklerinde yer alan amino asitler ve indirgen yapılı şekerlerin birbirleri arasında tepkimeye girmesi (buna “Maillard Reaksiyonu” da denilebilir) ile ortaya çıkan bileşik yapıda bir maddedir. Bal, pekmez gibi gıdalarda HMF bulunabilir ancak miktarının belli sınırlar içinde olması beklenir. Bunun nedeni HMF'nin genotoksik, sitotoksik ve tümöre neden olmasıdır. Örnek olarak bu sınır TGK Bal Kodeksine göre (Tebliğ No: 2012/58) balda en fazla 40 mg.kg⁻¹'dir. Balın doğal yapısında bulunması veya uzun zaman bekletilmesi halinde balın içeriğindeki miktarının artması normal bir durumdur. Bu nedenle balın tazeliğini göstermesi açısından HMF miktarı bir gösterge sayılabilir. Maillard reaksiyonları gıda kalitesinin hem gelişmesine hem de azalmasına neden olmaktadır (Friedman, 1996). Bunların dışında Heksozların (altı adet karbon içeren monosakkaritler) asidik bir yapı içerisinde ısıya tabi tutulması halinde HMF oluşabilmektedir.

Balın kalite yapısının belirlenmesinde HMF miktarı kullanılan bir kıstastır. HMF taze ballarda bile az miktarlarda bulunabilir. Balda HMF miktarının 150 mg.kg⁻¹'den fazla olması bala sonradan invert şeker katıldığına bir belirtisidir (Tosive ark., 2002; Jing ve Kitts, 2004).

Bunların dışında baldaki HMF oluşumunu etkileyen faktörleri saymamız gerekirse, balın şeker yapısı, pH değeri, mineral madde yapısı, toplam asitlik değeri, ayrıca balın üretim süreci, depolama ortam sıcaklığı ve süresi de oldukça önemlidir (Krell, 1996).

Son yıllarda üreticiler perakende bal satışında uzun süre balın akışkan kıvamını korumak ve albenisini arttırmak maksatlı kaynatma kazanı denilen ve balın depolaması için kullanılan makineler kullanmaya başlamıştır. Üreticiler birkaç farklı modeli çıkan bu ürünleri teneke içinde su ile temas eder şekilde, direkt balla temas eden rezistans ya da ısıtıcı yüzey (gizli rezistanslar) şeklinde modellerini kullanabilmektedirler. Perakende satıcılar sürekli olarak satışa hazır halde bal bulundurmak için kaynatma kazanında balı nispeten oda

sıcaklığından yüksek sıcaklıkta aralıksız tutmayı tercih etmekte ya da kristalize hale gelmiş balı kısa sürede akıcı hale getirmek için yüksek ısıya tabi tutabilmektedirler. Yüksek ısıda kaynatılan bal kristalize olma özelliği zarar görmekte ve bu şekilde satış ortamında, vitrinde uzun süre akıcı ve daha albenisi yüksek halde gözükmektedir. Tüm bu hatalı işlemlerin olası sonucu organizmamız için zararlı olan HMF üretimidir.

Wang ve ark. (2004) tarafından balın yapısında HMF miktarının yükselmesine ilişkin balın depolama süresi ve işleme koşullarının etkisine ait yapılan bir çalışmada, işleme koşullarının esmer buğday ballarında %23 oranında HMF artışına ve 6 aylık depolama sonucunda ise HMF oranının 1.02 mg/100g'dan 1.81mg/100g'a (%77 artış) yükseldiğini tespit edilmiştir.

Doğaroğlu (1999) tarafından 5 gün süresince 45°C'de muhafaza edilen balların HMF miktarının normalinden iki kat, 63°C'de 30 dakika süresince bekletilen ballarda ise HMF değerlerinin ise normalinden 3 kattan daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Tolon (1999) tarafından yapılan çalışmada ise HMF miktarları 10.13 mg.kg⁻¹ ile 15.15 mg.kg⁻¹ arasında değiştiği görülmüştür.

2.9. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

Işının maddeyle etkileşim durumunu Spektroskopi inceler. Spektrometri ise özellikle elektromanyetik ışın şiddetinin detektörler yardımıyla ölçülmesi olarak ifade edilebilir (Eroğlu ve Aksoy, 2003). Uyarılma halinde temel durumdan bir üst durumdaki enerji seviyesine yükselen atomlar kararsız bir yapıdadır ve kısa süre sonra bu halleri son bulur. Emisyon spektrometresi, kararsız durumdaki söz konusu bu atomların eski durumlarına dönerken çevreye verdikleri ışınlarının ölçülerek kayıt altına alınmasıdır.

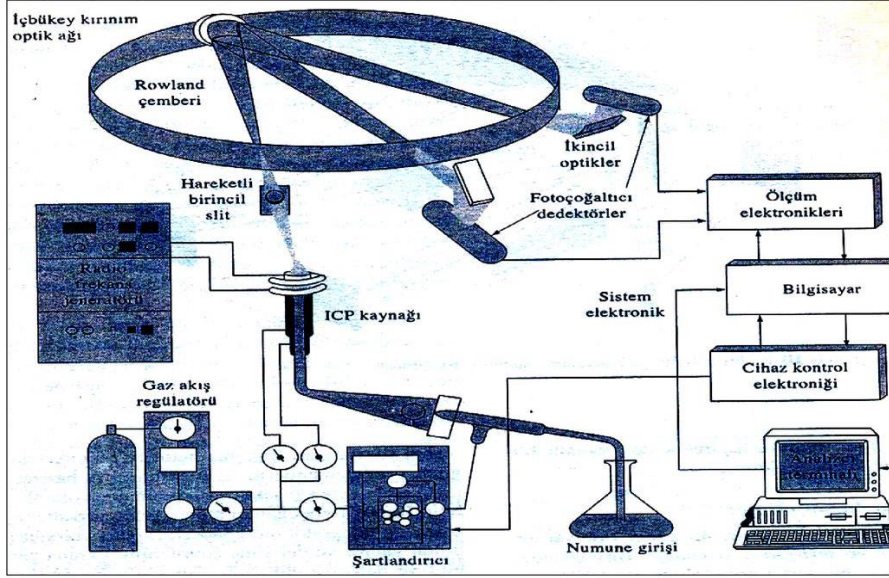
Tüm elementlerin içerikleri itibariyle atom numaraları ve sahip oldukları elektron sayılarının farklılığa göre çevreye yaydıkları bu ışınlar farklı durumdadır. Spektrometrik yöntemler ışının absorpsiyon, emisyon, lüminesans (floresans-fosforesans), saçılma şiddetinin ölçülmesi ilkesine

dayanır (Eroğlu ve Aksoy, 2003). Atomik emisyon spektrometrisi (AES), uyarılmayı sağlayan enerji kaynağının tipine göre isimlendirilir. Elektriksel boşalım ve plazma gibi yüksek enerji kaynağı kullanılan yöntemlere ise atomik emisyon spektroskopisi (AES), alevin kullanıldığı yönteme alev emisyon spektroskopisi denir. AES’de plazma kaynakları kullanılan en önemli ve yaygın kaynaklarından biri haline gelmiştir. Plazma, nötr gaz, katyon ve elektron içeren iletken bir gaz karışımı olarak nitelendirilebilir. Oksijenin yüksek kısmi basıncı nedeniyle, kullanıldığı absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi yöntemlerinde, toprak alkali elementleri, nadir toprak elementleri ve bor, silisyum gibi bozunmayan oksit ve hidroksit radikaller oluşturan elementlerin analizinde duyarlılık azdır. Argon gazı ile oluşturulan plazmada ise böyle bir sorun görülmemiştir (Anonim, 2019d).

ICP tekniğinde plazma gazı olarak argon (Ar) kullanıldığından, indüktif eşleşmiş plazmada Argon, iyonlaşmış Argon ve elektron bulunduğunu söylemek mümkündür. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı i ie geçmiş c kuvars tüpten (torch) yapılmıştır. Argon, en dış ve ara borudan helezonik bir şekilde geçerek borunun ucuna, genellikle bakırdan üretilmiş su soğutmalı indüksiyon bobininin sardığı bölüme ulaşır. Radyo indüksiyon jeneratörünün gücü 27 veya 41 Mhz’de 0.5-2 kw’tır. Argon gazı akımında bir elektron kaynağı ile ilk elektronların oluşturulması sağlanır ve argon atomları çarpışarak argon iyonları daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlar. Etkileşimden dolayı iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlar. Ortamın akışa karşı gösterdiği direnç ile ortamın sıcaklığı 10000 K’e kadar yükselir ve hamlacın ucunda manyetik alan oluşturulur. Argon gazı numuneyi plazma içerisinde taşır. Numune cihaza buhar (elektrotermal buharlaştırıcılarla), aerosol (argon gazı yardımıyla) ve ince toz halde (lazerle) olmak üzere c farklı şekilde ilave edilebilir (Eroğlu ve Aksoy, 2003; Anonim, 2019d).

Sonuç itibariyle ICP-OES yöntemi AAS tekniklerine kıyasla, birçok elementin(multielement) aynı anda ölümü, inert Argon atmosferinde daha etkin bir atomlaştırma yapması, lineer çalışma aralıklarının daha geniş olması, düşük dedeksiyon limitte çalışabilmesi önemli avantajlarındandır (Eroğlu ve

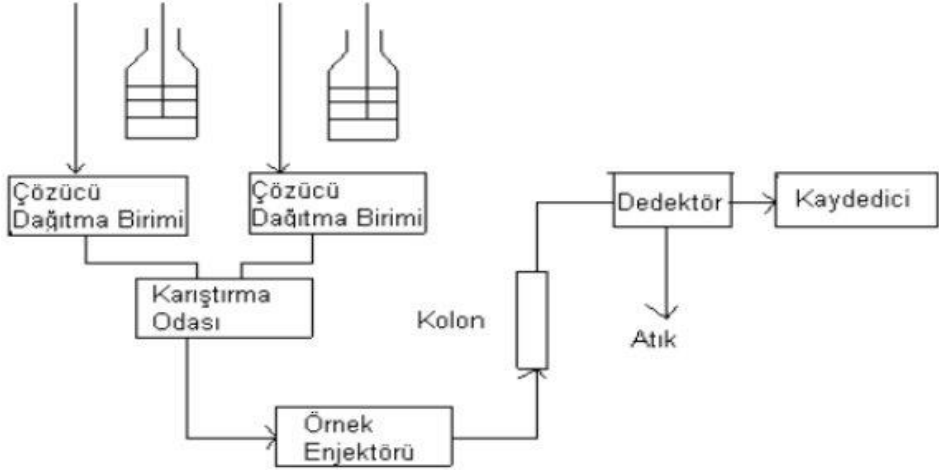
Aksoy, 2003). Numunenin çok az olduğu durumlarda bile iyi sonuçlar elde edilmektedir. ICP-OES Spektrofotometre cihazının şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2-1 ICP-OES spektrofotometre cihaz şeması

2.10. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

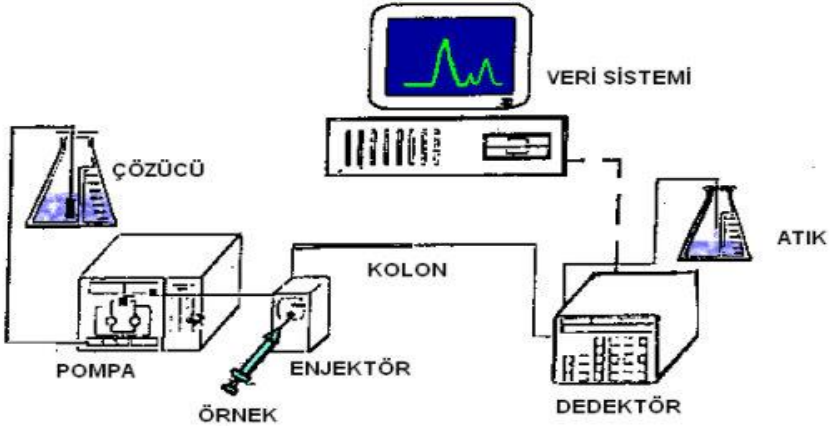
Kromatografik analiz çeşitleri basit yapıdaki ham durumda olan maddeler gibi ilaç, yem, gıda ve benzeri karmaşık yapıda olan ürünlerin analizlerine kadar oldukça fazla çeşitliliğe sahip alanlarda fayda sağlamaktadır. Aynı anda sayıca oldukça fazla bileşenin bir arada analizine imkan sağlayan bu yöntemlerden kalitatif ve kantitatif olarak; katkı maddeleri, kalıntı ve bulaşmaların tespitinde de kullanılmaktadır. Kromatografi çeşitleri; gaz kromatografisi (GC), sıvı kromatografisi (LC), yüksek basınçlı (performanslı) sıvı kromatografisi (HPLC), ince tabaka kromatografisi (TLC), kağıt kromatografisi (PC). HPLC cihazı çalışma prensibini gösterir Şekil 2-2’de ve genel gösterimi Şekil 2-3’te verilmektedir.



Şekil 2-2 HPLC cihazı çalışma prensibi

Şekil 2-2 de gözüktüğü gibi HPLC cihazı belli başlı 3 bölümden oluşmaktadır.

- Çözücü dağıtma bölümü
- Ayırma kolonu
- Dedektör ve kaydedici sistem



Şekil 2-3 HPLC cihazının genel gösterimi

Yapılan su çalışmada kullanılan HPLC cihazı Şekil 2-4'te verilmektedir.



Şekil 2-4 HPLC cihazı

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi cihazının (HPLC) genelde uçucu olmayan organiklerin tespitinde kullanılan bir cihazdır. Bu yöntemle amino asitlerin, proteinlerin, nükleik asitlerin, hidrokarbonların, yağ asitlerin, karbonhidratların, fenollerin, pestisitlerin ve antibiyotiklerin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Bal Materyalleri

Yapılan bu çalışmada, tümü çiçek ballarından oluşan toplam 59 süzme bal numunesi kullanılmıştır. Balların hangi nektar özelliklerini taşıdığı (örneğin; Keven Balı, Kekik Balı, Ada Çayı Balı vb.) konusunda numune alınan birçok üretici beyan vermiş olsa da bunların net bir veri kabul edilemeyecek olması nedeniyle dikkate alınmamıştır. Numunelerden 56 adedi 2017, 2018 ve 2019 yıllarında Karaman il merkezi ve 5 farklı ilçe merkez ve köylerinden toplanarak bir araya getirilmiştir. 3 numune ise piyasadan temin edilmiştir. Numune saklama kapları nemden ve havadan etkilenmeyecek şekilde sıkıca kapatılarak, analiz süresine kadar karanlık ortamda (kutu içerisinde) ve oda sıcaklığında (+21°C) muhafaza altına alınmıştır.

Toplanan bal numuneleri Şekil 3-1'de verilmektedir.



Şekil 3-1 Toplanan bal numuneleri

3.1.2. Numunelere Ait Bilgiler

3.1.2.1. Merkez İlçe Numuneleri

Karaman Merkez ilçesinden toplam 36 numune toplanmıştır. Numunelere ait kısa bilgiler aşağıda yer alan Çizelge 3-1’de verilmiştir.

Çizelge 3-1 Merkez ilçesi bal numune bilgileri

Sıra No	Üretici Adı Soyadı	Mevkii	Üretim Yılı	İlçe
1	Üretici Bilinmemektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
2	Üretici Bilinmemektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
3	Üretici Bilinmemektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
4	Üretici Bilinmemektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
5	Üretici Bilinmemektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
6	Üretici Bilinmemektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
7	Üretici Bilinmemektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
8	Üretici Bilinmemektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez

9	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
10	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
11	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
12	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
13	Üretici Bilinmektedir	Soma Fab. Yanı	2018	Karaman-Merkez
14	Üretici Bilinmektedir	Taşkale	2018	Karaman-Merkez
15	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
16	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
17	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
18	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
19	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
20	Üretici Bilinmektedir	Güldere	2018	Karaman-Merkez
21	Bilinmiyor	İhsaniye	2017	Karaman-Merkez
22	Üretici Bilinmektedir	Üçkuyu	2017	Karaman-Merkez
23	Üretici Bilinmektedir	Üçkuyu	2017	Karaman-Merkez
24	Üretici Bilinmektedir	Üçkuyu	2018	Karaman-Merkez
25	Üretici Bilinmektedir	Üçkuyu	2018	Karaman-Merkez
26	Üretici Bilinmektedir	Üçkuyu	2018	Karaman-Merkez
27	Üretici Bilinmektedir	Üçkuyu	2018	Karaman-Merkez
28	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2018	Karaman-Merkez
29	Üretici Bilinmektedir	Akpınar köyü	2018	Karaman-Merkez
30	Üretici Bilinmektedir	Şoma Fab. Arkası	2018	Karaman-Merkez
31	Üretici Bilinmektedir	Karadağ	2017	Karaman-Merkez
32	Üretici Bilinmektedir	Yuvatepe	2018	Karaman-Merkez
33	Üretici Bilinmektedir	Bilinmiyor	2019	Karaman-Merkez
34	Üretici Bilinmektedir	Özkes mevkii	2018	Karaman-Merkez
35	Üretici Bilinmektedir	Akpınar	2018	Karaman-Merkez
36	Üretici Bilinmektedir	Akçşehir-Çakırdağ	2018	Karaman-Merkez

Karaman Merkez ilçeden toplanan 36 numunenin 35'inin üretici bilgileri mevcuttur. Numunelerin 4 adedi 2017 yılı ürünü, bir adedi 2019 yılı 31 adedi ise 2018 yılı üretimi olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte 17 numunenin üretim noktası yaklaşık mevkii (köy ve/veya gps konumu) olarak bilinmektedir. Numunelerden 6 adedi (numune no: 22, 23, 24, 25, 26, 27) göçer arıcı olduğu bilgisi mevcut olup, 2 adet numunenin (numune no: 31, 42) ise sabit arıcı olduğu bilgisi vardır. Diğerleri hakkında kesin bilgi olmamakla birlikte arıcılık faaliyetini profesyonel olarak yaptıkları ve göçer arıcı olma

ihtimallerinin yüksek olduğu değerlendirilmektedir. Numunelerin bir adedi (numune no: 21) tüketiciden alınmış, diğer tüm numunelere ise üreticiden ve birinci elden alınmıştır.

3.1.2.2. Ayrancı İlçe Numuneleri

Karaman Merkez Ayrancı ilçesinden toplam 3 numune toplanmıştır. Numunelere ait kısa bilgiler aşağıda yer alan Çizelge 3-2'de verilmiştir.

Çizelge 3-2 Ayrancı ilçesi bal numune bilgileri

Sıra No	Üretici Adı Soyadı	Mevkii	Üretim Yılı	İlçe
37	Bilinmiyor	Bilinmiyor	2018	Ayrancı
38	Bilinmiyor	Bilinmiyor	2018	Ayrancı
39	Bilinmiyor	Bilinmiyor	2018	Ayrancı

Karaman Ayrancı ilçesinden toplanan 3 numunenin üretici bilgileri mevcut değildir. Numunelerin tümü 2018 yılı ürünü olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte üretim mevkileri net olarak bilinmemektedir. Numuneler bir aracı kullanılarak ikinci bir elden alınmıştır.

3.1.2.3. Başyayla İlçe Numuneleri

Karaman Merkez Başyayla ilçesinden toplam 3 numune toplanmıştır. Numunelere ait kısa bilgiler aşağıda yer alan Çizelge 3-3.'de verilmiştir.

Çizelge 3-3 Başyayla ilçesi bal numune bilgileri

Sıra No	Üretici Adı Soyadı	Mevkii	Üretim Yılı	İlçe
40	Üretici Bilinmemektedir	Göztepe Mahallesi	2018	Başyayla
41	Üretici Bilinmemektedir	Başköy Mahallesi	2018	Başyayla
42	Üretici Bilinmemektedir	Kirazyayla Mah.	2018	Başyayla

Karaman Başyayla ilçesinden toplanan 3 numunenin üretici bilgileri bilinmektedir. Numunelerin tümü 2018 yılı ürünü olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte üretim mevkileri köy/mahalle olarak bilinmektedir. Numuneler bir aracı kullanılarak ikinci bir elden alınmıştır.

3.1.2.4. Ermenek İlçe Numuneleri

Karaman Merkez Ermenek ilçesinden toplam 4 numune toplanmıştır. Numunelere ait kısa bilgiler aşağıda yer alan Çizelge 3-4.'de verilmiştir.

Çizelge 3-4 Ermenek ilçe bal numune bilgileri

Sıra No	Üretici Adı Soyadı	Mevkii	Üretim Yılı	İlçe
43	Üretici Bilinmemektedir	Yukarı Çağlar Köyü	2018	Ermenek
44	Üretici Bilinmemektedir	Kayaönü Köyü	2018	Ermenek
45	Üretici Bilinmemektedir	Yukarı Çağlar Köyü	2018	Ermenek
46	Üretici Bilinmemektedir	Kazancı	2018	Ermenek

Karaman Ermenek ilçesinden toplanan 4 numunenin üretici bilgileri bilinmektedir. Numunelerin tümü 2018 yılı ürünü olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte üretim mevkileri köy/mahalle olarak bilinmektedir. Numuneler bir aracı kullanılarak ikinci bir elden alınmıştır.

3.1.2.5. Kazımkarabekir İlçe Numuneleri

Karaman Merkez Kazımkarabekir ilçesinden toplam 2 numune toplanmıştır. Numunelere ait kısa bilgiler aşağıda yer alan Çizelge 3-5.'de verilmiştir.

Çizelge 3-5 Kazımkarabekir ilçesi bal numune bilgileri

Sıra No	Üretici Adı Soyadı	Mevkii	Üretim Yılı	İlçe
47	Üretici Bilinmemektedir	Özyurt	2018	Kazımkarabekir
48	Üretici Bilinmemektedir	Bilinmiyor	2017	Kazımkarabekir

Karaman Kazımkarabekir ilçesinden toplanan 2 numunenin üretici bilgileri ile numunelerden birisi 2018 bir diğeri ise 2017 yılına ait ürün olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte üretim mevkileri köy/mahalle olarak 1 adedi bilinmekte, diğeri ile ilgili bilgi bulunmamaktadır. Numuneler bir aracı kullanılarak ikinci bir elden alınmıştır.

3.1.2.6. Sarıveliler İlçe Numuneleri

Karaman Merkez Sarıveliler ilçesinden toplam 8 numune toplanmıştır. Numunelere ait kısa bilgiler aşağıda yer alan Çizelge 3-6.'da verilmiştir.

Çizelge 3-6 Sarıveliler ilçesi bal numune bilgileri

Sıra No	Üretici Adı Soyadı	Mevkii	Üretim Yılı	İlçe
49	Üretici Bilinmemektedir	Karakaya Yaylası	2018	Sarıveliler
50	Üretici Bilinmemektedir	Ulucami Mahallesi	2018	Sarıveliler
51	Üretici Bilinmemektedir	Karakaya Yaylası	2018	Sarıveliler
52	Üretici Bilinmemektedir	Karakaya Yaylası	2018	Sarıveliler
53	Üretici Bilinmemektedir	Arık Arası Mevkii	2018	Sarıveliler
54	Üretici Bilinmemektedir	Çevlik Mevkii	2018	Sarıveliler
55	Üretici Bilinmemektedir	Baş Mahallesi	2018	Sarıveliler
56	Üretici Bilinmemektedir	Karakaya Yaylası	2018	Sarıveliler

Karaman Sarıveliler ilçesinden toplanan 8 numunenin üretici bilgileri bilinmemektedir. Numunelerin tümünün 2018 yılı ürünü olduğu bilinmemektedir. Bununla birlikte üretim mevkileri köy/mahalle olarak tümüne ait bilgiler mevcuttur. Numuneler bir aracı kullanılarak ikinci bir elden alınmıştır.

3.1.2.7. İl Dışı Numuneleri

İl dışı kabul edilebilecek toplam 3 numune toplanmıştır. Numunelere ait kısa bilgiler aşağıda yer alan Çizelge 3-7.'de verilmiştir.

Çizelge 3-7 İl dışı bal numune bilgileri

Sıra No	Üretici Adı Soyadı	Mevkii	Üretim Yılı	İlçe
57	Bal parmak Marka	Bilinmiyor	Bilinmiyor	İl Dışı
58	Anavarza Bal Marka	Bilinmiyor	2018	İl Dışı
59	Bitlis Balı	Bitlis	2018	İl Dışı

İl dışı olarak toplanan 3 numunenin birincil üretici bilgileri bilinmektedir. Numunelerin 2'si 2018 olmakla birlikte bir diğeri için bilgi mevcut değildir. Bununla birlikte üretim mevkileri bilinmemekle birlikte sadece birisi için hangi ile ait olduğu bilgisi mevcuttur. Diğerleri ile ilgili bilgi bulunmamaktadır. Numuneler piyasadan satın alınmıştır.

3.1.3. Cihaz ve Malzemeler

Analitik hassas terazi (Mettler Toledo marka (JB1603- C/FACT), 0.0000 hassasiyette)

Analitik huni

Ayarlanabilir otomatik pipetler (Socorex, Swiss, Brand)

Balon jojeler : 50 mL, 100 mL, 500 mL, 1000 mL, İldam marka.

Beherler (5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL, 600 mL, 1000 mL), İldam marka

Buzdolabı (Arçelik),

Cr-Ni spatül

Dedektör (SPDM-20A Photodiode Array Dedektör)

Deney şişeleri,

Enjektör (10 ve 20 mL'lik tek kullanımlık)

Etüv (Termal)

Filtre tutucu.

Genject marka enjektör (Seri No: 20002).

Hot-plate ısıtıcı (Heidolph MR Hei-Tec)

HPLC Cihazı (Agilent Technologies 1260 Marka)

HPLC kolonu: C-18, 250x4.6 mm, Supelco

HPLC Vial: Vicam marka (Seri No: 5182-0716) ve Amber renkli 1.5 mL'lik

ICP-OES cihazı (Agilent 720 Marka)

Karıştırıcı

Laboratuvar Cam Malzemeleri

Membran Mikro Filtreler (Vicam marka,Seri No: 65464).

Mezur: 500 mL, 100 mL, 50 mL, İldam marka.

Mobil Faz Süzme Aparatı

Parafilm

Petri kapları (orta ve büyük boy)

Plastik santrüfuj tüpleri,

Puar

Piset

Millipore marka ultra saf su cihazı (Seri no: FONA81849).

Santrüfjü (Hettich Universal 320 marka),

Vorteks: Mixer VM20 Marka

3.1.4. Kullanılan Kimyasallar

25 Adet mineral madde standardı (Merck Marka)

Asetik asit (HPLC Grade, Merck)

Asetonitril (HPLC Grade, Merck)

B1 vitamini (Thiamine hydrochloride) standardı (Merck, Seri No: 59-43-8)

B2 vitamini (Riboflavin) standardı (Merck, Seri No: 83-88-5)

B3 vitamini (Niacin) standardı (Merck, Seri No: 59-67-6)

B6 vitamini (Pyridoxine hydrochloride) standardı (Merck, Seri No: 58-56-0)

Hidrojen peroksit (Merck, H₂O₂)

Hidroklorik asit (Merck, HCl)

Fosfat Ruffer (Merck)

Kullanılan fenolikler: Kateşin, Kuersetin (Sigma)

L- Askorbik asit standardı (Sigma)

Metanol (HPLC Grade, Merck)

Nitrik asit (Merck, HNO₃)

Perklorik asit (Merck, HClO₄)

Potasyum dihidrojen posfat (Merck, KH₂PO₄)

3.2. Yöntem

Hazırlanan bal numunelerinde mineral madde ve metal analizleri (Gümüş, Bor, Berilyum, Bakır, Cıva, Sodyum, Lityum, Magnezyum, Nikel, Fosfor, Kurşun, Selenyum, Çinko, Alüminyum, Baryum, Berilyum, Kalsiyum, Kadmiyum, Krom, Demir, Potasyum, Titanyum, Çinko, Tellür), asitlik ve pH değeri, şeker analizleri (Sakkaroz, glukoz ve fruktoz), vitamin analizleri (C, B2, B3, B5, B6, B9 vitamini) ve antioksidan analizi (toplam fenolik madde) yapılmıştır. Analizler 3 paralel olarak çalışılmış ve analiz uygulama yöntemleri aşağıda anlatılmıştır.

3.2.1. Metal Analizleri

3.2.1.1. Deney Numunesinin Hazırlanması

Hazır durumda bekletilen ve homojen hale getirilen numuneler alınarak her bir numuneden hassas terazi ile 1'er gram tartılarak 50 mL'lik beherlere konuldu. Numunelerin üzerine 15 mL HNO₃ eklendi ve sonrasında numuneler yaklaşık 10 saat oda sıcaklığında bekletildi. Bekletilen numunelerin üzerine 4 mL HClO₄ ilave edildi ve hazırlanmış olan bu çözelti çeker ocakta 5-6 saat süreyle yavaş yavaş ısıtıldı. Isıtma sırasında aralıklı bir ısıtma süreci uygulandı. 80°C ile başlatılan bu ısıtma işlemi sonuna kadar 110 derecenin üstüne çıkarıldı. Asitlerin bitimine yakın ısıtma işlemi kesildi ve çözeltiler oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuma sonrası çözelti üzerine 5 mL H₂O₂ ilave edildi. Berrak/şeffaf bir sıvı oluşuncaya kadar yaklaşık 100 °C'de ısıtma işlemine devam edildi. Nispeten berraklaşan çözeltiler soğumaya bırakıldı. Soğuyan ve oda sıcaklığına gelen çözeltiler mavi bant süzgeç kâğıdından süzülüp, elde edilen çözeltiler destile suyla 10 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin aranılan ağır metal içerikleri ICP-OES metoduyla tayin edildi.

3.2.2. Fenolik Bileşiklerin Tayini

Fenolik bileşikler deney numunesinden metil alkol ve su karışımı ile ekstrakte edildikten sonra ters faz yüksek işlevli sıvı kromatografi ile tespit edilmesi ilkesine dayanır.

3.2.2.1. Standartların Hazırlanması

Kullanılacak Çözücü: 1/1 oranında saf su ve metanol karışımı

Ana-Stok Çözelti (1000 mg/L'lik) standardının hazırlanması: Metanol/saf su (1/1) karışımı ile hassas terazi ile tartılan 50 mg fenolik standardından alınarak, balon jode (50 mL 'lik) çözülür. 1000 mg/L konsantrasyonda stok çözelti hazırlanmış olur.

100 mg/L'lik kontrol standardının hazırlanması: Ana-stok çözeltisinden 5 mL alınır ve 50 mL hacme sahip balon jodeye katılır, daha önce hazırlanan birebir metanol/saf su karışımıyla ile 50 mL'ye tamamlanır bir süre çalkalanır.

75 mg/L'lik kontrol standardının hazırlanması: Ana-stok çözeltisinden 3.75 mL alınır ve 50 mL hacme sahip balon jodeye katılır, daha önce hazırlanan birebir metanol/saf su karışımıyla ile 50 mL'ye tamamlanır bir süre çalkalanır.

50 mg/L'lik kontrol standardının hazırlanması: Ana-stok çözeltisinden 2.5 mL alınır ve 50 mL hacme sahip balon jodeye katılır, daha önce hazırlanan birebir metanol/saf su karışımıyla ile 50 mL'ye tamamlanır bir süre çalkalanır.

25 mg/L'lik kontrol standardının hazırlanması: Ana-stok çözeltisinden 1.25 mL alınır ve 50 mL hacme sahip balon jodeye katılır, daha önce hazırlanan birebir metanol/saf su karışımıyla ile 50 mL'ye tamamlanır bir süre çalkalanır..

5 mg/L'lik kontrol standardının hazırlanması: Ana-stok çözeltisinden 0.25 mL alınır ve 50 mL hacme sahip balon jodeye katılır, daha önce hazırlanan birebir metanol/saf su karışımıyla ile 50 mL'ye tamamlanır bir süre çalkalanır.

1 mg/L'lik kontrol standardının hazırlanması: Ana-stok çözeltisinden 0.05 mL alını ve 50 mL hacme sahip balon jöjeye katılır, daha önce hazırlanan birebir metanol/saf su karışımıyla ile 50 mL'ye tamamlanır bir süre çalkalanır.

3.2.2.2. Deney Numunesinin Hazırlanması

100 mL'lik balon jöjelere her bir numuneden 5 g homojen hale getirilmiş örnek alındı. Örneklerin üzerine 50 mL metil alkol (CH₃OH)eklendi. 20-25 saniye çalkalandıktan sonra numuneler üzerine yaklaşık 40-45 mL civarında saf su eklendi. Numuneler bir miktar çalkalandı ve soğuması sonrası hacim sabitlenince saf su ilavesiyle 100 mL'ye tamamlandı. Yaklaşık 30-40 mL civarında çözelti süspansiyon kaba filtre kâğıdından süzöldü ve yüzeyine yakın kısmında yer alan yaklaşık 10 mL'lik kısmı atıldı. Kalan çözelti enjektör yardımıyla 0.45 µm boyutundaki filtreler yardımıyla HPLC viallerine süzölerek makineye okutuldu.

3.2.2.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Çalışma Şartları

Dedektör	: G135D 1260 DAD VL
HPLC kolonu	: C-18, 250x4.6 mm, GL Sciences
Mobil Faz Akış Hızı	:1.3 mL/dk
Enjeksiyon Hacmi	:50µL
Dalga Boyu	:270, 280, 320 ve360 nm
Mobil Faz A	: %2 Asetik asit
Mobil Faz B	:Metanol
Kullanılan Program	:Gradient program

Analiz aşamasında kullanılan mobil faz akış çizelgesi aşağıda (Çizelge 3-8) verilmiştir

Çizelge 3-8 HPLC analizi sırasında kullanılan mobil faz akış çizelgesi

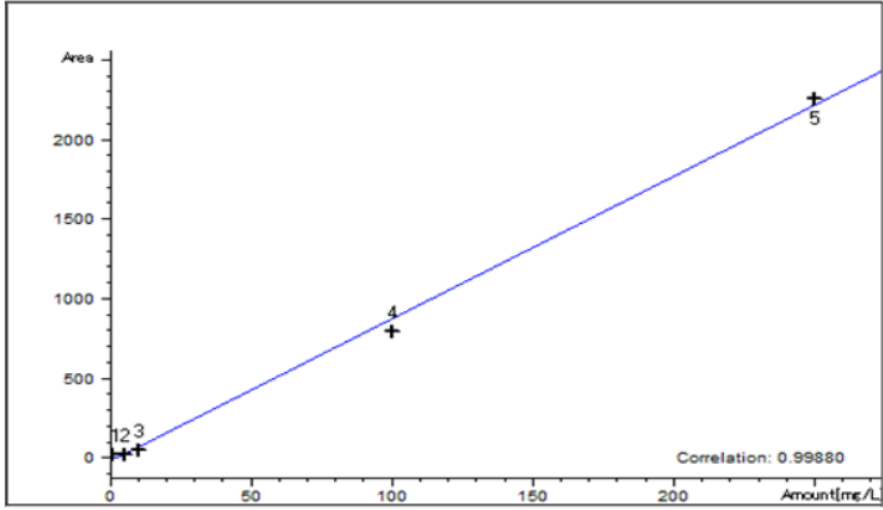
Süre (dk)	Mobil Faz A Konsantrasyonu	Mobil Faz B Konsantrasyonu
0	0	100
3	5	95
18	20	80
25	20	80
30	25	75
35	30	70
40	40	60
55	50	50
65	60	40
67	0	100
68	0	100

3.2.3. Vitamin Analizi

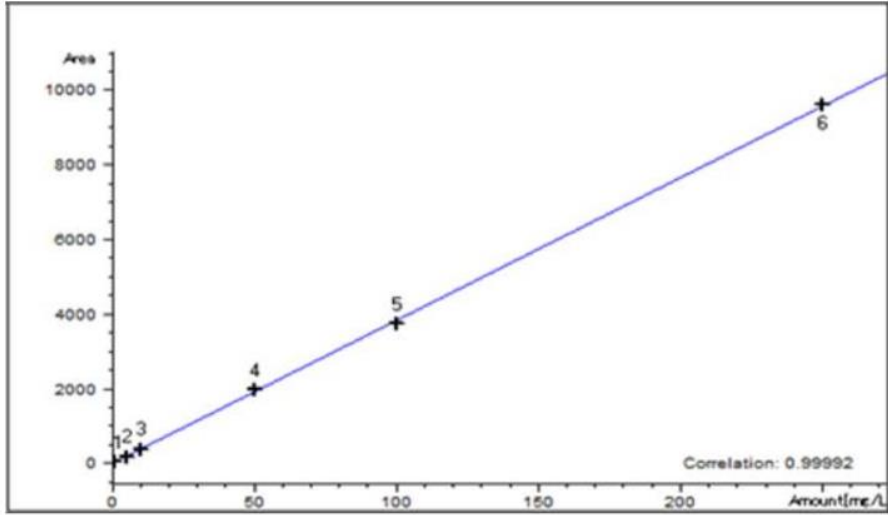
3.2.3.1. Standartların Hazırlanması

100 mL'lik balon jöjeye 10 mg B2, 25 mg B5 ve 10 mg B9 tartılarak konuldu. Üzerine 40 mL saf su, 4 mL NaOH ilave edilip karıştırıldıktan sonra 50 mL fosfat buffer (1 M, 7.3 pH) çözeltisi ilave edildi. Yapılan bu çözeltinin üzerine 10 mg B3, 10 mg B6 ve 10 mg C vitamini ilave edildi. Saf su ile tamamlanarak tamamlanan standart günlük olarak kullanıldı.

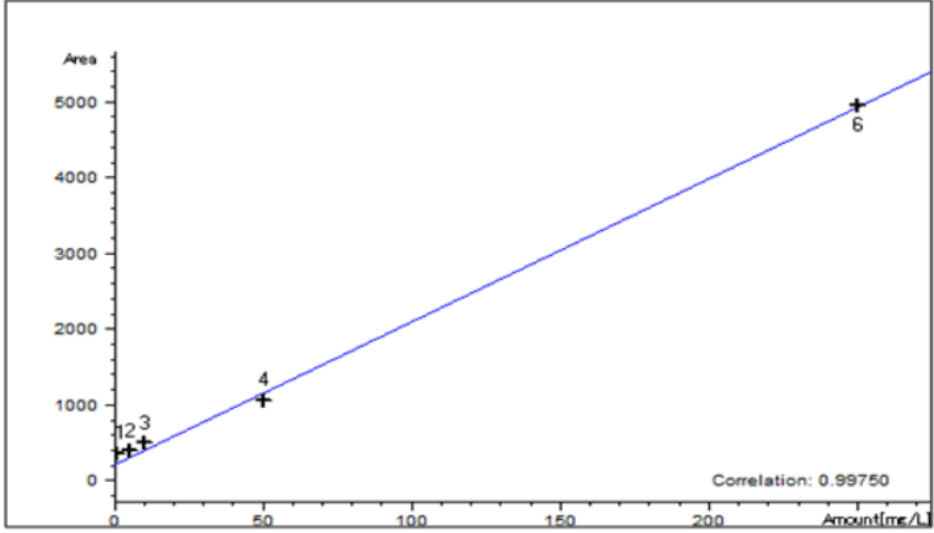
Şekil 3-2'de Riboflavin, Şekil 3-3'de Niacin ve Şekil 3-4'de Pyridoxine standartlarının hazırlanan kalibrasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 3-2 Riboflavin (B2) standardı kalibrasyon eğrisi

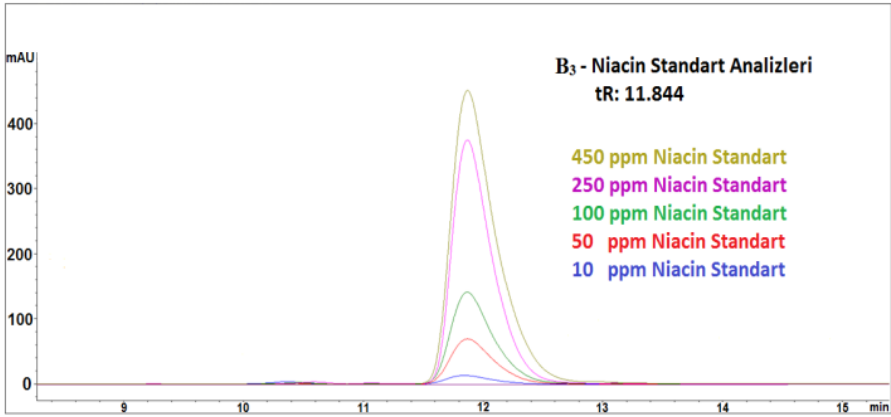


Şekil 3-3 Niasin (B3) standardı kalibrasyon eğrisi

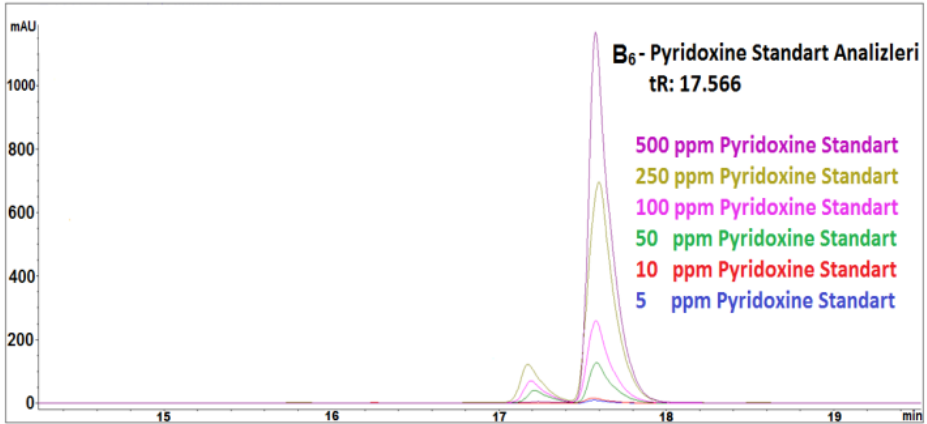


Şekil 3-4 Pyridoxine (B6) standardı kalibrasyon eğrisi

Aşağıda Şekil 3-5’de Niacin ve Şekil 3-6’da Pyridoxine vitaminlerinin her birinin ara stok çözelti kromatogramları görülebilmektedir.



Şekil 3-5 Niacin (B3) vitamininin ara stok çözelti kromatogramları



Şekil 3-6 Pyridoxine (B6) vitamininin ara stok çözelti kromatogramları

3.2.3.2. Deney Numunesinin Hazırlanması

Bal analizi için, 1g bal üzerine 0.1 M'lık HClO_4 çözeltisinden 1250 μl eklenerek birkaç saniye vorteksleni ve 2750 μl distile su eklenerek tekrar vorteksleme işleminden sonra 4500 RPM'de 10 dk santrifüjleme yapıldı. Bu işlemlerden sonra üstte kalan faz dikkatlice alınıp viallere konularak HPLC ile vitamin C düzeyleri belirlendi. HPLC cihazında C18 kolonu (25 cm x 4.6 mm), 30 μM KH_2PO_4 - metanol (82.5:17.5) mobil fazı ile 1.2 mL/dk akış hızında kullanıldı. Okumalar UV detektörüyle 250 nm dalga boyunda yapıldı. Hesaplamalar vitamin C standartlarının pik alan ve konsantrasyonlarına göre yapıldı.

3.2.3.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Çalışma Şartları

Vitamin analizleri sırasında HPLC cihazında kullanılan parametreler Çizelge 3-9'da gösterilmektedir.

Çizelge 3-9 HPLC cihazında analizler için kullanılan kromatografik parametreler

	Metod
Kolon sıcaklığı	30
Kolon akışı (ml/dk)	1
Enjeksiyon hacmi(µL)	20
Dedeksiyon dalga boyu (nm)	210, 254
Mobil faz A	Trikloroasetik asit0.025%
Mobil faz B	Asetonitril
Kolon	C18 (250×4.6mm,5µm)
Dedektör	DAD

Aşağıdaki yer alan Çizelge 3-10'da HPLC analizi sırasında kullanılan mobil fazın akış çizelgesi görülmektedir.

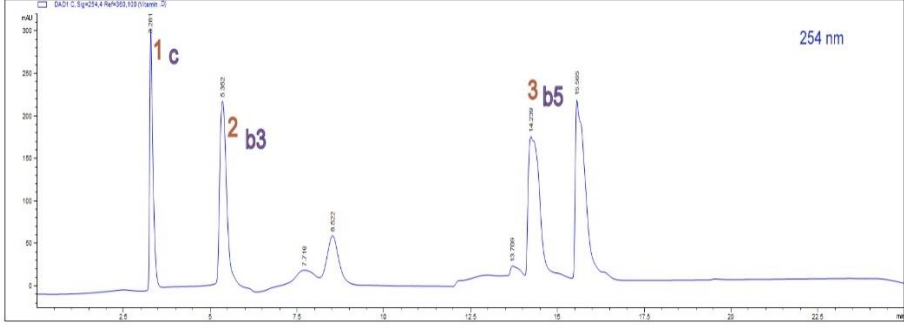
Çizelge 3-10 HPLC analizi sırasında kullanılan mobil faz akış çizelgesi

Analiz süresi (dk)	Mobil faz A (%)	Mobil faz B(%)
0 ^a	100	0
5 ^a	100	0
11 ^a	75	25
11 ^b	75	25
19 ^b	55	45
20 ^b	60	40
22 ^b	100	0

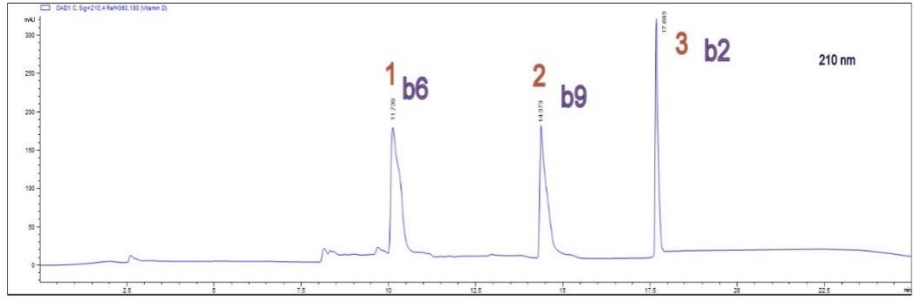
^a- 254 nm dalga boyunda çalışıldı

^b- 210 nm dalga boyunda çalışıldı

C, B3 ve B5 vitaminlerine ait standart diyagramı Şekil 3-7’de B2, B6 ve B9 vitaminlerine ait standart diyagramı Şekil 3-8’de verilmiştir.



Şekil 3-7 C, B3 ve B5 vitamini standart diyagramı



Şekil 3-8 B2, B6 ve B9 vitamini standart diyagramı

3.2.4. Şeker Tayini

Yapılan şeker analizlerinde Türk Standardları Enstitüsü tarafından yayınlanan Mart 2008 tarihli ve TS 13356 sayılı “Bal - fruktoz, glukoz, sakkaroz, turanoz ve maltoz muhtevası tayini - yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) metodu” isimli metot kullanılmıştır.

Kullanılan reaktifler HPLC saflığında bulunan asetonitril ve trikloroasetik asitdir.

3.2.4.1. Standartların Hazırlanması

Standart olarak Fruktoz (standart için kullanılan miktar 2 g), Glukoz (standart için kullanılan miktar 1.5 g) ve Sakkaroz (standart için kullanılan miktar 0.25 g) kullanılmış, gösterilen miktarlarda tartılarak yaklaşık 40 mL civarı saf suda çözülmesi sağlanmış ve 100 mL'lik ölçülü balon jodelere aktarılmıştır. Daha sonra üzerine 25 mL metanol eklenmiş ve ölçü çizgisine kadar saf suyla tamamlanmıştır. Standart çözeltiler kullanım zamanına kadar buzdolabında 4 °C'de muhafaza edilmiştir. Hazırlanan bu standartın saklama koşullarına göre saklama ömrü 4 °C'de muhafaza edilirse 4 hafta, -18 °C'de muhafaza edilirse 6 aydır.

3.2.4.2. Deney numunesinin hazırlanması

TS 13356 standardına göre bu analiz gerçekleştirilmiştir ve tüm analiz aşamalarında söz konusu prosedür takip edilmiştir.

Öncesinde hazır durumda tutulan ve homojen hale getirilen temsili laboratuvar numunesinden 5.0 g, 40 mL suda ısıtılmadan çözülmesi sağlandı, elde edilen bu çözelti daha önce hazırlanmış olan ve içinde 25 mL metanol bulunan 100'lük balona pipet kullanılarak aktarıldı. Daha sonra ölçüye kadar saf su ile dolduruldu. Hazırlanan çözelti membran filtreden geçirildikten sonra viallere konuldu.

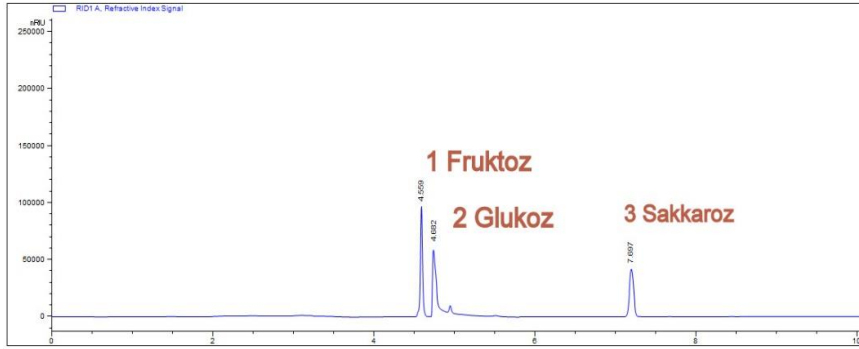
3.2.4.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Çalışma Şartları

Aşağıda yer alan Çizelge 3-11'de şeker analizleri için HPLC cihazında kullanılan parametreler verilmiştir.

Çizelge 3-11 HPLC cihazında analizler için kullanılan kromatografik parametreler

	Metod
Dedektör	RID Dedektör
HPLC kolonu	C-18, 250x4.6 mm, GL sciences
Mobil Faz Akış Hızı (ml/dk)	1.3
Enjeksiyon Hacmi (µL)	20
Hareketli faz	Asetonitril/su karışımı (80:20, hacimsel olarak)
Kolon sıcaklığı(°C)	30 ± 1

Fruktoz, glukoz ve sakkaroz için standart diyagramları Şekil 3-9'da verilmiştir.



Şekil 3-9 Standart örneklerin diyagramı

RT Noktalarına göre 4.559 Fruktoz, 4.682 glukoz ve 7.697 ise Sakkaroz görülmektedir.

3.2.4.4. Hesaplamalar

Numuneleri okutulan fruktoz, glukoz, sakkaroz, turanoz ve maltozun, her biri ayır olarak g/100 g baldaki kütle miktarı, (simge olarak = ω), aşağıdaki yer alan hesap bağıntısına göre hesaplanır:

$$\text{Şeker Kütle Miktarı}(\omega) = (A_1 \cdot V_1 \cdot m_1 \cdot 100) / (A_2 \cdot V_2 \cdot m_0)$$

Kullanılan ifadeler:

A_1 : Örnek çözeltisinin içerisindeki ölçüm yapılan şekerin pik alan veya pikin yüksekliğidir,

A_2 : Hazırlanan standart çözeltide ölçüm yapılan şekere ait pik alan veya pikin yüksekliğidir,

V_1 : Toplam hacim (numuneye ait), mL,

V_2 : Toplam hacim (standarda ait), mL,

m_o : Numune kütlesi, g,

m_1 : V_2 (Standart çözelti) hacmindeki şekerlerin kütlesi, g'dir.

Tüm sonuçlar virgülden sonra bir haneye yuvarlatılarak elde edildi.

3.2.5. pH Değeri ve Asitlik Tayini

Yapılan çalışmada pH değeri Anonim (2006)'ya göre tayin edildi. Hazırlanan tampon çözeltiler (pH:3, pH:5ve pH: 7.0) ile kalibrasyonları gerçekleştirildikten sonra 10 g bal numunesi tartılıp 75 mL damıtık su ile çözüldü ve manyetik karıştırıcı altında pH değeri okundu.pH değerlerinin ölçülmesinin ardından balın laktonik, serbest ve toplam asitlikleri üç aşamalı titrasyon yönetimi ile tespit edildi.

İlk olarak 0.05 M sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanan bal çözeltisine eklenerek pH 8.50'ye gelmesi sağlandı bu sırada tüketilen sodyum hidroksit (mL) serbest asitlik değeri olarak belirlenmiş oldu. Devamında ortama 10 mL 0.05 M sodyum hidroksit çözeltisi eklendi ve gecikmeden 0.05 M HCl çözeltisi ile pH 8.30'ye düşene kadar geri titrasyon için tüketilen HCl miktarı (mL) tespit edildi.

3.2.5.1. Deney Numunesinin Hazırlanması

pH ölçümünün sonrası balın serbest, laktonik ve toplam asitlik değerleri üç aşamalı titrasyon ile belirlendi. İlk olarak 0.05 M sodyum hidroksit çözeltisi

bal numunesine ilave edilmesi yardımıyla pH 8.50'ye ayarlandı ve harcanan sodyum hidroksit (mL) serbest asitliğin miktarının karşılığı olarak tespit edildi. Daha sonra ortama 10 mL 0.05 M sodyum hidroksit çözeltisi eklendi ve gecikmeden 0.05 M HCl çözeltisi ile pH 8.30'ye düşene kadar geri titrasyon için harcanan HCl miktarı (mL) kaydedildi. Sonuç aşağıdaki eşitlikler yardımı ile meq/kg olarak hesaplandı (Anonim, 2006)

3.2.5.2. Hesaplamalar

Sonuç aşağıdaki eşitlikler yardımı ile meq/kg olarak hesaplandı (Anonim,2006).

Serbest asitlik = (mL 0.05 NaOH – mL şahit) x 50) / g bal

Laktonik asit = [(10 - mL 0.05 HCl) x 50] / g bal

Toplam asitlik = serbest asitlik + laktonik asitlik

3.2.6. HMF Tayini

3.2.6.1. Standartların Hazırlanması

Standart haldeki HMF'den 0.01 g tartılır ve 1 mL su içerisinde çözülerek 10 mg/mL ana stok hazırlanmış oldu. Deneyler sırasında kullanılacak olan HMF konsantrasyonları (0.001 mg/0.1 g, 0.002 mg/0.1 g,, 0.003 mg/0.1 g, 0.004 mg/0.1 g,0.005 mg/0.1 g ve 0.006 mg/0.1 g) hazırlanmış olan ana stoğun seyreltilmesi yöntemiyle elde edilmiş oldu. Hazırlanmış olan ana ve ara HMF çözeltiler 4 °C muhafaza altına alındı ve HMF çözeltilerine ait kalibrasyon eğrileri çizildi.

3.2.6.2. Deney Numunesinin Hazırlanması

100 mL'lik balon jöjelere her bir numunedan 5 g homojen hale getirilmiş örnek alındı. Numunelerin üzerine 50 mL metil alkol (CH₃OH) eklendi. 20-25 saniye çalkalandıktan sonra numunelerin üzerine yaklaşık 40-45 mL civarında saf su eklendi. Numuneler bir miktar çalkalandı ve soğuması sonrası

hacim sabitlenince saf su ilavesiyle 100 mL'ye tamamlandı. Yaklaşık 30-40 mL civarında çözelti süspansiyon kaba filtre kâğıdından süzüldü ve yüzeyine yakın kısımda yer alan yaklaşık 10 mL'lik kısmı atıldı. Kalan çözelti enjektör yardımıyla 0.45 um boyutundaki filtreler yardımıyla HPLC viallerine süzülerek makineye okutuldu.

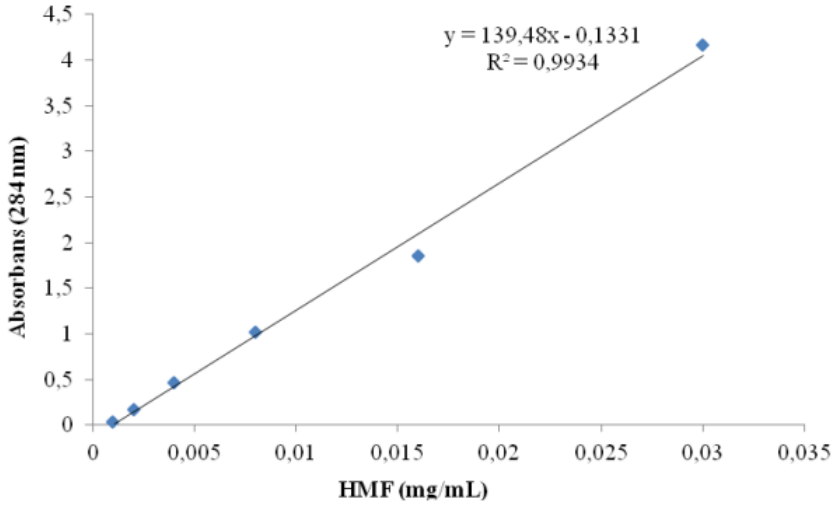
3.2.6.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Çalışma Şartları

Aşağıda yer alan Çizelge 3-12'de HMF tayini için HPLC cihazında kullanılan parametreler verilmiştir.

Çizelge 3-12 HPLC cihazında analizler için kullanılan kromatografik parametreler

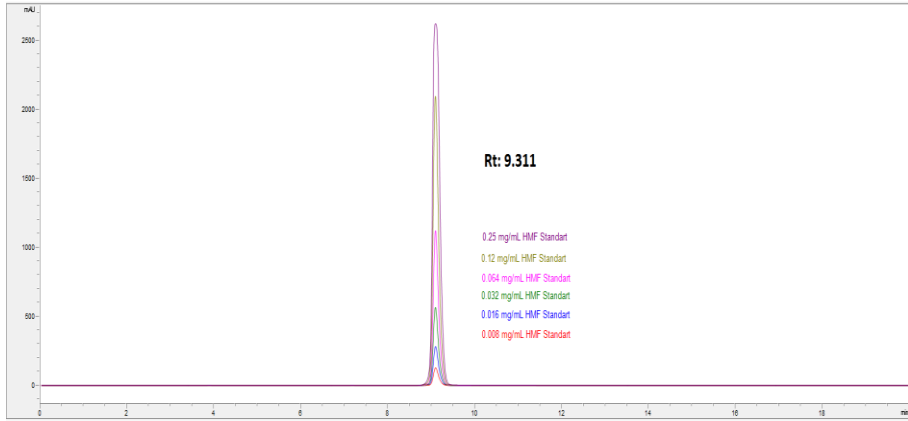
	Metod
Dedektör	DAD Dedektör
HPLC kolonu	C-18, 250x4.6 mm, GL sciences
Mobil Faz Akış Hızı (ml/dk)	1
Dalga Boyu (nm)	285
Enjeksiyon Hacmi (µL)	20
Mobil faz	Su : Metanol (90:10)
Kolon sıcaklığı(°C)	25± 1
Enjeksiyon süresi (dk)	20

HMF tayini için hazırlanan standartlara ait kalibrasyon eğrisi Şekil 3-10'da gösterilmiştir.

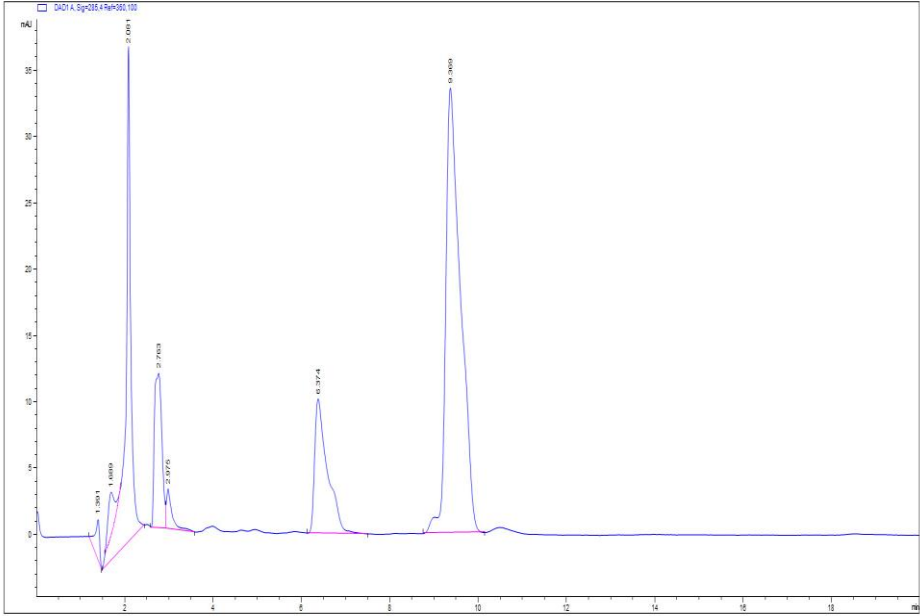


Şekil 3-10 HMF kalibrasyon eğrisi

HMF standardına ait hazırlanan diyagram Şekil 3-11’de örnek bir numuneye ait diyagram ise Şekil 3-12’de verilmiştir.



Şekil 3-11 HMF standart diyagramı



Şekil 3-12 Numuneye ait diyagram

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Ülkemiz bal üretimi açısından dünyada önemli bir yere sahip ve gün geçtikçe daha da önemli noktaya gelmektedir. Ülkemizde hemen hemen tüm bölgelerde bal üretimi yapılmakta göçer arıcılık faaliyeti ile gezginci arıcılar nektar kaynaklarına ulaşabilmekte bu şekilde tarımsal olarak değersiz gibi görünen birçok bölgeyi ve alanı ekonomik olarak değerlendirebilmekteyiz. Gezginci veya sabit arıcılar için üretim yapılacak bir alanın olası kaynak özelliklerini bilmek, mineral veya kimyasal olarak sağlayabileceği değeri görmek oldukça önemlidir. Yapılan bu çalışmada Karaman bölgesinde üretilen balların birçok kimyasal ve yapısal özelliklerini tespit etmek yani analitik özelliklerini görmek hedeflenmiştir.

4.1. Ağır Metal ve Mineral Analizleri

Yapılan bu çalışmada toplamda 58 farklı numunede 25 farklı element için tayin araştırması gerçekleştirilmiştir. Aranılan elementler Kurşun, Kadmiyum, Cıva, Arsenik, Alüminyum, Magnezyum, Baryum, Manganez (Mangan), Bor, Berilyum, Kalsiyum, krom, Bakır, Demir, Potasyum, Lityum, Sodyum, Nikel, Fosfor, Selenyum, Stronsiyum, Tellür, Titanyum, İtiryum ve Çinko'dur.

Yapılan çalışmada bölge olarak bir bütün halinde Karaman bölgesi incelenmiş aynı zamanda ilçe ilçe veriler ortaya konulmuştur. Analizi yapılan toplam 58 numunenin 56 tanesi Karaman bölgesine 2 tanesi ise (numune 44 ve 45) piyasada satılan bal olmaları nedeniyle farklı yörelere aittir. Karaman yöresi balların dağılımı şu şekildedir. Karaman merkez ilçe n=39, Ayrancı ilçesi n= 3, Başyayla ilçesi n= 3, Ermenek ilçesi n=4, Kâzımkarabekir ilçesi n= 2 ve Sarıveliler ilçesi n=5'dir.

Numunelerden elde edilen element değerlerine ilişkin veriler aşağıda yer alan Çizelge 4-1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4-1 Numunelere ait element değerleri (mg.kg⁻¹)

Nu m une	Pb	Cd	As	Cu	Li	Hg	Ba	Y	Sr	Mn	Be	Ti	Cr	Se
1	0.059	0.070	0.076	0.112	0.011	0.211	0.313	0.290	0.877	0.524	0.485	0.583	0.776	1.103
2	0.062	0.070	0.074	0.135	0.110	0.236	0.472	0.306	0.514	0.907	0.493	0.603	0.722	1.108
3	0.057	0.070	0.074	0.004	0.032	0.025	0.286	0.286	0.348	0.483	0.482	0.568	0.762	0.752
4	0.060	0.069	0.074	0.121	0.004	0.144	0.223	0.285	0.438	0.449	0.482	0.545	0.724	1.442
5	0.058	0.070	0.073	0.005	0.005	0.229	0.466	0.286	0.304	0.668	0.482	0.545	0.664	1.136
6	0.059	0.069	0.073	ND	0.009	ND	0.292	0.289	0.307	0.632	0.484	0.649	0.745	0.203
7	0.058	0.069	0.073	0.036	0.046	ND	0.270	0.286	0.533	0.475	0.482	0.571	0.665	0.666
8	0.057	0.068	0.077	ND	0.039	ND	0.114	0.286	0.218	0.288	0.481	0.507	0.570	0.753
9	0.002	0.069	0.073	0.030	0.036	ND	0.275	0.286	0.372	0.412	0.482	0.550	0.742	0.312
10	0.062	0.069	0.073	ND	0.142	ND	0.268	0.284	0.491	0.398	0.482	0.539	0.614	0.122
11	0.058	0.069	0.072	0.042	0.034	ND	0.258	0.284	0.605	0.407	0.482	0.543	0.532	0.621
12	0.058	0.068	0.072	ND	0.002	ND	0.188	0.286	0.333	0.424	0.482	0.529	0.558	0.080
13	0.059	0.069	0.073	ND	0.218	ND	0.298	0.285	0.472	0.409	0.482	0.545	0.645	0.016
14	0.059	0.069	0.072	0.021	0.905	ND	0.248	0.286	0.362	0.351	0.483	0.593	0.640	1.351
15	0.060	0.069	0.073	0.025	0.001	0.322	0.232	0.284	0.537	0.354	0.482	0.530	0.582	0.140
16	0.058	0.069	0.073	0.053	0.026	ND	0.291	0.286	0.476	0.410	0.481	0.540	0.613	0.119
17	0.061	0.069	0.074	ND	0.007	ND	0.223	0.285	0.320	0.451	0.481	0.531	0.636	0.033
18	0.059	0.069	0.073	0.194	0.014	ND	0.234	0.285	0.653	0.374	0.482	0.542	0.696	0.223
19	0.060	0.069	0.075	0.005	0.013	0.051	0.305	0.285	0.585	0.373	0.482	0.536	0.720	0.398
20	0.058	0.069	0.072	0.056	0.021	ND	0.294	0.286	0.443	0.415	0.482	0.596	0.743	0.002
21	0.058	0.069	0.073	0.057	0.003	0.195	0.234	0.285	0.613	0.405	0.482	0.545	0.687	0.533
22	0.060	0.069	0.073	0.050	0.018	ND	0.255	0.287	0.498	0.381	0.482	0.538	0.687	0.490
23	0.058	0.069	0.072	0.028	0.262	ND	0.298	0.285	0.496	0.478	0.482	0.530	0.618	0.457
24	0.060	0.069	0.074	0.177	0.004	ND	0.232	0.286	0.364	0.525	0.482	0.535	0.647	0.570
25	0.061	0.069	0.072	ND	0.001	0.031	0.171	0.286	0.288	0.327	0.487	0.543	0.577	0.557
26	0.059	0.069	0.073	0.021	0.904	ND	0.211	0.284	0.300	0.393	0.482	0.538	0.721	0.416
27	0.060	0.069	0.070	0.055	0.005	ND	0.229	0.285	0.369	0.427	0.482	0.542	0.687	1.126
28	0.057	0.069	0.073	0.012	0.078	ND	0.328	0.285	0.483	0.463	0.482	0.534	0.635	0.702
29	0.057	0.069	0.074	ND	0.900	ND	0.197	0.284	0.291	0.346	0.482	0.527	0.636	0.029

Çizelge 4-1 (Devamı) Numunelere ait element değerleri (mg.kg⁻¹)

Numune	Pb	Cd	As	Cu	Li	Hg	Ba	Y	Sr	Mn	Be	Ti	Cr	Se
30	0.058	0.069	0.074	0.125	0.902	0.007	0.241	0.286	0.315	0.449	0.482	0.540	0.624	1.336
31	0.060	0.069	0.072	0.021	0.003	ND	0.224	0.284	0.334	0.431	0.482	0.546	0.693	1.942
32	0.058	0.018	0.075	ND	0.010	ND	0.223	0.285	0.380	0.374	0.482	0.536	0.631	0.904
33	0.060	0.069	0.073	0.097	0.089	ND	0.405	0.303	0.397	0.426	0.496	0.582	0.645	0.012
34	0.058	0.069	0.074	0.029	0.025	ND	0.244	0.285	0.338	0.360	0.482	0.538	0.679	0.020
35	0.063	0.070	0.073	ND	0.029	ND	0.250	0.284	0.329	0.388	0.482	0.543	0.671	0.160
36	0.057	0.069	0.072	ND	0.902	ND	0.221	0.284	0.304	0.349	0.482	0.534	0.644	0.115
37	0.058	0.068	0.073	0.085	0.006	0.179	0.260	0.285	0.355	0.381	0.482	0.543	0.696	1.154
38	0.059	0.069	0.075	0.061	0.029	ND	0.253	0.283	0.353	0.378	0.482	0.534	0.625	0.108
39	0.060	0.068	0.073	ND	0.016	ND	0.221	0.284	0.314	0.362	0.486	0.520	0.564	0.317
40	ND	ND	ND	ND	0.009	0.370	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
41	0.059	0.069	0.070	ND	0.002	ND	0.178	0.283	0.286	0.315	0.486	0.518	0.569	13.732
42	0.063	0.069	0.074	0.069	0.001	0.033	0.171	0.284	0.394	0.329	0.486	0.517	0.599	0.350
43	0.060	0.071	0.006	0.022	0.005	ND	0.248	0.284	0.346	0.398	0.482	0.541	0.551	0.860
44	0.058	0.069	0.075	ND	0.029	ND	0.626	0.284	0.374	0.428	0.482	0.540	0.648	ND
45	0.056	0.068	0.075	ND	0.901	ND	0.356	0.284	0.322	0.342	0.482	0.539	0.690	0.500
46	0.056	0.069	0.073	0.180	0.005	0.195	0.237	0.284	0.300	0.560	0.482	0.537	0.599	1.352
47	0.059	0.068	0.073	0.112	0.052	ND	0.190	0.284	0.351	0.407	0.485	0.541	0.587	1.161
48	0.059	0.071	0.072	0.063	0.003	ND	0.449	0.285	0.341	0.429	0.482	0.547	0.642	0.558
49	0.057	0.069	0.072	0.238	0.019	ND	0.247	0.285	0.396	0.509	0.482	0.538	0.604	0.203
50	0.060	0.070	0.073	0.065	0.027	ND	0.347	0.285	0.349	0.451	0.482	0.542	0.762	0.107
51	0.059	0.068	0.072	0.126	0.017	ND	0.327	0.284	0.356	0.410	0.482	0.536	0.590	1.031
52	0.059	0.070	0.072	0.100	0.003	0.135	0.373	0.284	0.405	0.425	0.482	0.548	0.630	1.788
53	0.060	0.073	0.073	ND	0.033	ND	0.274	0.284	0.355	0.388	0.482	0.533	0.609	0.375
54	0.060	0.069	0.073	ND	0.901	ND	0.537	0.285	0.338	0.378	0.482	0.531	0.627	1.059
55	0.056	0.070	0.074	ND	0.031	ND	0.399	0.285	0.489	0.444	0.482	0.534	0.621	0.098
56	0.056	0.068	0.071	ND	0.004	ND	0.163	0.284	0.517	0.336	0.482	0.528	0.605	0.764
57	0.059	0.069	0.076	0.012	0.007	0.323	0.363	0.285	0.364	0.404	0.482	0.536	0.658	1.025
58	0.057	0.068	0.072	0.077	0.016	ND	0.256	0.285	0.568	0.416	0.482	0.531	0.678	1.415

Çizelge 4-1 (Devamı) Numunelere ait element değerleri(mg.kg⁻¹)

Numune	Zn	Fe	Ni	Al	B	Mg	Te	P	Ca	Na	K
1	0.823	4.959	1.843	5.961	0.769	19.303	10.710	42.571	163.940	180.014	214.439
2	2.329	7.111	1.814	7.878	5.476	17.912	11.067	52.107	107.429	189.552	847.893
3	2.022	2.352	1.790	8.117	2.813	7.036	10.682	59.015	68.473	209.834	335.195
4	2.438	2.872	1.823	3.343	4.760	12.834	10.633	45.260	31.202	160.824	588.919
5	1.709	2.073	1.726	7.547	2.625	17.800	10.634	48.347	14.005	160.145	529.496
6	1.566	1.795	1.759	3.127	2.504	7.932	10.519	41.482	76.563	137.099	544.891
7	0.234	1.683	1.681	1.027	4.849	16.327	10.661	45.857	87.287	164.109	553.539
8	0.025	ND	1.417	ND	2.975	9.075	10.557	41.621	ND	134.911	35.035
9	2.287	1.619	0.258	2.093	2.115	8.964	10.562	50.043	94.044	157.556	331.402
10	1.891	1.311	1.692	0.336	1.483	7.530	10.566	47.184	75.744	142.085	222.303
11	1.799	1.371	1.616	0.678	4.738	10.305	10.551	42.463	70.433	138.369	262.814
12	2.305	0.934	1.556	0.394	2.037	6.488	10.622	35.491	59.489	132.793	306.427
13	0.985	1.868	1.545	ND	1.498	5.621	10.547	38.599	15.510	134.618	306.575
14	1.626	1.435	1.624	0.009	2.632	4.701	10.688	41.798	6.631	123.023	119.209
15	1.151	1.240	1.594	ND	4.021	5.679	10.572	39.539	19.072	125.620	446.664
16	2.066	1.918	2.202	0.402	4.562	5.585	10.597	41.630	207.068	150.226	346.717
17	1.478	1.016	1.869	ND	1.613	5.601	10.764	32.356	23.428	110.779	348.812
18	1.559	1.414	1.810	1.867	4.731	8.737	10.461	56.175	34.909	155.553	274.445
19	1.326	1.331	1.505	0.917	3.916	6.714	10.598	50.148	15.786	137.280	289.761
20	0.795	1.860	1.512	0.965	2.774	4.738	10.695	42.221	22.470	130.229	216.346
21	2.009	1.903	1.649	1.132	3.940	9.218	10.613	45.933	67.764	126.084	290.243
22	0.056	1.429	1.653	0.653	5.239	6.938	10.506	0.016	47.007	148.577	370.948
23	0.711	1.153	1.575	0.191	2.656	8.664	10.563	53.455	80.598	171.717	482.398
24	1.286	1.265	1.668	ND	1.300	24.347	10.552	55.593	40.037	165.682	1019.240
25	0.735	0.623	1.526	ND	ND	4.785	10.722	50.618	ND	137.798	78.009
26	1.201	5.810	1.616	2.094	0.214	4.087	10.415	48.677	26.078	140.262	149.439
27	1.909	1.676	1.625	3.810	2.095	13.935	10.607	54.861	66.714	142.640	368.076
28	1.753	0.764	1.575	ND	3.190	7.267	10.534	50.514	40.550	143.310	376.594
29	1.007	1.472	1.505	0.208	0.139	2.692	10.517	36.579	19.453	84.733	146.680

Çizelge 4-1 (Devamı) Numunelere ait element değerleri (mg.kg⁻¹)

Numune	Zn	Fe	Ni	Al	B	Mg	Te	P	Ca	Na	K
30	0.114	1.892	1.54 ^{m7}	1.919	1.047	14.852	10.555	54.645	89.749	151.743	420.507
31	1.336	1.652	1.581	1.634	0.967	7.385	10.525	49.075	55.979	136.396	304.833
32	1.081	1.213	0.146	0.067	0.725	4.723	10.631	45.381	119.918	332.335	156.679
33	4.533	4.911	36.615	1.146	3.066	7.134	10.960	49.335	98.300	122.667	227.931
34	0.254	0.975	1.550	0.869	2.519	4.133	10.560	50.574	9.269	116.415	168.865
35	1.133	2.086	1.558	3.194	2.443	4.567	10.643	55.653	9.140	133.865	185.217
36	1.412	1.096	1.552	0.358	1.486	6.237	10.641	63.342	ND	111.780	190.355
37	0.478	2.042	0.523	1.707	2.561	7.527	10.506	53.824	26.677	136.274	262.210
38	1.810	0.898	0.167	0.282	1.859	7.694	10.550	52.759	30.411	130.964	227.675
39	1.037	0.290	1.498	ND	1.646	6.103	10.484	51.267	13.819	129.122	221.188
40	ND	ND	ND	ND	6.786	10.149	ND	56.085	ND	126.701	ND
41	0.693	0.183	0.743	ND	2.073	3.609	10.616	45.216	ND	105.406	105.847
42	1.255	0.491	0.975	ND	3.890	6.416	10.577	45.545	ND	104.782	198.545
43	1.322	1.758	1.513	1.299	0.355	3.707	10.494	42.697	92.373	85.250	235.462
44	1.204	1.281	0.193	0.808	1.500	9.529	10.624	56.404	44.283	127.285	267.199
45	1.571	0.828	0.159	ND	ND	5.757	10.585	61.579	22.457	130.975	112.378
46	1.235	1.691	1.612	2.661	2.757	17.220	10.648	74.156	11.637	165.309	541.064
47	1.109	0.703	1.495	ND	6.235	11.845	10.656	67.276	ND	188.265	234.868
48	2.348	1.743	0.884	4.361	2.079	8.390	10.632	64.892	44.991	151.082	285.760
49	0.981	1.676	1.746	7.202	2.531	17.908	10.522	65.655	47.240	153.462	777.149
50	2.097	1.566	0.050	2.974	3.285	6.665	10.591	ND	47.531	154.745	358.393
51	0.758	1.247	0.009	1.650	1.614	13.383	10.549	53.320	28.641	146.546	239.250
52	1.884	1.608	0.531	1.278	1.023	9.098	10.625	54.507	76.009	144.527	309.594
53	0.861	0.864	1.661	ND	1.526	10.195	10.558	54.228	23.754	134.239	249.958
54	1.186	1.995	0.083	3.478	1.031	5.794	10.526	54.127	36.893	128.378	269.597
55	1.209	1.124	1.814	0.301	1.339	9.705	10.585	51.185	44.703	125.954	377.636
56	1.190	0.634	1.254	1.197	2.950	6.471	10.621	54.426	ND	131.404	349.552
57	1.574	0.995	0.151	0.420	2.090	5.376	10.516	44.265	30.084	108.526	244.336
58	1.520	1.250	0.238	0.169	2.714	9.287	10.497	50.876	20.194	140.454	691.428

Yapılan çalışma sonucu elde edilen verilen ışığında Karaman merkez ve ilçelerine ait ortalama element değerlerini gösterir Çizelge 4-2 aşağıda çıkartılmıştır.

Çizelge 4-2 Karaman merkez ve ilçeleri ortalama element değerleri

Element	Merkez (mg.kg ⁻¹)	Ayrancı (mg.kg ⁻¹)	Başyayla (mg.kg ⁻¹)	Ermenek (mg.kg ⁻¹)	Kazım- karabekir (mg.kg ⁻¹)	Sarıveliler (mg.kg ⁻¹)	Karaman Ort. (mg.kg ⁻¹)
Pb	0.0574	0.0589	0.0588	0.0596	0.0578	0.0591	0.0580
Cd	0.0676	0.0689	0.0696	0.0701	0.0688	0.0687	0.0682
As	0.0714	0.0728	0.0723	0.0725	0.0739	0.0728	0.0719
Cu	0.0679	0.0449	0.1220	0.1130	0.0445	0.0685	0.0716
Li	0.0803	0.0943	0.0163	0.2385	0.0115	0.3496	0.1249
Hg	0.1814	0.1950	ND	0.1350	0.3230	0.0190	0.1679
Ba	0.2632	0.2622	0.3477	0.3778	0.3095	0.2291	0.2728
Y	0.2862	0.2856	0.2850	0.2843	0.2850	0.2850	0.2857
Sr	0.4183	0.5357	0.3620	0.3635	0.4660	0.3430	0.4084
Mn	0.4289	0.4214	0.4630	0.4003	0.4100	0.4201	0.4263
Be	0.4832	0.4819	0.4820	0.4820	0.4820	0.4826	0.4829
Ti	0.5483	0.5378	0.5423	0.5370	0.5335	0.5381	0.5446
Cr	0.6467	0.6641	0.6693	0.6140	0.6680	0.6525	0.6481
Se	0.9054	0.4933	0.2893	1.0633	1.2200	0.8348	0.8619
Zn	1.4333	0.9253	1.8087	1.1723	1.5470	1.1676	1.3726
Fe	1.7723	1.4951	1.6617	1.4285	1.1225	1.8943	1.7193
Ni	2.4472	1.6258	0.8933	0.5710	0.1945	1.5804	1.9732
Al	2.1386	0.6588	4.8457	2.1353	0.2945	1.9330	2.1143
B	2.9328	3.9449	2.6317	1.2985	2.4020	1.2789	2.6229
Mg	8.5034	8.2734	10.9877	9.6175	7.3315	9.9188	8.8641
Te	10.6245	10.5608	10.5817	10.5645	10.5065	10.5534	10.5997
P	48.6841	33.1345	65.2735	54.0455	47.5705	50.0703	48.9902
Ca	56.8872	65.1230	46.5873	41.3243	25.1390	48.3657	52.8958

Na	145.0309	148.7926	153.0963	138.4225	124.4900	137.8205	143.4288
K	308.6850	381.1963	473.7673	267.0998	467.8820	357.9223	331.5711

Yapılan çalışma verileri incelendiğinde Merkez ve 5 ilçeye ait değerlerin gruplandırılması şu şekilde yapılabilir. Merkez ilçe için en yüksek değerlerin görüldüğü elementler; Y, Be, Ti, Ni ve Te; en düşük değerlerin görüldüğü elementler: Pb, Cd, As'dır. Ayrancı İlçesi için en yüksek değerlerin görüldüğü elementler: Sr, B ve Ca; en düşük değerlerin tespit edildiği elementler: Be, Zn ve P'dir. Başyayla İlçesi için en yüksek değerlerin görüldüğü elementler: Cu, Mn, Cr, Zn, Al, Mg, P, Na ve K; en düşük değerin tespit edildiği element: Se'dir. Ermenek İlçesi için en yüksek değerlerin tespit edildiği elementler: Pb, Cd ve Ba; en düşük değerlerin tespit edildiği elementler: Y, Mn, Cr ve K elementleridir. Kazımkarabekir İlçesi için en yüksek değerlerin tespit edildiği elementler As, Hg ve Se iken en düşük değerlerin görüldüğü elementler: Cu, Li, Ti, Fe, Ni, Al, Mg, Te, Ca ve Na'dır. Sarıveliler İlçesi için en yüksek değerlerin görüldüğü elementler: Li ve Fe iken en düşük değerlerin elde edildiği elementler: Hg, Ba, Sr ve B olarak tespit edilmiştir.

Çalışma gerçekleştirilen tüm elementler için Karaman Bölgesi ballarında yapılan çalışmada derişim aralıkları ve ortalama değerler Çizelge 4-3'te gösterilmektedir.

Çizelge 4-3 Karaman bölgesi ballarda bulunan element derişim aralıkları

Element	Derişim Aralığı (mg.kg⁻¹)	Ortalama Değer (mg.kg⁻¹)	SD (±)
Pb	0.056 - 0.063	0.058	0.008
Cd	0.068 - 0.073	0.068	0.007
Hg	0.025 - 0.37	0.168	0.115
As	0.07 - 0.077	0.072	0.009
Ba	0.163 - 0.626	0.273	0.094
Mn	0.315 - 0.907	0.426	0.096

Be	0.481 - 0.496	0.483	0.003
Cr	0.551 - 0.776	0.648	0.058
Cu	0.005 - 0.238	0.072	0.058
Fe	0.29 - 7.111	1.719	1.255
Li	0.001 - 0.905	0.125	0.290
Ni	0.05 - 36.615	1.973	4.718
Se	0.012 - 13.732	0.862	1.822
Sr	0.286 - 0.877	0.408	0.116
Ti	0.517 - 0.649	0.545	0.023
Y	0.283 - 0.306	0.286	0.004
Zn	0.056 - 4.533	1.373	0.736
Al	0.067 - 8.117	2.114	2.218
B	0.214 - 6.786	2.623	1.510
Te	10.461 - 11.067	10.600	0.105
Mg	3.609 - 24.347	8.864	4.571
P	32.356 - 74.156	48.990	10.508
Ca	9.14 - 207.068	52.896	40.369
Na	85.25 - 332.335	143.429	34.280
K	78.009 - 1019.24	331.571	188.287

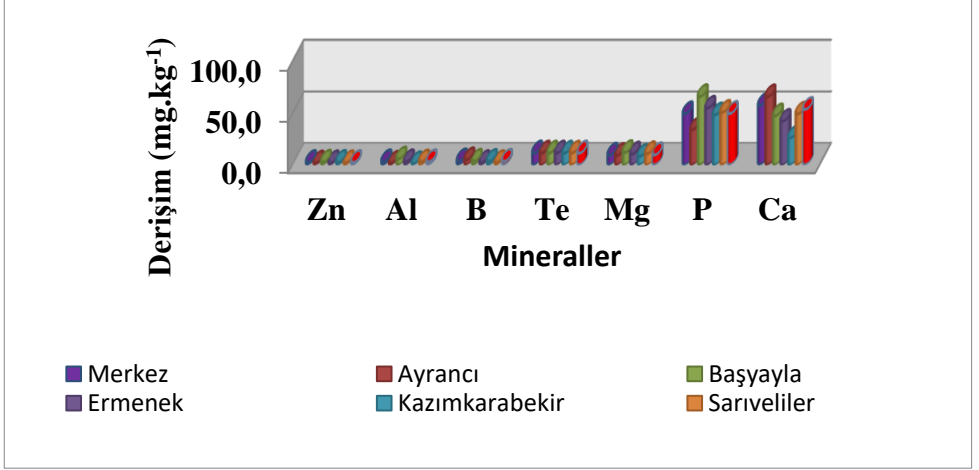
Çizelge 4-3'te görüldüğü üzere yapılan çalışma sonucu Karaman Bölgesi ballarında bulunan ve çevre kirliliği tespitinde esas kabul edilen belli başlı ağır metal miktarları şöyledir. Pb derişim aralığı 0.056 – 0.063 ortalama olarak 0.058 ± 0.008 , Cd derişim aralığı 0.068 – 0.073 ortalama olarak 0.068 ± 0.007 , Hg derişim aralığı 0.025 – 0.37, ortalama olarak 0.168 ± 0.115 , As derişim aralığı 0.07 – 0.077, ortalama olarak 0.072 ± 0.009 , Cr derişim aralığı 0.551 – 0.776 ortalama olarak 0.648 ± 0.058 , Cu derişim aralığı 0.005 – 0.238 ortalama olarak 0.072 ± 0.058 ve Ni derişim aralığı 0.05 – 36.615 ortalama olarak 1.973 ± 4.718 'dir.

Diğer element değerleri: Ba derişim aralığı 0.163 - 0.626 ortalama olarak 0.094 ± 0.273 , Mn derişim aralığı 0.315 - 0.907 ortalama olarak 0.096 ± 0.426 , Be derişim aralığı 0.481 - 0.496 ortalama olarak 0.003 ± 0.483 , Fe derişim aralığı 0.29 - 7.111 ortalama olarak 1.255 ± 1.719 , Li derişim aralığı 0.001 - 0.905 ortalama olarak 0.29 ± 0.125 , Ni derişim aralığı 0.05 - 36.615 ortalama olarak 4.718 ± 1.973 , Se derişim aralığı 0.012 - 13.732 ortalama olarak 1.822 ± 0.862 , Sr derişim aralığı 0.286 - 0.877 ortalama olarak 0.116 ± 0.408 , Ti derişim aralığı 0.517 - 0.649 ortalama olarak 0.023 ± 0.545 , Y derişim aralığı 0.283 - 0.306 ortalama olarak 0.004 ± 0.286 , Zn derişim aralığı 0.056 - 4.533 ortalama olarak 0.736 ± 1.373 , Al derişim aralığı 0.067 - 8.117 ortalama olarak 2.218 ± 2.114 , B derişim aralığı 0.214 - 6.786 ortalama olarak 1.51 ± 2.623 , Te derişim aralığı 10.461 - 11.067 ortalama olarak 0.105 ± 10.6 , Mg derişim aralığı 3.609 - 24.347 ortalama olarak 4.571 ± 8.864 , P derişim aralığı 32.356 - 74.156 ortalama olarak 10.508 ± 48.99 , Ca derişim aralığı 9.14 - 207.068 ortalama olarak 40.369 ± 52.896 , Na derişim aralığı 85.25 - 332.335 ortalama olarak 34.28 ± 143.429 , K derişim aralığı 78.009 - 1019.24 ortalama olarak 188.287 ± 331.571 'dir. Tüm değerler mg.kg^{-1} olarak verilmiştir.

Bu çalışma ile birlikte Karaman Bölgesi için Merkez ve ilçelere ait balda bulunan element değerlerini bir arada görme şansı doğmuştur. Bununla ilgili olarak Pb, Cd, Hg, As, Ba, Mn, Be ve Cr için 5 ilçe merkez ve Karaman ortalamasını grafik halinde gösterir Şekil 4-1 aşağıda hazırlanmıştır.

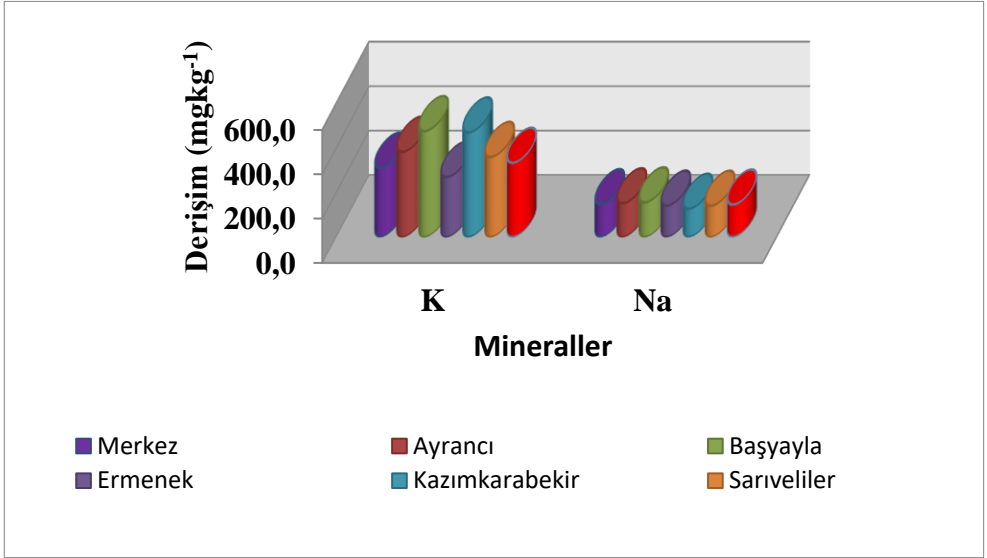
Şekil 4-2 İlçeler Cu, Fe, Li, Ni, Se, Sr, Ti ve Y değerleri

Zn, Al, B, Te, Mg, P ve Ca için 5 ilçe, merkez ve Karaman ortalamasını grafik halinde gösterir Şekil 4-3 aşağıda hazırlanmıştır.



Şekil 4-3 İlçeler Zn, Al, B, Te, Mg, P ve Ca değerleri

K ve Na için 5 ilçe, merkez ve Karaman ortalamasını grafik halinde gösterir Şekil 4-4 aşağıda hazırlanmıştır.



Şekil 4-4 İlçeler K ve Na değerleri

Tüm bu veriler ve grafikler incelendiğinde Karaman Bölgesi için Nikel ve Cıva dışında bölgeler arası değerler açısından çok büyük farklılıkların olduğunu söylemek zordur.

Bilanzic ve ark. (2017) yapmış oldukları çalışmada güney Hırvatistan bölgesinden toplanan ballarda belli başlı metaller için bulunan değerler şu şekildedir. Al için derişim aralığı 0.49–22.8 ve ortalama değer $8.52 \pm 9.01 \text{ mg.kg}^{-1}$, Ca için derişim aralığı 57.6–275 ve ortalama değer $140 \pm 78.2 \text{ mg.kg}^{-1}$, Cu için derişim aralığı 0.17–0.97 ve ortalama değer $0.71 \pm 0.26 \text{ mg.kg}^{-1}$, Fe için derişim aralığı 2.25–13.3 ve ortalama değer $5.12 \pm 4.22 \text{ mg.kg}^{-1}$, K için derişim aralığı 1668–4626 ve ortalama değer $2782 \pm 1048 \text{ mg.kg}^{-1}$, Mg için derişim aralığı 12.7–160 ve ortalama değer $69.9 \pm 46.3 \text{ mg.kg}^{-1}$, Mn için derişim aralığı 0.37–2.54 ve ortalama değer $0.37\text{--}2.54 \text{ mg.kg}^{-1}$, Na için derişim aralığı 21.4–63.3 ve ortalama değer $41.1 \pm 15.9 \text{ mg.kg}^{-1}$, Zn için derişim aralığı 0.62–7.19 ve ortalama değer $2.20 \pm 2.11 \text{ mg.kg}^{-1}$, Ag için derişim aralığı 0.00018–0.0020 ve ortalama değer $0.00088 \pm 0.00070 \text{ mg.kg}^{-1}$ olarak görülmüştür.

Yapılan bu çalışmanın ülkemizde ve dünyada yapılan diğer çalışmalarla karşılıklı değerlendirmesinin yapılabilmesi için bir literatür tablosu oluşturulmuştur. Çizelge 4-4'te farklı ülkelerde yapılan belli başlı çalışmalar Çizelge 4-5'te ise ülkemizde yapılan bazı çalışmalar görülebilir.

Çizelge 4-4 Yurtdışı çalışmaları literatür tablosu (mg.kg⁻¹)

Kaynaklar	Ülke	Pb	Cd	Fe	Cu	Ni	Zn	Na	K	Mg	Ca	Cr	B	As	P
Jones 1987	İngiltere	<0.2			6.51										
Morse 1980	Amerika	3.19	0.267	183	1.41	1.25	172	%28.7	%0.15	%0.00	%0.01		554		%0.1
D'ambrosio	İtalya	2.37		13.7											
Stein 1986	Almanya	0.13	0.015												
Darmati 198	Yugoslovy	1.5	0.05	2.3	0.45	0.1	18.0					0.2			
Gajek 1987	Polonya/	0.46		20.7	0.8		67.6							0.02	
Bogdanov	İsviçre	0.52	0.056				19.5								
Tong 1975	Amerika	0.00	0.028	40			5.6		20.0	30	50				
Varju 1970	Macarista	0.05		2.8	0.29		51			17	18		3.5		129
Grajewska 1984	Polonya	0.30	0.26		0.90		49.1					0.06		0.006	
Cimino 1984	Scilya	<0.0 5	0.024		0.09										
Crane 1975	İtalya			2.4	0.29			18	205	19	4				

Przybylowsk 2001	Hollanda	0.048	0.015				7.76										
Conti 2000	İtalya	0.04	0.063									0.102					
Caroli 2000	İtalya	0.138	0.0007	0.926	0.141	0.0078	0.405					0.0027		0.0033			
Bilandzicve ark. 2017	Hırvatistan			5.12	0.71		2.20	4.11	2782	69.9	140						
Bu Çalışma	Türkiye	0.05	0.068	1.72	0.07	1.97	1.37	143.4	331.57	8.86	52.90	0.65	2.6	0.07	48.99		

Çizelge 4-5 Yurtiçi çalışmaları literatür tablosu (mg.kg⁻¹)

Kaynaklar	Ülke	Pb	Cd	Fe	Cu	Ni	Zn	Na	K	Mg	Ca	Cr	B	As	P
Sevimli 1992	Türkiye			353			138		960						
Günbey 1993	Türkiye	0.032	0.009	5.56	0.99		1.52		1527	46.8	71.5				
Tolon 1999	Türkiye	32.95	15.40	171.8	4.14		2.80		2496	77.21	94.46				
Üren 1998	Türkiye	0.037	0.011	11.35	0.98		1.41		1563	47.55	39.4				
Yılmaz 1999	Türkiye			6.6	1.8		2.7	118	296	33	51				
Tosmur 2004	Türkiye	0.248	0.013	10.429	2.687	0.864	1.509								
Bu Çalışma	Türkiye	0.05	0.06	1.72	0.07	1.97	1.37	143.43	331.57	8.86	52.90	0.65	2.62	0.07	48.99

Yılmaz ve Yavuz (1999) tarafından Güneydoğu Anadolu Bölgesinde 30 örnek üzerinden yapılan çalışmadan Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn için sırasıyla 118, 296, 51, 33, 1.8, 6.6, 1.0 ve 2.7 mg.kg⁻¹ değerleri elde edilmiştir. Buna göre Karaman Bölgesi Fe, Cu, Zn ve Mg açısından düşük Na değeri açısından yüksek olarak tespit edilmiştir.

Tolon (1999) Muğla Yöresi çam balında (n=50) yapmış olduğu çalışmada elde ettiği veriler ile Karaman Bölgesi balını değerlendirecek olursak Pb (32.95 mg.kg⁻¹), Cd (15.40mg.kg⁻¹), Fe (171.8mg.kg⁻¹) ve Cu (4.14 mg.kg⁻¹) miktarı açısından Muğla Yöresi çam balında değerlerin oldukça yüksek olduğu sadece bu çalışma için de değil diğer birçok çalışma içinde yüksek değer tespit edildiği görülmektedir. Bunun nedeni çam balı ile çiçek balı arasında ki kimyasal farklar olarak değerlendirilebilir.

Hem yurt içi hem de yurt dışında yapılan çalışmalarla kıyaslayınca bu çalışmada elde edilen verilerin genel olarak diğer çalışmalarla yakın veriler içerdiği görülmektedir. Her ne kadar karşılaştıracak örnek az da olsa Nikel ve Sodyum açısından Karaman Bölgesi balının daha zengin olduğu görülmektedir. Daha fazla literatür taramasının daha doğru verilere ulaşma imkanı sağlayacaktır.

4.2. Antioksidan Analizleri

Yapılan bu çalışmada toplamda 58 farklı numunede 2 farklı doğal fenolik bileşik için (Kateşin ve kuerteşin) tayin gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada bölge olarak bir bütün halinde Karaman Bölgesi incelenmiş aynı zamanda ilçe ilçe veriler ortaya konulmuştur. Analizi yapılan toplam 58 numunenin 56 tanesi Karaman bölgesine 2 tanesi ise (numune 44 ve 45) piyasada satılan bal olmaları nedeniyle farklı yörelere aittir. Karaman yöresi balların dağılımı şu şekildedir. Karaman merkez ilçe n=39, Ayrancı İlçesi n= 3, Başyayla İlçesi n= 3, Ermenek İlçesi n=4, Kâzımkarabekir İlçesi n= 2 ve Sarıveliler İlçesi n=5'dir.

Numunelerden elde edilen veriler aşağıda yer alan Çizelge 4-6'de gösterilmiştir.

Çizelge 4-6 Toplam fenolik bileşikler analiz sonuçları

Numune No	Kuersetin (mg/100gr)	Kateşin (mg/100gr)	Numune No	Kuersetin (mg/100gr)	Kateşin (mg/100gr)
1	0.035	2.88	30	0.034	2.88
2	0.084	2.91	31	0.05	2.56
3	0.044	2.57	32	0.113	2.99
4	0.128	3.11	33	0.073	2.96
5	0.047	3.04	34	0.113	2.78
6	0.174	2.89	35	0.125	2.31
7	0.126	2.46	36	0.105	2.13
8	0.134	2.79	37	0.089	2.83
9	0.138	3.1	38	0.044	2.26
10	0.123	2.47	39	0.042	2.77
11	0.09	2.24	40	0.067	2.56
12	0.142	2.26	41	0.116	2.89
13	0.145	2.66	42	0.099	2.13
14	0.093	2.99	43	0.085	2.23
15	0.082	2.35	44	0.161	2.24
16	0.074	3.12	45	0.056	2.46
17	0.032	2.88	46	0.111	2.54
18	0.024	2.33	47	0.132	2.28
19	0.33	3.09	48	0.058	2.89
20	0.233	2.67	49	0.078	2.13
21	0.124	2.46	50	0.097	3.06
22	0.116	2.78	51	0.104	2.79
23	0.102	3.05	52	0.085	2.76
24	0.119	3	53	0.066	2.46

25	0.126	2.35	54	0.051	2.67
26	0.151	2.12	55	0.07	2.78
27	0.093	2.55	56	0.064	2.35
28	0.134	2.14	57	0.105	3
29	0.056	2.15	58	0.073	2.32

Karaman bölgesi için yapılan çalışma sonucu ilçe verileri gösterir Çizelge 4-7 aşağıda düzenlenmiştir.

Çizelge 4-7 Toplam fenolik bileşikler için ilçe derişim aralıkları ve karşılaştırması

İlçe ve Alan	Numune Adedi	Kuersetin (mg/100gr)	Kuersetin Derişim Aralığı (mg/100gr)	Kateşin (mg/100gr)	Kateşin Derişim Aralığı (mg/100gr)
Merkez	36	0.104	0.024-0.33	2.66	2.13-3.12
Ayrancı	3	0.114	0.102-0.124	2.76	2.46-3.05
Başyayla	3	0.078	0.058-0.097	2.69	2.13-3.06
Ermenek	4	0.077	0.051-0.104	2.67	2.46-1.79
Kazımkarabekir	2	0.089	0.073-0.105	2.66	2.32-3
Sarıveliler	8	0.095	0.034-0.151	2.47	2.32-3
Karaman Ortalaması	56	0.099	0.024-0.33	2.66	2.12-3.12
SD		±0.003		±0.097	

Çalışma sonuçlarında da görüldüğü gibi Karaman ilimiz için en yüksek kuersetin miktarı 0.102-0.124 derişim aralığı ve ortalama 0.114 mg/100g değeri ile Ayrancı ilçesinde en düşük miktar ise 0.051-0.104 derişim aralığı ve 0.077 mg/100g değeri ile Ermenek ilçesindedir. Kateşin için değerlendirmek gerekirse en yüksek kateşin miktarı 2.46-3.05 derişim aralığı ve 2.76 mg/100g kateşin miktarı ile Ayrancı ilçesinde görülmekte iken en düşük kateşin miktarı 2.3 mg/100g 2-3 derişim aralığı ve 2.47 mg/100g kateşin miktarı ile Sarıveliler ilçesindedir.

Karaman bölgesi için ortalama değerleri ele alacak olursak toplam 56 numune sonucuna göre Kuersetin için derişim aralığı 0.024-0.33 ve ortalama değer 0.099 mg/100gr. Kateşin için derişim aralığı 2.12-3.12 değerleri arasında olup ortalama değer 2.66 mg/100g olarak ölçülmüştür.

Aker, (2016) tarafından yapılan çalışmada kuersetin miktarı olarak yapılan çalışmada narenciye balında derişim aralığı 1.21-1.93 ve ortalama değer 1.59 mg/100 gr, kestane balında 1.42-4.04 derişim aralığı ve 2.68 mg/100 g Kuersetin miktarı, ayçiçeği balında 1.71-2.01 derişim aralığı ve 1.79 ortalama değer, çam balında 2.11-3.17 derişim aralığı ile 2.76 mg/100 g ortalama değer, çiçek balında 1.31-3.17 derişim aralığı ve 2.11 mg/100 g ortalama değer ve akasya balında 1.31-3.47 derişim aralığı ile 2.11 mg/100 g ortalama değer olarak ölçülmüştür. Karşılaştırma yapıldığında Karaman bölgesi balında ortaya çıkan kuerteşin miktarının değer olarak yapılan diğer çalışmalara yakın bir değer olmakla birlikte düşük bir değer olduğu görülmüştür.

4.3. Vitamin Analizleri

Yapılan bu çalışmada toplamda 58 farklı numunede 6 farklı vitamin için tayin gerçekleştirilmiştir. Aranılan vitaminler C, B2, B3, B5, B6 ve B9 vitaminleridir.

Yapılan çalışmada bölge olarak bir bütün halinde Karaman bölgesi incelenmiş aynı zamanda ilçe ilçe veriler ortaya konulmuştur. Analizi yapılan toplam 58 numunenin 56 tanesi Karaman bölgesine 2 tanesi ise (numune 44 ve 45) piyasada satılan bal olmaları nedeniyle farklı yörelere aittir. Karaman yöresi balların dağılımı; Karaman Merkez ilçe n=39, Ayrancı İlçesi n= 3, Başyayla İlçesi n= 3, Ermenek İlçesi n=4, Kâzımkarabekir İlçesi n= 2 ve Sarıveliler İlçesi n=5 şeklindedir.

Numuneler için elde edilen sonuçlar Çizelge 4-8'te sunulmuştur.

Çizelge 4-8 C, B2, B3, B5 B6 ve B9 vitamin değerleri

Numune No	C Vitamini (mg.kg ⁻¹)	B2 Vitamini (mg.kg ⁻¹)	B3 Vitamini (mg.kg ⁻¹)	B5 Vitamini (mg.kg ⁻¹)	B6 Vitamin (mg.kg ⁻¹)	B9 Vitamini (mg.kg ⁻¹)
1	6.45	8.76	2.53	1.47	27.89	18.96
2	8.34	20.14	1.09	22.48	31.36	44.25
3	7.44	5.70	1.07	0.59	53.80	46.28
4	6.77	22.66	1.98	1.83	34.88	33.26
5	6.54	5.72	2.30	0.68	65.10	16.29
6	6.83	25.76	1.91	0.99	25.66	12.05
7	6.95	5.01	2.00	2.53	49.52	22.21
8	6.88	3.10	1.58	0.66	31.21	32.84
9	6.49	5.78	1.25	0.64	93.73	23.10
10	6.26	4.12	1.43	0.81	86.91	17.65
11	6.03	5.01	0.49	0.88	78.13	31.37
12	6.57	4.46	1.98	1.12	48.93	19.24
13	5.73	1.02	1.45	0.93	97.94	18.66
14	5.77	6.13	2.63	0.40	88.35	31.55
15	6.43	24.77	0.79	4.41	88.25	40.05
16	6.70	8.75	1.67	2.48	94.28	30.94
17	6.67	7.52	1.71	1.62	94.36	45.02
18	5.90	18.69	0.80	1.58	93.63	44.85
19	5.96	7.02	0.83	1.19	94.27	31.09
20	5.99	11.77	1.60	0.67	121.36	19.68
21	5.96	1.17	2.64	0.66	97.40	20.59
22	6.08	13.36	0.87	2.21	90.47	28.00
23	10.98	22.76	0.89	0.96	84.43	35.90
24	5.64	14.31	0.92	1.43	85.59	39.64
25	5.22	12.51	0.72	0.43	91.85	ND
26	5.61	6.98	1.16	0.63	90.24	35.60
27	5.51	52.58	2.29	1.38	87.65	30.57
28	3.91	19.32	0.80	1.23	106.12	18.27
29	3.82	4.99	0.75	0.73	95.92	6.21
30	3.60	ND	2.56	0.74	86.95	ND
31	3.13	45.56	0.95	0.54	76.26	ND

32	3.52	11.30	0.89	0.53	94.92	ND
33	4.24	12.75	0.94	0.82	48.20	4.04
34	4.55	ND	0.83	0.61	47.35	32.92
35	4.45	2.37	0.88	0.68	86.90	30.61
36	3.24	1.08	0.58	0.89	82.56	25.53
37	4.66	3.08	0.66	0.88	45.84	8.26

Çizelge 4-8 (Devamı) C, B2, B3, B5 B6 ve B9 vitamin değerleri

Numune No	C Vitamini (mg.kg ⁻¹)	B2 Vitamini (mg.kg ⁻¹)	B3 Vitamini (mg.kg ⁻¹)	B5 Vitamini (mg.kg ⁻¹)	B6 Vitamin (mg.kg ⁻¹)	B9 Vitamini (mg.kg ⁻¹)
38	3.05	3.59	1.03	1.08	75.68	ND
39	3.77	4.60	1.77	0.53	65.54	17.05
40	5.58	4.26	1.37	3.34	49.07	46.25
41	3.39	15.53	1.09	2.96	91.65	48.17
42	2.09	1.44	1.03	0.38	42.42	6.91
43	2.84	10.00	0.96	0.64	30.16	22.99
44	4.75	19.01	1.27	1.01	34.85	ND
45	4.58	10.88	1.79	0.72	45.69	24.86
46	4.85	0.79	1.70	0.79	45.69	5.11
47	4.42	16.76	1.46	1.32	57.12	10.77
48	3.04	7.72	1.59	0.74	45.05	0.55
49	4.17	13.63	1.55	0.94	60.32	14.79
50	2.80	36.17	1.01	0.70	19.52	30.57
51	3.20	4.49	0.92	1.13	13.25	19.55
52	3.26	0.34	0.81	0.68	37.46	19.69
53	2.41	3.95	0.90	0.73	8.37	18.43
54	2.83	4.91	0.99	1.37	24.10	21.34
55	4.62	3.67	0.92	0.96	27.64	35.26
56	1.87	34.05	1.08	0.21	32.47	63.32
57	3.16	11.69	0.98	0.19	7.81	ND
58	2.94	8.48	1.31	2.31	68.44	39.01
Ort.	4.98	11.33	1.30	1.51	64.29	26.30
SD	±0.067	±2.702	±0.014	±0.024	±4.991	±3.228

Yapılan analizler sonucu tüm numunelerde C vitamini tespit edilmiştir. Ortalama C vitamini değeri $4.98 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 0.067$ 'dir. En yüksek C vitamini değeri 23 no'lu numunede 10.98 mg.kg^{-1} , en düşük C vitamini değeri ise 56 no'lu numunede 1.87 mg.kg^{-1} olarak ortaya çıkmıştır. İki numunede B2 vitamini değeri elde edilememiş diğer numunelerde ortalama B2 vitamini değeri $11.33 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 2.702$ olduğu görülmüştür. En yüksek B2 vitamini değeri 27 no'lu numunede 52.28 mg.kg^{-1} , en düşük B2 vitamini değeri ise 52 no'lu numunede 0.34 mg.kg^{-1} olarak ortaya çıkmıştır. Çalışma yapılan tüm numunelerde B3 vitamini değerleri elde edilmiştir. Ortalama B3 vitamini değeri $1.30 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 0.014$ 'dir. En yüksek B3 vitamini değeri 21 no'lu numunede 2.64 mg.kg^{-1} , en düşük B3 vitamini değeri ise 11 no'lu numunede 0.49 mg.kg^{-1} olarak ortaya çıkmıştır. Ortalama B5 vitamini değeri $1.51 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 0.024$. En yüksek B5 vitamini değeri 2 no'lu numunede 22.48 mg.kg^{-1} , en düşük B5 vitamini değeri ise 57 no'lu numunede 0.19 mg.kg^{-1} olarak ortaya çıkmıştır. B6 vitamini için yapılan çalışmada ortalama B6 vitamini değeri $64.29 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 4.991$. En yüksek B6 vitamini değeri 20 no'lu numunede $121.36 \text{ mg.kg}^{-1}$, en düşük B6 vitamini değeri ise 57 no'lu numunede 7.81 mg.kg^{-1} olarak ortaya çıkmıştır. B9 vitamini için yapılan çalışmada 7 numunede vitamin değeri elde edilememiş kalan numuneler için ortalama B9 vitamini değeri $26.30 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 3.228$ olduğu görülmüştür. En yüksek B9 vitamini değeri 56 no'lu numunede 63.32 mg.kg^{-1} , en düşük B9 vitamini değeri ise 48 no'lu numunede 0.55 mg.kg^{-1} olarak ortaya çıkmıştır.

Karaman ili merkez ve ilçeleri için elde edilen vitamin değerleri Çizelge 4-9'da gösterilmektedir.

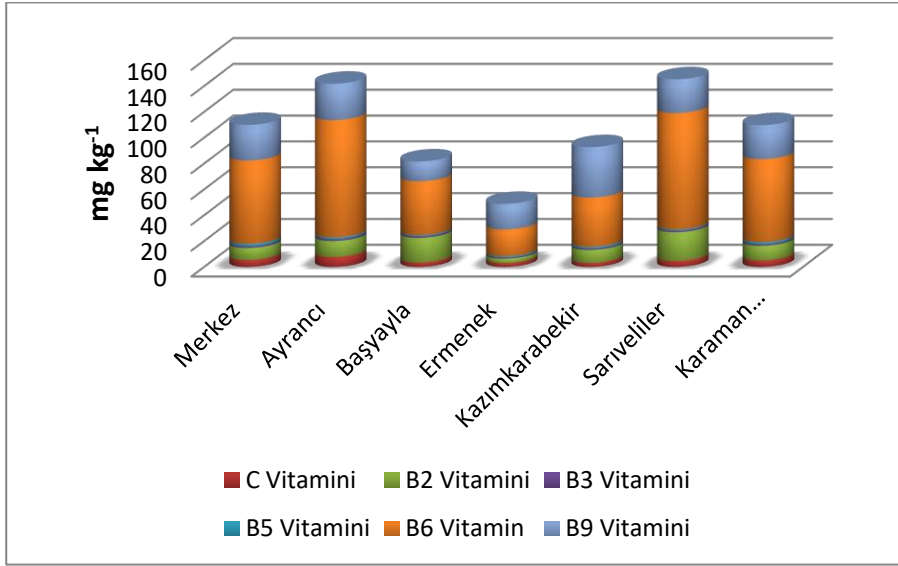
Çizelge 4-9 Vitamin analizleri Karaman ilçe değerleri

İlçe	N Adedi	C Vitamini	B2	B3	B5	B6 Vitamin	B9 Vitamini
		Ort. Değer	Vitamini	Vitamini	Vitamini	Ort. Değer	Ort. Değer
		Derişim	Ort. Değer	Ort.	Ort.	Derişim	Derişim
		Aralığı	Derişim	Değer	Değer	Aralığı	Aralığı
		(mg.kg ⁻¹)	Aralığı	Derişim	Derişim	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
			(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)		
Merkez	36	5.33	9.35	1.34	1.79	64.52	27.54
		1.87 - 8.34	0.79 - 34.05	0.49 - 2.63	0.21 - 22.48	25.66 - 121.36	4.04 - 63.32
Ayrancı	3	7.67	12.43	1.47	1.28	90.77	28.16
		5.96 - 10.98	1.17 - 22.76	0.87 - 2.64	0.66 - 2.21	84.43 - 97.4	20.59 - 35.9
Başyayla	3	3.34	19.17	1.38	0.79	41.63	15.30
		2.8 - 4.17	7.72 - 36.17	1.01 - 1.59	0.7 - 0.94	19.52 - 60.32	0.55 - 30.57
Ermenek	4	2.92	3.42	0.90	0.98	20.80	19.75
		2.41 - 3.26	0.34 - 4.91	0.81 - 0.99	0.68 - 1.37	8.37 - 37.46	18.43 - 21.34
Kazımka ra-bekir	2	3.05	10.09	1.15	1.25	38.12	39.01
		2.94 - 3.16	8.48 - 11.69	0.98 - 1.31	0.19 - 2.31	7.81 - 68.44	39.01 - 39.01
Sarıvelile r	8	4.56	22.32	1.27	0.89	90.07	26.06
		3.13 - 5.64	4.99 - 52.58	0.72 - 2.56	0.43 - 1.43	76.26 - 106.12	6.21 - 39.64
Karaman							
Ortalama	56	4.98	11.33	1.30	1.51	64.29	26.30
Derişim							
Aralığı		1.87 - 10.98	0.34 - 52.58	0.49 - 2.64	0.19 - 22.48	7.81 - 121.36	0.55 - 63.32
SD		±0.062	±2.497	±0.011	±0.022	±5.239	±3.408

Yapılan çalışmada ilçeleri karşılaştıracak olursak en yüksek C vitamini değerini 5.96 – 10.98 derişim aralığı ve ortalama değer 7.67 mg.kg⁻¹ olarak Ayrancı İlçesinde tespit edilmiştir. En düşük C vitamini değeri ise 2.41-3.26 derişim aralığı ve ortalama olarak 2.92 mg.kg⁻¹ değeri ile Ermenek İlçesidir. B2 vitamini için en yüksek vitamin değeri 4.99-52.58 derişim aralığı ve ortalama değer 22.32 mg.kg⁻¹ olarak Sarıveliler İlçesinde tespit edilmiştir. En düşük B2 vitamini değeri ise 0.34-4.91 derişim aralığı ve ortalama olarak 3.42 mg.kg⁻¹ değeri ile Ermenek İlçesidir. B3 vitamini için en yüksek vitamin değeri 0.87-2.64 derişim aralığı ve ortalama değer 1.47 mg.kg⁻¹ olarak Ayrancı İlçesinde,

en düşük B3 vitamini değeri ise 0.81-0.99 derişim aralığı ve ortalama değeri 0.90 mg.kg⁻¹ olarak Ermenek İlçesindedir. B5 vitamini için en yüksek vitamin değeri 0.21-22.48 derişim aralığı ve ortalama değeri 1.79 mg.kg⁻¹ olarak Merkez İlçesinde, en düşük B5 vitamini değeri ise 0.7-0.94 derişim aralığı ve ortalama değeri 0.79 mg.kg⁻¹ olarak Başyayla İlçesindedir. B6 vitamini için en yüksek vitamin değeri 84.43-97.4 derişim aralığı ve ortalama değeri 90.77 mg.kg⁻¹ olarak Ayrancı İlçesinde, en düşük B6 vitamini değeri ise 8.37-37.46 derişim aralığı ve ortalama değeri 20.80 mg.kg⁻¹ olarak Ermenek İlçesindedir. B9 vitamini için ilçe değerleri açısından en yüksek vitamin değeri 39.01 mg.kg⁻¹ olarak Kazımkarabekir İlçesinde en düşük B9 vitamini değeri ise 0.55-30.57 derişim aralığı ve ortalama değeri 15.30 mg.kg⁻¹ olarak Başyayla İlçesindedir.

Çizelge 4-9'dan elde edilen veriler ışığında örnekler için vitamin değerleri toplamını (C, B2, B3, B5, B6 ve B9) değerlendirecek olursak araştırması yapılan vitaminler için Sarıveliler 145.17 mg.kg⁻¹, Ayrancı 141.77 mg.kg⁻¹, Merkez 109.88 mg.kg⁻¹, Kazımkarabekir 92.67 mg.kg⁻¹, Başyayla 81.61 mg.kg⁻¹ ve en küçük vitamin değerleri toplamı olarak Ermenek 48.78 mg.kg⁻¹ tespit gerçekleştirilmiştir. Bu verileri gösterir grafik Şekil 4-5 te çıkarılmıştır.



Şekil 4-5 İlçeler için C, B2, B3, B5, B6 ve B9 vitamin değer toplamları

Ajibola ve ark.(2012) yapmış oldukları çalışmada B2 vitamini için derişim aralığı $0.1-0.2 \text{ mg.kg}^{-1}$, B3 vitamini için derişim aralığı $1-2 \text{ mg.kg}^{-1}$, B5 vitamini için $0.2-1.1 \text{ mg.kg}^{-1}$, B6 vitamini için $0.1-3.2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ve B9 vitamini için $22-25 \text{ mg.kg}^{-1}$ değerlerine ulaşmıştır. Bu değerlerle karşılaştırılınca C vitamini için Karaman değerleri düşük, B2, B6 ve B9 için ise daha yüksek çıkmaktadır.

Ciulu ve ark. (2011) yapmış oldukları çalışmada multiflora özellikli balda C vitamini için $<0.1 \text{ mg.kg}^{-1}$, B2 vitamini $1.1 \pm 0.5 \text{ mg.kg}^{-1}$, B3 vitamini için $8 \pm 1 \text{ mg.kg}^{-1}$, B5 vitamini için $<0.58 \text{ mg.kg}^{-1}$, B9 vitamini için $1.8 \pm 0.3 \text{ mg.kg}^{-1}$ değerleri ortaya çıkmıştır. Bu değerlerle karşılaştırılınca B3 vitamini için Karaman Bölgesi değerleri düşük diğer tüm vitaminler için ise Karaman Bölgesi değerlerinin yüksek olduğu gözükmektedir.

Amerika Birleşik Devletleri ve birkaç farklı ülkede balda yapılan vitamin analizlerini gösterir bilgiler Şekil 4-6 da gösterilmiştir.

VITAMIN CONTENT OF HONEYS

TABLE 2

Vitamin content of territorial United States and foreign honeys (per 100 gm.).

ORIGIN	NECTAR SOURCE	THIAMINE	RIBOFLAVIN	ASCORBIC ACID	PYRIDOXINE	PANTOTHENIC ACID	NICO-TINIC ACID
		$\mu\text{g.}$	$\mu\text{g.}$	mg.	$\mu\text{g.}$	$\mu\text{g.}$	mg.
<i>U. S. A.</i>							
Washington	mixed	6.4	73	.6	300	87	78
Washington	clover and alfalfa	6.8	67	1.5	227	96	24
Washington	black locust	7.4	68	1.4	233	100	47
Washington	fireweed	8.2	91	4.1	397	56	13
Oregon	locust	4.3	35	.5	260	103	4
Oregon	alfalfa-sweet clover	4.3	36	1.3	430	175	92
Oregon	fireweed	2.2	62	1.4	260	87	84
Oregon	wild-buckwheat	4.3	56	2.8	250	180	16
California							
(1941)	star thistle	8.6	137	6.5	410	90	11
California							
(1941)	orange	8.6	35	2.5	210	150	16
California	orange	4.3	42	1.9	310	63	13
California	sage	3.0	36	5.4	320	56	4
California	star thistle	3.0	58	1.3	420	58	24
California	manzanita	7.1	..	2.5	280	..	8
Texas	cotton	2.1	58	.6	350	103	17
Texas	rattan	6.5	87	2.3	440	190	23
Long Island	mixed	6.5	46	2.0	240	155	26
Florida	tupelo (1934)	2.2	67	1.1	260	25	24
Florida	tupelo (1940)	4.3	58	2.1	250	118	44
New York							
(1936)	buckwheat	8.6	62	1.3	250	47	13
Tennessee	poplar	6.5	..	1.2	240	..	14
Tennessee	crimson clover	8.6	..	2.3	400	..	56
Hawaii	algaroba	8.6	46	2.3	250	50	32
Idaho	dandelion	6.4	87	2.5	267	192	11
Montana	clover	3.3	77	3.2	416	141	18
Montana	milkwort	9.1	..	2.9	250	..	17
Minnesota	mellon	7.1	36	2.6	400	156	58
Minnesota	mixed (1934)	8.6	46	2.8	480	31	86
Minnesota	mixed	7.1	53	3.6	260	25	23
Minnesota	mixed (1940)	9.1	40	.8	470	103	16
Minnesota	mixed (1941)	6.5	..	1.9	310	..	11
<i>Foreign</i>							
Greece	unknown	8.6	47	2.8	460	58	16
France	lavender	6.4	145	2.5	410	112	82
Czechia	linden	9.1	62	2.5	240	56	4
Azores	unknown	2.2	81	2.6	250	150	33
Haiti	logwood	3.0	65	1.5	280	50	15
Cuba	campanilla	2.2	58	1.3	420	56	67
Guatemala	coffee plant	7.1	62	2.5	250	60	94

Şekil 4-6 Balda yapılan vitamin analizleri (Anonim, 2020)

Yukarıda şekilde yer alan verilerle karşılaştırılınca Karaman Bölgesi için elde edilen sonuçların bala ait vitamin değerleri sınırları içerisinde olduğu görülmektedir.

4.4. Şeker Analizleri

Yapılan bu çalışmada toplamda 59 farklı numunede 3 farklı şeker çeşidi için tayin araştırması gerçekleştirilmiştir. Aranılan şekerler Glukoz, Fruktoz ve Sakkaroz'dur.

Bu çalışmada bölge olarak bir bütün halinde Karaman Bölgesi incelenmiş aynı zamanda ilçe ilçe veriler ortaya konulmuştur. Analizi yapılan toplam 59 numunenin 56 tanesi Karaman bölgesine 3 tanesi ise (numune 44, 45 ve 59) piyasada satılan bal olmaları nedeniyle farklı yörelere aittir. Karaman yöresi balların dağılımı şu şekildedir. Karaman merkez ilçe n=39, Ayrancı İlçesi n= 3, Başyayla İlçesi n= 3, Ermenek İlçesi n=4, Kâzımkarabekir İlçesi n= 2 ve Sarıveliler İlçesi n=5'dir.

Numunelerden elde edilen şeker analiz değerleri aşağıda yer alan Çizelge 4-10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4-10 Şeker analiz değerleri

Numune No	Glukoz (%)	Fruktoz (%)	Sakkaroz (%)	Fruktoz / Glukoz	Fruktoz + Glukoz (%)
1	25.06	34.98	1.67	1.40	60.04
2	23.94	46.18	1.10	1.93	70.12
3	26.97	47.35	1.07	1.76	74.33
4	33.87	47.67	1.30	1.41	81.54
5	33.49	48.91	0.76	1.46	82.40
6	39.98	35.48	0.83	0.89	75.46
7	34.49	36.50	1.17	1.06	70.99
8	28.72	36.08	1.38	1.26	64.80
9	32.16	46.68	1.07	1.45	78.84
10	32.87	38.26	1.37	1.16	71.13
11	30.31	44.15	1.12	1.46	74.46
12	29.52	40.85	1.34	1.38	70.37
13	28.85	32.36	1.45	1.12	61.21
14	29.93	27.79	1.25	0.93	57.72
15	28.34	48.47	0.95	1.71	76.82
16	33.79	27.26	1.52	0.81	61.05
17	32.32	46.92	0.41	1.45	79.24
18	33.73	42.57	1.35	1.26	76.31
19	33.20	39.01	1.02	1.18	72.20
20	38.34	42.62	1.51	1.11	80.96
21	35.74	41.84	0.72	1.17	77.58
22	40.01	32.19	0.76	0.80	72.20
23	38.11	40.96	1.53	1.07	79.07
24	28.17	49.23	1.50	1.75	77.39
25	28.00	41.84	1.40	1.49	69.84
26	32.40	46.71	1.44	1.44	79.11
27	34.12	43.63	0.77	1.28	77.75
28	33.57	42.91	0.97	1.28	76.48
29	28.44	42.16	1.44	1.48	70.60
30	24.41	41.69	1.38	1.71	66.10
31	33.85	43.26	1.18	1.28	77.11
32	36.23	30.31	1.03	0.84	66.54

33	32.85	48.02	1.35	1.46	80.87
34	34.11	47.12	1.01	1.38	81.24
35	36.33	30.25	1.19	0.83	66.58

Çizelge 4-10 (Devamı) Şeker analiz değerleri

Numune No	Glukoz(%)	Fruktoz (%)	Sakkaroz (%)	Fruktoz/Glu koz	Fruktoz+Glukoz (%)
36	37.93	43.74	0.63	1.15	81.67
37	32.12	33.40	1.29	1.04	65.52
38	23.48	50.86	1.18	2.17	74.34
39	26.73	41.80	1.35	1.56	68.52
40	22.49	40.99	1.03	1.82	63.48
41	30.33	41.00	1.46	1.35	71.33
42	34.35	30.07	1.33	0.88	64.42
43	30.26	35.07	0.86	1.16	65.33
44	27.45	28.86	0.71	1.05	56.32
45	36.85	29.81	0.87	0.81	66.66
46	37.61	31.60	0.64	0.84	69.22
47	24.86	47.35	0.81	1.91	72.21
48	35.02	38.63	1.38	1.10	73.65
49	32.25	42.35	1.39	1.31	74.61
50	31.08	31.45	1.32	1.01	62.53
51	34.11	25.52	0.78	0.75	59.63
52	34.06	34.76	0.78	1.02	68.82
53	32.79	35.09	1.16	1.07	67.88
54	23.96	37.40	0.87	1.56	61.36
55	30.35	34.31	1.16	1.13	64.66
56	34.85	40.19	1.04	1.15	75.04
57	34.83	25.27	0.92	0.73	60.10
58	32.68	29.96	0.84	0.92	62.64
59	28.42	25.55	1.19	0.90	53.97
Ortalama	31.78	38.77	1.12	1.27	71.17
Değişim Aralığı	22.49-40.01	25.27-50.86	0.41-1.67	0.73-2.17	53.97-82.40

SD	± 0.23	± 0.22	± 0.12	± 0.04	± 0.60
-----------	------------	------------	------------	------------	------------

Yapılan çalışmada il içi ve il dışı tüm numuneler ele alınarak yapılacak değerlendirmede glukoz için derişim aralığı 22.49 - 40.01 olarak tespit edilmiş, ortalama glukoz miktarı $\%31.78 \pm 0.23$ olarak belirlenmiştir. Fruktoz için derişim aralığı 25.27-50.86 olarak tespit edilmiş, ortalama fruktoz miktarı $\%38.77 \pm 0.22$ olarak belirlenmiştir. Sakkaroz için derişim aralığı 0.41-1.67 ve ortalama sakkaroz miktarı $\%1.12 \pm 0.12$ olarak tespit edilmiştir. F/G için derişim aralığı 0.73-2.17 ve ortalama değer 1.27 ± 0.04 belirlenirken F+G için derişim aralığı 53.97-82.40 ve ortalama derişim miktarı $\%71.17 \pm 0.60$ olarak tespit edilmiştir.

Karaman Bölgesi balları için şeker analiz değerlerini gösterir Çizelge 4-11 aşağıda çıkartılmıştır.

Çizelge 4-11 Şeker analiz değerleri ilçe derişim aralıkları ve karşılaştırması

	Numune Adedi	Gluko z %	Glukoz	Fruktoz %	Fruktoz	Sakkaroz %	Sakkaroz
			Derişim Aralığı (%)		Derişim Aralığı (%)		z Derişim Aralığı (%)
Merkez	36	31.52	22.49 - 39.98	39.89	27.26 - 50.86	1.14	0.41 - 1.67
Ayrancı	3	37.95	35.74 - 40.01	38.33	32.19 - 41.84	1.00	0.72 - 1.53
Başyayla	3	32.79	31.08 - 35.02	37.48	31.45 - 42.35	1.36	1.32 - 1.39
Ermenek	4	31.23	23.96 - 34.11	33.19	25.52 - 37.4	0.90	0.78 - 1.16
Kâzımkar abekir	2	33.75	32.68 - 34.83	27.62	25.27 - 29.96	0.88	0.84 - 0.92
Sarıveliler	8	30.37	24.41 - 34.12	43.93	41.69 - 49.23	1.26	0.77 - 1.5
Karaman Ortalaması	56	31.83	22.49 - 40.01	39.34	25.27 - 50.86	1.13	0.41 - 1.67
SD		± 0.23		± 0.22		± 0.12	

Çizelgeden de görüldüğü üzere Karaman Bölgesi için (n= 56) glukoz derişim aralığı %22.49 – 40.01 ortalama glukoz miktarı %31.83 \pm 0.23, fruktoz için derişim aralığı %25.27 – 50.86 ortalama fruktoz miktarı %39.34 \pm 0.23, sakkaroz için derişim aralığı %0.41 – 1.67 ortalama sakkaroz değeri %1.13 \pm 0.12 olarak tespit edilmiştir.

Karaman Merkez İlçesi için (n= 36) glukoz derişim aralığı %22.49 – 39.98 ortalama glukoz miktarı %31.52, fruktoz için derişim aralığı %27.26 ortalama fruktoz miktarı %39.89, sakkaroz için derişim aralığı %0.41 – 1.67 ortalama sakkaroz değeri %1.14 olarak tespit edilmiştir.

Karaman Ayrancı İlçesi için (n= 3) glukoz derişim aralığı %35.74 – 40.01 ortalama glukoz miktarı %37.95, fruktoz için derişim aralığı %32.19 – 41.84 ortalama fruktoz miktarı %38.33 sakkaroz için derişim aralığı %0.72 – 1.53 ortalama sakkaroz değeri %1.00 olarak tespit edilmiştir.

Karaman Başyayla İlçesi için (n= 3) glukoz derişim aralığı %31.08 – 35.02 ortalama glukoz miktarı %32.79, fruktoz için derişim aralığı %31.45 – 42.35 ortalama fruktoz miktarı %37.48, sakkaroz için derişim aralığı %1.32 – 1.39 ortalama sakkaroz değeri %1.36 olarak tespit edilmiştir.

Karaman Ermenek İlçesi için (n= 4) glukoz derişim aralığı %23.96 – 34.11 ortalama glukoz miktarı %31.23, fruktoz için derişim aralığı %25.52 – 37.4 ortalama fruktoz miktarı %33.19, sakkaroz için derişim aralığı %0.78 – 1.16 ortalama sakkaroz değeri %0.89 olarak tespit edilmiştir.

Karaman Kazımkarabekir İlçesi için (n= 2) glukoz derişim aralığı %32.68 – 34.83 ortalama glukoz miktarı %33.75, fruktoz için derişim aralığı %25.27 – 29.96 ortalama fruktoz miktarı %27.62 sakkaroz için derişim aralığı %0.84 – 0.92 ortalama sakkaroz değeri %0.88 olarak tespit edilmiştir.

Karaman Sarıveliler İlçesi için (n= 8) glukoz derişim aralığı %24.41 – 34.12 ortalama glukoz miktarı %30.37, fruktoz için derişim aralığı %41.69 – 49.23

ortalama fruktoz miktarı %43.93, sakkaroz için derişim aralığı %0.77 – 1.5 ortalama sakkaroz değeri %1.26 olarak tespit edilmiştir.

İlçeler arası veriler karşılaştırılınca en yüksek glukoz oranının %37.95 ile Ayrancı ilçesinde, en düşük oranının ise %30.38 ile Sarveliler ilçesinde ortaya çıktığı, en yüksek fruktoz oranının %43.93 Sarveliler ilçesindeyken en düşük oran %27.62 ile Kazımkarabekir ilçesinde, en yüksek sakkaroz oranı %1.36 ile Başyayla ilçesindeyken en düşük oran %0.88 ile Kazımkarabekir ilçesinde olduğu görülmektedir. Genel olarak ilçeler arası değerlerin birbirine yakın olduğu söylenebilir.

Koç ve ark. (2017) üreticiden aldıkları 3 örnek hayıt (çok yıllık çiçeksi bir bitki) ve çam balları üzerinde yaptıkları çalışmada hayıt balı için ortalama değerler (n=3) glukoz %32.4, fruktoz %41.1, sakkaroz %0.54, glukoz+fruktoz %73.53 ve fruktoz/glukoz değeri ise 1.26 olarak tespit etmişler. Aynı çalışmada çam balında ise (n=3) glukoz %25.76, fruktoz %35.1, Sakkaroz miktarı %1.29, glukoz+fruktoz %60.9 ve fruktoz/glukoz değeri ise 1.36 olarak belirlenmiştir.

Balda bulunan şeker miktarı için bir literatür tablosu düzenlenerek Çizelge 4-12’de gösterilmiştir.

Çizelge 4-12 Literatür tablosu

Kaynakça		Glukoz (%)	Fruktoz (%)	Sakkaroz (%)	F / G	F + G (%)
Akyüz ve ark. 1995	Türkiye			3.56		72.77
Batu, ve ark. (2013)	Türkiye	32.11	38.9	3.75	1.21	71
Dağ ve ark. (2017)	Türkiye			2	1.44	71.15
Koç ve ark. (2017) (Hayıt Balı)	Türkiye	32.4	41.1	0.54	1.26	73.53
Koç ve ark. (2017) (Çam Balı)	Türkiye	25.76	35.1	1.29	1.36	60.9
Sunay ve Boyacıoğlu 2008	Türkiye	35.43	39.63	2.29	1.12	75.06
Crane 1975 (Çiçek Balı)	Uluslararası	31.28	38.19	1.31		69.47
Crane 1975 (Çam Balı)	Uluslararası	26.08	31.80	0.8		57.88

Sorkun ve ark 2002 (Çiçek Balı)	Türkiye	27.04	34.29	3.91	1.27	61.33
Sorkun ve ark 2002 (Çam Balı)	Türkiye	31.55	37.49	5.98	1.19	69.04
Köse 1986(Çiçek Balı)	Türkiye	31.3	38.2	0.7		69.5
Köse 1986(Salgı Balı)	Türkiye	26.1	31.8	0.5		57.9
Bu Çalışma 2020 (Karaman)	Türkiye	31.83	39.34	1.13	1.24	71.17

Yurtiçi ve yurt dışında bu konuda bir çok çalışmaya rastlamak mümkün. Dağ ve ark. (2017) yapmış oldukları çalışmada Karadeniz Bölgesinde üretilen kestane balı örneklerinde (n=10) fruktoz / glukoz oranı 1.44 ± 0.05 , toplam fruktoz + glukoz 71.15 ± 2.26 , Sakkaroz içeriği $\%2.00 \pm 0.56$ tespit edilmiştir.

Batu, ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışmada Fruktoz $\%38.9$, Glukoz $\%32.11$ Sakkaroz $\%3.75$ ve F/G oranı 1.21 olarak tespit edilmiştir.

4.5. pH Değeri ve Asitlik Tayini

Yapılan çalışmada toplam 58 numunede asitlik tayini ve pH değeri ölçümü yapılmıştır. Numunelerden 5 tanesi 2017 yılına (32, 33, 34, 42 ve 57 sayılı numuneler) aittir. Bir tanesi 2019 yılına ait (46 sayılı numune) olup geri kalan tüm numuneler 2018 yılı ürünü ballardır. Bu bilgilerin edinilmesinde birçok numunede üretici beyanı esas alınmıştır. 58 numunenin 56 adedi Karaman bölgesi ürünü olmakla birlikte 2 adedi (44 ve 45 sayılı numuneler) piyasadan satın alınan ballardır.

pH ve asitlik için literatür tablosu Çizelge 4-13'te verilmiştir.

Çizelge 4-13 pH ve asitlik için literatür tablosu

Kaynaklar	Serbest Asitlik (meq.kg ⁻¹)	Laktonik Asitlik (meq.kg ⁻¹)	Toplam Asitlik (meq.kg ⁻¹)	pH Değeri
Aypak ve ark. (2019) (Çiçek Balı)				3.85
Aypak ve ark. (2019) (market Balı)				4.22
Abdulkhalik ve Swaileh (2017)				3.44

Kırs ve ark. (2011)				3.48-5.12
Gomes ve ark. (2010)				3.7-4.3
Feas ve ark. (2010)				3.8
Fallico ve ark. (2004)				3.4
Koç ve ark. (2017) (Hayıt Balı)			27.3	4.2
Koç ve ark. (2017) (Çam Balı)			26.7	3.76
Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000)				3.8
Şahinler ve ark. (2001)				4.12
Batu, A., Küçük, E. ve Çimen, M., 2013			32.49	4.10
Akyüz,ve ark. 1995			24.61	4.11
Sunay ve Boyacıoğlu 2008			28.52	
Crane 1975 (Çiçek Balı)	22.03	7.11	29.12	3.91
Crane 1975 (Çiçek Balı)	49.07	5.8	54.88	4.45
Sorkun ve ark 2002 (Çiçek Balı)			29.33	4.03
Sorkun ve ark 2002 (Salgı Balı)			32.01	4.26

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4-14'te verilmiştir

Çizelge 4-14 pH ve asitlik değerleri

Numune	Serbest Asitlik (meq.kg ⁻¹)	Laktonik Asitlik (meq.kg ⁻¹)	Toplam Asitlik (meq.kg ⁻¹)	Ph Değeri
1	19.3	0.98	20.28	3.78
2	15.2	1.04	16.24	4.32
3	14.2	1.9	16.1	3.84
4	28.1	1.01	29.11	3.90
5	18.3	2.81	21.11	4.01
6	16.5	1.58	18.08	4.03
7	24	2.5	26.5	3.76
8	23.2	1.8	25	3.78
9	12.1	2.72	14.82	3.76
10	10	3.64	13.64	3.75
11	25.3	2.52	27.82	3.63
12	20.4	1.54	21.94	3.76

Numune	Serbest Asitlik (meq.kg ⁻¹)	Laktonik Asitlik (meq.kg ⁻¹)	Toplam Asitlik (meq.kg ⁻¹)	Ph Değeri
13	28.6	2.36	30.96	4.08
14	20.8	2.71	23.51	3.77
15	23.2	1.5	24.7	3.91
16	16.3	1.47	17.77	3.73
17	11.1	1.46	12.56	3.72
18	16.7	2.33	19.03	3.70
19	23.9	2.52	26.42	3.68
20	28.5	1.42	29.92	3.69
21	18.2	1.66	19.86	3.61
22	13.1	1.04	14.14	3.80
23	23.9	3.53	27.43	3.94
24	16.6	2.15	18.75	4.36
25	18.3	2.45	20.75	3.78
26	13.4	3.36	16.76	3.84
27	16.5	3.45	19.95	3.96
28	18.7	3.47	22.17	3.70
29	28.1	2.4	30.5	3.69
30	28.4	2	30.4	3.86
31	29.2	1.96	31.16	3.93
32	26.4	1.75	28.15	3.83
33	18.7	1.74	20.44	3.69
34	13.8	2.4	16.2	3.57
35	18.1	2.95	21.05	3.62
36	17.9	2.8	20.7	3.52

Çizelge 4-14 (Devamı) pH ve asitlik değerleri

Numune	Serbest Asitlik (meq/kg)	Laktonik Asitlik (meq/kg)	Toplam Asitlik (meq/kg)	Ph Değeri
37	12.5	1.46	13.96	3.51
38	15.8	1.45	17.25	3.51
39	10.3	2.96	13.26	3.93

Numune	Serbest Asitlik (meq/kg)	Laktonik Asitlik (meq/kg)	Toplam Asitlik (meq/kg)	Ph Değeri
40	8.9	2.53	11.43	3.69
41	13.7	2.71	16.41	3.77
42	14.3	2.9	17.2	3.59
43	12.4	1.93	14.33	3.72
44	13.9	1.55	15.45	4.13
45	28	1.5	29.5	4.00
46	8.8	2.9	11.7	3.82
47	13.4	1.9	15.3	3.82
48	23	1.64	24.64	3.71
49	22	1.42	23.42	4.04
50	19.5	1.65	21.15	3.79
51	14.3	1.85	16.15	3.69
52	13.7	2.5	16.2	3.76
53	18.4	1.97	20.37	3.70
54	17.6	2.95	20.55	3.79
55	13.9	3.99	17.89	3.72
56	12.4	1.57	13.97	3.71
57	15	1.95	16.95	3.73
58	17.9	2.95	20.85	3.91
Ort.	18.18	2.19	20.38	3.80
SD	± 5.62	± 0.73	± 5.51	± 0.17

Gerçekleştirilen ölçümler sonucu toplam asitlik 11.43 - 31.16 değişim aralığında ortalama olarak 20.38 meq.kg⁻¹, pH değeri ise 3.51 - 4.36 değişim aralığında ortalama 3.8 olarak tespit edilmiştir. Toplam asitlik yoğun olarak serbest asitlikten oluşmakta, bununla birlikte serbest asitlik değeri 8.8 - 29.2 değişim aralığında ortalama 18.18 meq.kg⁻¹ olarak görülürken, laktonik asit miktarı 0.98 - 3.99 değişim aralığında ortalama 2.19 meq.kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Standart sapma değerleri serbest asitlik için ±5.62, laktonik asit ölçümleri için ± 0.73 ve toplam asitlik için ± 5.51 olarak hesaplanmıştır.

Her ne kadar üretim yıllarına göre karşılaştırma yapacak yeterli sayıda numune olmamasına karşın 2017 için $n=5$, 2018 için $n=52$ ve 2019 için $n=1$ bulgularını ortaya dökerek olursak; 2017 yılı için ortalama serbest asitlik değeri $17.64 \text{ meq.kg}^{-1}$, laktonik asitlik 2.15 meq.kg^{-1} , toplam asitlik değeri ise $19.79 \text{ meq.kg}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. 2018 yılı için ortalama serbest asitlik değeri $18.52 \text{ meq.kg}^{-1}$, laktonik asitlik 2.18 meq.kg^{-1} , toplam asitlik değeri ise $20.70 \text{ meq.kg}^{-1}$ olarak görülmüş. 2019 yılı içinse ortalama serbest asitlik değeri 8.8 meq.kg^{-1} , laktonik asitlik 2.9 meq.kg^{-1} , toplam asitlik değeri ise 11.7 meq.kg^{-1} olarak ölçülmüştür.

pH ölçümleri yapılan numunelerde derişim aralıkları $3.51 - 4.36$ arasında olmak üzere ortalama olarak 3.8 değeri tespit edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda standart sapma değeri ± 0.17 olarak hesaplanmıştır. Yıllara göre veriyi çıkaracak olursak 2017 yılı ürünü balda ortalama pH değeri 3.68 , 2018 yılı için 3.81 ve 2019 yılı için 3.82 olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçları ülkemizde ve dünyada yapılan araştırmalarla kıyaslayacak olursak Aypak ve ark. (2019) 20 adet çiçek balı örneği üzerinden yapmış oldukları çalışmada pH düzeyini 3.85 ± 0.07 olarak, yine aynı şekilde 20 adet market balı örneğinde ise pH düzeyini 4.22 ± 0.12 olarak belirlemişlerdir.

Abdulkhaliq ve Swaileh (2017) Batı-Şeria bölgesi Filistin’de 33 örnekte yapmış oldukları çalışmada pH değerini $3.03-5.98$ derişim aralığında ortalama 3.44 olarak tespit etmişlerdir. Kirs ve ark. (2011) yapmış oldukları çalışmada derişim aralığı olarak $3.48-5.12$ olarak; Gomes ve ark. (2010) Portekiz menşeli 5 ticari balda yaptıkları çalışmada balların pH değerlerini $3.7-4.3$ aralığında bulduğu görülmüştür. Diğer bir yurt dışında yapılan çalışmalarda ise Feas ve ark. (2010) 3.8 , Fallico ve ark. (2004) 3.4 olarak ortalama pH değeri tespit ettikleri görülmüştür.

Koç ve ark. (2017) üreticiden aldıkları 3 örnek hayıt (çok yıllık çiçeksiz bir bitki) ve 3 örnek çam balı üzerinde yaptıkları çalışmada çam balında pH ortalama olarak 3.76 değeri, hayıt balında ise ortalama olarak 4.02 değerini elde

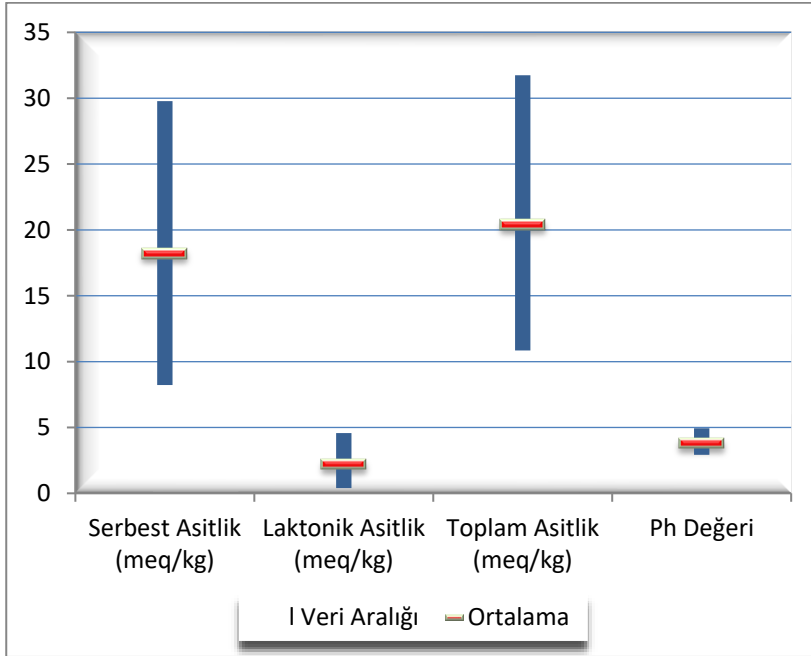
etmişlerdir. Yine aynı çalışmada toplam asitlik değerleri hayıt balında ortalama 27.3 meq.kg^{-1} , çam balında ise ortalama 26.7 meq.kg^{-1} olduğu görülmüştür.

Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000) yapmış oldukları çalışmada ortalama pH değerini 3.8, Şahinler ve ark. (2001) ise 4.12 olarak tespit etmiştir.

Kayacier ve Karaman (2008) yapmış oldukları çalışmada pH derişim aralığı 3.67 - 4.57 olarak ölçülmüştür. Yücel ve Sultanoğlu (2013) yılında Hatay yöresine ait ballarda yapmış oldukları çalışmada (n=45) pH değeri derişim aralığını 3.37-3.89 olarak belirlemiştir

pH ve asitlik değerleri için veri aralığı ve ortalama değerler Çizelge 4-15'te verilmiştir.

Çizelge 4-15 pH ve asitlik için veri aralığı ve ortalama değerler



Tüm bu karşılaştırma yapılan çalışmalar ile Karaman Bölgesi balı karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler elde edildiği görülmektedir.

4.6. HMF Tayini

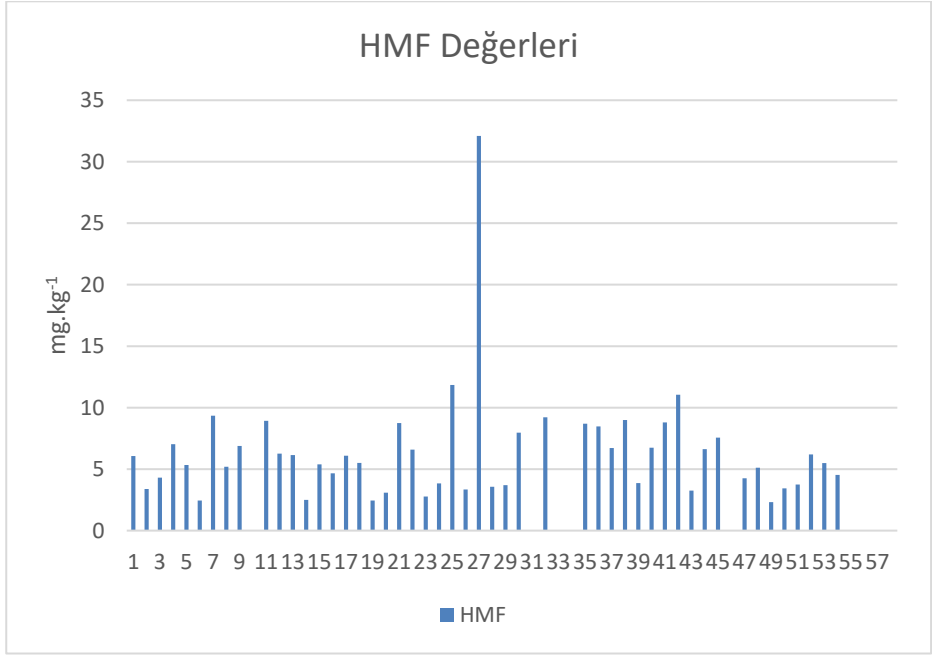
Yapılan çalışmada 58 adet bal örneği üzerinde HMF tayini gerçekleştirilmiş ve 49 numunede HMF tespit edilmiştir. Bu 49 örneğin 2 tanesi 2017 yılına ait (32 ve 42 sayılı numuneler), 47 tanesi ise 2018 yılına ait numunelerdir. Analizler 2019 yılı aralık ayında yapılmış bu nedenle Karaman bölgesinde bal hasat dönemi temmuz ayı ortası kabul edilirse 2 numune hasattan yaklaşık olarak 28 ay, 47 numune ise hasattan 16 ay sonra analize tabi tutulduğu düşünülebilir.

Numunelerde gerçekleştirilen HMF miktar tespitleri aşağıda yer alan Çizelge 4-16 da gösterilmektedir

Çizelge 4-16 HMF miktarları

Numune No	HMF Değeri (mg.kg ⁻¹)	Numune No	HMF Değeri (mg.kg ⁻¹)	Numune No	HMF Değeri (mg.kg ⁻¹)	Numune No	HMF Değeri (mg.kg ⁻¹)
1	6.07	16	4.66	31	ND	46	ND
2	3.38	17	6.09	32	9.21	47	4.26
3	4.31	18	5.51	33	ND	48	5.11
4	7.03	19	2.44	34	ND	49	2.32
5	5.34	20	3.09	35	8.69	50	3.44
6	2.44	21	8.75	36	8.47	51	3.75
7	9.34	22	6.58	37	6.72	52	6.2
8	5.19	23	2.77	38	8.99	53	5.49
9	6.89	24	3.84	39	3.86	54	4.53
10	ND	25	11.84	40	6.74	55	ND
11	8.93	26	3.35	41	8.8	56	ND
12	6.26	27	32.1	42	11.05	57	ND
13	6.14	28	3.57	43	3.25	58	ND
14	2.5	29	3.7	44	6.63		
15	5.39	30	7.96	45	7.56		

Numunelerin HMF değerlerini grafik halinde görmemizi sağlayacak Şekil 4-7 aşağıda verilmektedir.



Şekil 4-7 Numunelerin HMF değerlerini gösterir grafik

HMF miktar olarak balda zamanla oluşabilecek ve beklemeyle artabilecek bir üründür. Değer elde edilen 49 numuneye ilişkin yıllara göre HMF miktarını gösterir Çizelge 4-17 aşağıda düzenlenmiştir.

Çizelge 4-17 Numunelerin hasat yılına göre HMF değerleri

	Derişim Aralığı	HMF Değeri (mg.kg ¹)	SD
2017 Yılı n=2	9.21-11.05	10.13	± 1.03
2018 Yılı n=47	2.32-32.01	6.18	± 4.47
Ortalama n=49	2.32-32.01	6.34	± 4.45

Yukarıda yer alan çizelgelerde de görüldüğü gibi 2017 yılı ürünü ballar için derişim aralığı 9.21-11.05, HMF değeri ise $10.13 \pm 1.03 \text{ mg.kg}^{-1}$ dir. 2018 yılı ürünü ballar içinse derişim aralığı 2.32-32.01, HMF değeri ise $6.18 \pm 4.47 \text{ mg.kg}^{-1}$ dir. Tüm numunelerin derişim aralığı 2.32-32.01, HMF değeri ise $6.34 \pm 4.45 \text{ mg.kg}^{-1}$ tespit edilmiştir.

Karaman Bölgesi ilçeleri arasında HMF değerlerini gösterir Çizelge 4-18 aşağıda düzenlenmiştir.

Çizelge 4-18 Merkez ve ilçelere ait HMF değerleri

İlçe	n Adedi	HMF Değeri (mg.kg^{-1})	Derişim Aralığı
Merkez	36	6.03	2.44 - 11.04
Ayrancı	3	6.03	2.77-8.75
Başyayla	3	3.62	2.32-5.11
Ermenek	4	4.99	3.75-6.2
Kazımkarabekir	2	ND	ND
Sarıveliler	8	9.48	3.35-32.1
Karaman Ortalaması	56	6.34	2.32-32.01

Çizelgede görüleceği gibi ilçeler arası en yüksek HMF değeri 9.48 mg.kg^{-1} ile Sarıveliler ilçesinde görülmüşken en düşük HMF değerine 3.62 mg.kg^{-1} ile Başyayla ilçesi örneklerinde görülmüştür.

Karaman Bölgesi sonuçları ile karşılaştırmalar yapabilmek için bir literatür tablosu hazırlanmıştır. Bu tablo aşağıda Çizelge 4-19 ile gösterilmektedir.

Çizelge 4-19 HMF için literatür tablosu

Kaynaklar	Çalışma Bölgesi	HMF Değeri (mg.kg ⁻¹)	HMF Derişim Aralığı
Kirs ve ark. (2011)	Estonya	3.8	
Abdulkhalik ve Swaileh (2017)	Filistin	12.3	2.1-34.2
Gomes ve ark. (2010)	Portekiz		18.0-94.0
Aypak ve ark. (2019) (Market Balı)	Türkiye	56.70±3.83	
Koç ve ark. (2017) (Çam Balı 16. Ay)	Türkiye		6.5-9.2
Koç ve ark. (2017) (Hayıt Balı 16. Ay)	Türkiye		21.6-24.4
Sunay ve Boyacıoğlu (2008)	Türkiye	5.07	2.88-21.12
Şahinler ve ark. (2001)	Türkiye		
Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000)	Türkiye		3.3-12.11
Yücel ve Sultanoğlu (2013)	Türkiye		5.22-7.49
Aypak ve ark. (2019) (Çiçek Balı)	Türkiye (Aydın)	26.94±2.07	
Batu ve ark.(2013)	Türkiye (Doğu Anadolu)	4.10	
Dağ ve ark. (2017)	Türkiye (Karadeniz)	0.57±0.09	
Bu Çalışma (2020)	Türkiye (Karaman)	6.34± 4.45	2.32-32.01

Aypak ve ark. (2019) 20 adet çiçek balı örneği üzerinden yapmış oldukları çalışmada HMF düzeyin 26.94±2.07 mg.kg⁻¹ olarak, yine aynı şekilde 20 adet market balı örneğinde ise HMF düzeyi 56.70±3.83 mg.kg⁻¹ olarak belirlemişlerdir.

Koç ve ark. (2017) üreticiden aldıkları 3 örnek hayıt (çok yıllık çiçeksiz bir bitki) ve çam balları üzerinde yaptıkları çalışmada ilk ay HMF değeri hayıt balı için 4.7±0.09 ile 5.3±0.12, on altınca ay 21.6±0.13 ile 24.4±0.45 otuzuncu ay ise 33.7±0.11 ile 36.4±0.11 derişim aralığı (mg.kg⁻¹) değerlerine ulaşmış. Yine aynı çalışmada çam balında ise ilk ay HMF değeri 0.5±0.02 ile 0.9±0.03, on

altınca ay 6.5 ± 0.67 ile 9.2 ± 0.57 otuzuncu ay ise 2.5 ± 0.5 ile 13.8 ± 2.58 derişim aralığı (mg.kg^{-1}) değerlerine ulaşmışlardır.

Yücel ve Sultanoğlu (2013) yılında Hatay yöresine ait ballarda yapmış oldukları çalışmada ($n=45$) HMF değerleri derişim aralığını $5.22-7.49 \text{ mg.kg}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Dağ ve ark. (2017) yapmış oldukları çalışmada Karadeniz bölgesinde üretilen kestane balı örneklerinde ($n=10$) HMF miktarı $0.57 \pm 0.09 \text{ mg.kg}^{-1}$ tespit edilmiştir. Batu, ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışmada HMF değerleri ortalama olarak 4.10 mg.kg^{-1} tespit edilmiştir.

Yurt dışında yapılan çalışmaları ele alırsak Gomes ve ark. (2010) Portekiz menşeli 5 ticari balda yaptıkları çalışmada balların HMF değerleri $18-94 \text{ mg.kg}^{-1}$ derişim aralığında sonuçlarla karşılaşılmıştır. Abdulkhaliq ve Swaileh (2017) Batı-şeria bölgesi Filistin'de 33 örnekte yapmış oldukları çalışmada $2.1-34.2 \text{ mg.kg}^{-1}$ derişim aralığında ortalama HMF değerleri 12.3 mg.kg^{-1} olarak tespit etmişlerdir. Kirs ve ark. (2011) yapmış oldukları çalışmada ise HMF değerleri 3.8 mg.kg^{-1} olarak tespit edilmiştir.

Tüm bu çalışmalarda görüldüğü üzere Karaman Bölgesi balında yapılan HMF araştırmasında değerler Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Tebliğ No: 2012/58) ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Kodekste belirtilen üst sınır 40 mg.kg^{-1} değerinin çok altında bir değer elde edilmiş ve tüm numunelerin kodeksi uygun olduğu görülmüştür. Bununla birlikte yurt içinde ve yurt dışında kaynak gösterilen birçok çalışmadan da değer olarak düşük çıktığı söylenebilir. Bunun nedeni numunelerin birçoğunun üreticilerimizden hasat sonrası satışa sunulmadan ve rıza ile alınmış olması düşünülebilir.

5. SONUÇ

İncelenen ballar, çeşitli açılardan TGK Bal Tebliği (Tebliğ No: 2012/58) ile uyumlu olup olmadığı incelenmiş ve tebliğe aykırılıkları test edilmiştir. Araştırmaya alınan balların kodeks açısından değerlendirmede sakkaroz miktarı, glukoz+fruktoz (G+F) toplamı, fruktoz/glukoz (F/G) oranı, HMF değeri ve toplam asitlik miktarı bakımından söz konusu tebliğe uyumlu olduğu görülmüştür.

Karaman bölgesi balların içerik ve özelliklerini gösterir bilgiler aşağıda yer alan Çizelge 5-1'de tablo haline getirilmiştir.

Çizelge 5-1 Karaman bölgesi ballarının içerik ve özellikleri

Analitik Değerler		Ortalama Değer	Derişim Aralığı	SD
Pb	mg.kg ⁻¹	0.058	0.056 - 0.063	±0.008
Cd	mg.kg ⁻¹	0.068	0.068 - 0.073	±0.007
As	mg.kg ⁻¹	0.072	0.07 - 0.077	±0.009
Cu	mg.kg ⁻¹	0.072	0.005 - 0.238	±0.058
Li	mg.kg ⁻¹	0.125	0.001 - 0.905	±0.29
Hg	mg.kg ⁻¹	0.168	0.025 - 0.37	±0.115
Ba	mg.kg ⁻¹	0.273	0.163 - 0.626	±0.094
Y	mg.kg ⁻¹	0.286	0.283 - 0.306	±0.004
Sr	mg.kg ⁻¹	0.408	0.286 - 0.877	±0.116
Mn	mg.kg ⁻¹	0.426	0.315 - 0.907	±0.096
Be	mg.kg ⁻¹	0.483	0.481 - 0.496	±0.003
Ti	mg.kg ⁻¹	0.545	0.517 - 0.649	±0.023
Cr	mg.kg ⁻¹	0.648	0.551 - 0.776	±0.058
Se	mg.kg ⁻¹	0.862	0.012 - 13.732	±1.822
Zn	mg.kg ⁻¹	1.373	0.056 - 4.533	±0.736
Fe	mg.kg ⁻¹	1.719	0.29 - 7.111	±1.255
Ni	mg.kg ⁻¹	1.973	0.05 - 36.615	±4.718
Al	mg.kg ⁻¹	2.114	0.067 - 8.117	±2.218
B	mg.kg ⁻¹	2.623	0.214 - 6.786	±1.510
Mg	mg.kg ⁻¹	8.864	3.609 - 24.347	±4.571

Te	mg.kg ⁻¹	10.600	10.461 - 11.067	±0.105
P	mg.kg ⁻¹	48.990	32.356 - 74.156	±10.508
Ca	mg.kg ⁻¹	52.896	9.14 - 207.068	±40.369
Na	mg.kg ⁻¹	143.429	85.25 - 332.335	±34.280
K	mg.kg ⁻¹	331.571	78.009 - 1019.24	±188.287
Kateşin	mg/100gr	2.66	2.12-3.12	±0.097
Kuertestin	mg/100gr	0.099	0.024-0.33	±0.003
C Vitamini	mg.kg ⁻¹	4.98	1.87 - 10.98	±0.062
B2 Vitamini	mg.kg ⁻¹	11.33	0.34 - 52.58	±2.497
B3 Vitamini	mg.kg ⁻¹	1.3	0.49 - 2.64	±0.011
B5 Vitamini	mg.kg ⁻¹	1.51	0.19 - 22.48	±0.022
B6 Vitamini	mg.kg ⁻¹	64.29	7.81 - 121.36	±5.239
B9 Vitamini	mg.kg ⁻¹	26.3	0.55 - 63.32	±3.408
Glukoz	%	31.83	22.49 - 40.01	±0.23
Fruktoz	%	39.34	25.27 - 50.86	±0.22
Sakkaroz	%	1.13	0.41 - 1.67	±0.12
Glukoz / Fruktoz		1.27	0.73-2.17	±0.04
Glukoz + Fruktoz	%	71.17	53.97-82.40	±0.60
Serbest Asitlik	meq.kg ⁻¹	18.18	8.8-29.2	± 5.62
Laktonik Asitlik	meq.kg ⁻¹	2.19	0.98-3.99	± 0.73
Toplam Asitlik	meq.kg ⁻¹	20.38	11.43-31.16	± 5.51
pH		3.8	3.51-4.36	± 0.17
HMF	mg.kg ⁻¹	6.34	2.32-32.01	± 4.45

2017 yılında Karaman ilinde Tarım Bakanlığınca rutin ve diğer sebeplerle piyasa da satılan etiketli ve üretici bilgileri bulunan 19 bal numunesi alınmış ve bunlarda TGK Bal Kodeksine uygunlukları denetlenmek üzere HMF Miktarı, C13 ve C4 analizi, diastaz sayısı, elektriksel iletkenlik, prolin miktarı ve nem tayini yapılmış ve bu 19 numunenin 9 tanesi HMF miktarı açısından kodekse uygun olmadığı tespit edilmiştir. Piyasa balında %47 oranında kodekse aykırılık tespit edilmişken bu çalışmada tüm balların HMF yönünden uygun olmasının nedeni şunlar olabilir. Tüm numuneler hasattan hemen sonra ve kısa süre içinde üreticinin bilgisi ve isteği ile piyasaya sunulmadan

toplanmış olmasıdır. Bu nedenle bu çalışmada ortaya çıkan veriler Karaman bölgesinin bal üretimi açısından bala katacağı kimyasal yapı özelliklerini göstermesi açısından oldukça doğru veriler içermektedir.

Yapılan mineral analizleri neticesinde element konsantrasyonu olarak sıralama $K > Na > Ca > P > Te > Mg > B > Al > Ni > Fe > Zn > Se > Cr > Ti > Be > Mn > Sr > Y > Ba > Hg > Li > Cu > As > Cd > Pb$ şeklinde ortaya çıkmıştır. Hem yurt içi hem de yurt dışında yapılan çalışmalarla kıyaslayınca bu çalışmada elde edilen verilerin genel olarak diğer çalışmalarla yakın veriler içerdiği görülmektedir. Her ne kadar karşılaştırılacak örnek az da olsa nikel ve sodyum açısından Karaman Bölgesi balının daha zengin olduğu, buna karşın demir ve bakır açısından oldukça fakir olduğu B3 vitamini hariç diğer vitaminler açısından Karaman Bölgesinde üretilen balın iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Yapılan bu çalışmanın ülkemizde bal üzerine yapılacak çalışmalar için iyi bir kaynak oluşturacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdulkhalıq, A., Swaileh, K.M., 2017. Physicochemical Properties of Multi-floral Honey From The West Bank, *Palestine. Int J Food Prop*, 20 (2),447–454.
- Ajibola A., Chamunorwa J.P. ve Erlwanger K., 2012, Nutraceutical Values of Natural Honey and its Contribution to Human Health and Wealth, *Ajibola et al. Nutrition & Metabolism* 9, 61.
- Aker, D., 2016. Farklı Botanik Kaynaklardan Elde Edilen Balların Antioksidan Kapasitesinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Samsun.*
- Akkuş, İ., 1995. Serbest Radikaller ve Fizyopatolojik Etkileri. *Mimosa Yayın Evi*, 157 s, Konya.
- Akyüz, N., Bakırcı, İ., Yarar, A. ve Tunçtürk, Y., 1995. Van Piyasasında Satışa Sunulan Balların Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Bunların İlgili Standarda Uygunluğu Üzerine Bir Araştırma. *Gıda*,20 (5), 321-326.
- Alpan, S., 1977, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsünce Bilinen, Türkiye Yeraltı Kaynakları Envanteri, *M.T.A Enstitüsü*, 390 s. Ankara.
- Anonim, 2003, C Vitamini Bildiğimizden Daha da Önemli, <http://bianet.org/bianet/saglik/14982-c-vitamini-bildigimizden-daha-da-onemli>, (Erişim Tarihi:02.12.2019)
- Anonim, 2006. AOAC Official Method 962.19. Association of Official Analytical Chemists(AOAC) Official Methods of Analysis. *Arlington:Association of Official Analytical Chemists*, Amerika Birleşik Devletleri.
- Anonim, 2012. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Tebliğ No: 2012/58), Tarım ve Orman Bakanlığı, *T.C. Resmi Gazete*, 28366, Ankara.
- Anonim, 2018. Arıcılık İşletme ve Destek Verileri. *Karaman Tarım ve Orman İl Müdürlüğü, Elektronik İmzalı Resmi Yazışma*, E.2376749, Karaman.
- Anonim, 2019a. Folik asit nedir? Folik asit eksikliği belirtileri nelerdir? <https://www.medicalpark.com.tr/folik-asit/hg-2032>-(Erişim Tarihi:02.12.2019).
- Anonim, 2019b. Balın Fiziksel Özellikleri. <http://www.baltrakyam.com/balin-fiziksel-ozellikleri>, (Erişim Tarihi:03.12.2019).
- Anonim, 2019c. Hayvancılık İstatistikleri. Türkiye İstatistik Kurumu, http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1002, (Erişim Tarihi: 13.12.2019).

- Anonim, 2019d. <http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp?dosya=560100021>, (Erişim Tarihi: Aralık, 2019).
- Anonim, 2020. Are there vitamins in honey? <https://healthywithhoney.com/are-there-vitamins-in-honey-er-no/>, (Erişim Tarihi: 19.01.2020)
- Antioxidant Capacity of Honey. *Journal of Food Science*, 69, 96-101.
- Aypak, S.Ü., İnci, A., Bakırcı, S., Fidan, E.D. ve Soysal, M., 2019. Comparison of The Antioxidant Activity and Hydroxymethylfurfural (HMF) Levels in Honey Taken From Hives and Markets, *The Journal of Food*, 44 (1), 86-92.
- Balcı, F., 1988. Arıcılık. *Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Yayın Dairesi Başkanlığı*, 154 s, Ankara
- Batu, A., Küçük, E. ve Çimen, M., 2013. Doğu Anadolu ve Doğu Karadeniz Bölgeleri Çiçek Ballarının Fizikokimyasal ve Biyokimyasal Değerlerinin Belirlenmesi, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 1 (8), 56-62
- Baysal, A., 2018. Beslenme, Yenilenmiş 18. Baskı, *Hatiboğlu Yayınevi*, 560 s, Ankara.
- Biber, S., 1983. Pekmezin Beslenmedeki Yeri ve Kullanılması. *Beslenme ve Diyet Dergisi* 12, 107-114.
- Bilandzic, .N., Gajger, I.T., Kosanovic, M., Calopek, B., Sedak, M., Kolanovic, S., Varenina, I., Luburic, D.B., Varga, I. ve Dokic, M., 2019. Essential and Toxic Element Concentrations in Monofloral Honeys from Southern Croatia, *Food Chemistry*, 234, 245-253.
- Çınar S.B., 2010. Türk Çam Balının Analitik Özellikleri, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Bogdanov, S., Vit, P. ve Kilchenmann, V., 1996. Sugar Profiles and Conductivity of Stingless Bee Honeys From Venezuela. *Apidologie*, 27, 445-450.
- Bogdanov, S., Zimmerli, B., Erard, M., 1986, Heavy Metals in Honey. *Mitteilungen aus Dem Gebiete Der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* 77: 153-158
- Bromenshenk, J.J., Henderson, C.B. ve Smith, G.C., (2003). Biological Systems. In: Alternatives for Landmine Detection, *RAND Corporation*, 30 (9), 273-283.
- Caroli, S., Forte, G., Iamiceli A.L., Galoppi, B., 1999, Determination of Essential and Potentially Toxic Trace Elements in Honey by Inductive Couple Plasma-Based Techniques, *Talanta* (50), 327-336.
- Chua, L.S., Rahaman, N.L.A., Adnan, N.A., Tijh, T. ve Tan, E., 2013. Antioxidant Activity of Three Honey Samples in Relation With Their Biochemical Components. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 4, 1-8.

- Cimino, G., Zilno, M., Panuccio, M.R., 1984, Heavy Metal Pollution, Part X: Impact of Volcanic Activity on Etnean Honey, *Environmental Technology Let.*, 5(10),453-6.
- Ciulu, M., Solinas, S, Floris, I., Panzanelli, A., Pilo, M.I., Piu P.C., Spano, N., ve Sanna, G.,2011. RP-HPLC Determination of Water-soluble Vitamins in Honey, *Talanta*, 83 (3),924-929.
- Combs, G.F., 1998. The Vitamins. Academic Press, 618 s, San Diago.
- Conti, M.E., Botre, F., 2001, Metals Contamination Honeybees and Their Products Potential Bioindicators of Heavy, *Environmental Monitoring and Assessment*. 69:267-282
- Crane, E., 1975. Honey: A Comprehensive Survey, *Morrison and Gibb Ltd., Myfair/ London*, 608
- Crane, E., 1990 Bees and Beekeeping: Science, Practice And World Resources. *Heinemann Newnes*, 614 s, Londra.
- Cross, C., Halliwell, B., Borish, E., Pryor, W.A., Ames, B.N., Saul, R.L., McCord, J. ve Harman, D., 1987. Oxygene Radicals and Human Disease. *Annals of Internal Medicine*, 107 (4), 526-545.
- D'Ambrosio, M. and Marchesini, A. 1982, Heavy Metal Contamination of Honey, *Atti Soc. Ital Sci. Nat.*123 (5/8), 129-131
- Dağ, B., Sıralı, R. ve Tarakçı, Z., 2017. Investigation of Some Properties of Chestnut Honey Produced in Black Sea Region of Turkey, *Batman University Journal of Life Science*, 2/2 (7), 118-123
- Depeint, F., Bruce, W.R., Shangari, N., Mehta, R. ve O'Brien, P.J. 2006. Mitochondrial Function and Toxicity: Role of the B Vitamin Family on Mitochondrial Energy Metabolism. *Chemico-Biological Interactions*, 163, 94-112.
- Dinçer, F.N., 2012. Seminer Notları, *Ankara Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi*, Ankara
- Doğaroğlu, M., 1999. Modern Arıcılık Teknikleri. *Anadolu Matbaa*, 295 s, Tekirdağ. N.
- Ekinci, R. 2005. The Effect of Fermentation and Drying on the Water-Soluble Vitamin Content of Tarhana, a Traditional Turkish Cereal Food. *Food Chemistry*, 90, 27-132.
- Eksi, A., 2019. Kafayı Karıştıran Şeker Tartışmaları, <http://www.gidadernegi.org/tr/genel/dg.ashx?dil=1&belgeanah=5479&dosyayi sim=seker.pdf>, (Erişim Tarihi:01.12.2019).

- Ericson, K.L., Maloney, V.M., Mahuren, J.D., Coburn, S.P. ve Degenhardt, T.P., 2008. N-Methylpyridoxamine: Novel Canine Vitamin B6 Urine Metabolite. *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters*, 18, 1845-1848.
- Eroğlu, A. ve Aksoy, N., 2003. Jeotermal Suların Kimyasal Analizi, in Toksoy, M. (ed.), *Jeotermal Enerji Doğrudan Isıtma Sistemleri Temelleri ve Tasarımı* MMO Yay. No: E/2003/328-4, İzmir.
- Ertürk, Ö., Şahin, H., Kolaylı, S. ve Ayvaz, M.Ç., 2014. Antioxidant and Antimicrobial Activity of EastBlack Sea. *Turk J. Biochem.* 39 (1), 99-106.
- Fallico, B., Zappala, M., Arena E. ve Verzea, A., 2004. Effect of Conditioning on HMF Content in Unifloral Honeys. *Food Chemistry*, 85, 305–313.
- Feás, X., Pires, J., Iglesias, A. ve Estevinho, M.L., 2010. Characterization of Artisanal Honey Produced on The Northwest of Portugal by Melissopalynological and Physico-chemical Data. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 3462–3470.
- Friedman, M., 1996. Food Browning and Its Prevention: An Overview. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44 (3), 631-653.
- Gajek, O., Nabrzyski, M. and Gajewska, R, 1987, Metallic Impurities in Impotted Canned Fruit and Vegetables and Bee Honey. *Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny* 38(1), 14-20
- Gomes, S., Dias, L.G., Moreira, L.L., Rodrigues, P. ve Estevinhoin, L., 2010. Physicochemical, Microbiological and Antimicrobial Properties of Commercial Honeys From Portugal. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 544–548.
- Grasewska, R., Nabrzyski, M., Gajek, O., 1984, Trace Metals in Bees Honey, *Bromatologia Chemia Trosykologiczna*, 17(3),259-260.
- Günbey-Şerifoğlu, A.,*Ege Bölgesi Ballarının Bazı Ağır Metal Birikimlerinin Saptanması*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Bornova-İzmir,1993.
- Güngör, K., 2003. Vitamin ve Minerallerin Diş hekimliğindeki Önemi. *Gazi Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 20, 51-56.
- Haroun, M.I., 2006. Türkiye’de Üretilen Bazı Çiçek ve Salgı Ballarının Fenolik Asit ve Flavonoid Profiline Belirlenmesi. *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
- İnan, Y. ve Gül, M., 2001. Biyokimya. Nobel Tıp Kitapevleri, 177 s. Ankara
- Jing, H. ve Kitts, D.D., 2004. Antioxidant Activity of Sugar–Lysine Maillard Reaction Products in Cell Free and Cell Culture Systems, *Arch Biochem. Biophy.*, 429, 154-163.

- Jones, K.C. 1987. Honey as an Indicator of Heavy Metal Contamination. *Water, Air and Soil Pollution* 33,179-189
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2003. Metallerin Çevresel Etkileri- I. *Metal Dergi*, 136, 47-53.
- Karabulut, H. ve Gülay, M.Ş., 2016. Antioksidanlar, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 1 (1), 65-76
- Kasapoğlu, N., 2006. Karadeniz Bölgesinde Üretilen Balların Mineral İçeriklerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- Kayacier, A. ve Karaman, S., 2008. Rheological and Some Physicochemical Characteristics of Selected Turkish Honeys. *J Text Stud*, 39 (1), 17-27.
- Keskin, H., 1982, Besin Kimyası. *Fatih Yayınevi ve Basımevi*, 558 s, İstanbul.
- Khandare, A.L. ve Rao, G.S., 2006. Uptake of Fluoride, Aluminum and Molybdenum by Some Vegetables From Irrigation Water. *Journal of Human Ecology*, 19 (4), 283-288.
- Kirs, E., Pall, R., Martverk, K. ve Laos, K., 2011. Physicochemical Melissopalynological Characterization of Estonian Summer Honeys. *Procedia Food Science*, 1, 616 – 624.
- Klassen, C.D., 2001. Casarett & Doull's toxicology "The Basic Science of Poisons", *McGraw-Hill*, 6th Ed, 1275 s.
- Koç, A.U., Karacaoğlu, M., Nadem, H. Ş. ve Doğan, M., 2017. Determination of Shelf Life of Chaste Tree (*Vitex Agnus Castus*) Honey and Pine Honey. *The Journal of Food*, 42 (5), 577-587
- Korkmaz, A., 2013. Balın Fiziksel Özellikleri, Anlaşılabilir Arıcılık. *Samsun Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü*, Samsun, 179 s.
- Köse, G., 1986. Balın Bileşimi ve Özelliği. *Teknik Arıcılık*, 7, 18-20. Ankara.
- Krell, R., 1996. Value, Added Products From Beekeeping, *FAO Agricultural Services. Rome: Bulletin*. 124, 10-11.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Özcan, E., Şeker, R. ve Koçak, A., 1998. Hastalıkların Tedavisinde Kullanılan Meyve ve Sebze Bitkileri. *Eser Sahibinin Kendi Yayını*, 153 s, Konya.
- Matxain, J.M., Ristolä, M., Strid, A. ve Eriksson, L.A. 2006. Theoretical Study of the Antioxidant Properties of Pyridoxine. *Journal of Physical Chemical A.*, 110, 13068-13072.
- Murray, R.K., Granner, D.K., Mayes, P.A. ve Rodwell, V.W., 1996. Harper'ın Biyokimyası. *Beta Basım*, 816 s, İstanbul.


- Mutlu, C., Erbaş, M. ve Tontul, S.A., 2017. Bal ve Diğer Arı Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri, *Akademik Gıda*,15(1), 75-83.
- Ötleş, S., 1995. Bal ve Bal Teknolojisi: Kimyası ve Analizleri. *Alaşehir Meslek Yüksekokulu Yayınları*, 89 s, Manisa
- Özdilek, H.G., 2002. Distribution and Transport of Copper and Lead in the Blackstone Kiver (Doktora tezi, basılmamış). *Massachusetts, Worcester Polytechnic Institute*, Amerika Birleşik Devletleri.
- Özkök, A., Darcy. B. ve Sorkun K., 2010. Total Total Phenolic Acid and Total Flavonoid Content of Turkish Pine Honeydew Honey. *J Apiproduct and Api Medical Scien.* 2, 65-71.
- Özler, H., Cımbırtoğlu, Ş., Güney, F., Çakıcı, N. ve Türkarlan N., 2019. Physicochemical Analysis Of Some Honey Samples From Konya and Karaman Regions. *Journal of Apiculture Research*, 2019, 11(1), 1-7
- Przybyłowski, P., Wilezyska, A., 2001, Honey as Environmental Marker, *Food Chemistry*, 74; 289-291.
- Rice-Evans, C.A., Miller, N.J. ve Paganga, G., 1997. Antioxidant Properties Of Phenolic Compounds, *Trends Plant Sci.*, 2 (4), 152-159.
- Semerci, A., 2017. Türkiye Arıcılığının Genel Durumu ve Geleceğe Yönelik Beklentiler. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (2),107-118.
- Sevgican, F., 1977. İnorganik Elementler ve Metabolizması, Ege Üniversitesi, *Ziraat Fakültesi Yayınları*, 127 s.
- Sevimli, H., Bayülgen, N. ve Varinlioğlu, A., 1992. Determination of Trace Elements in Honey by INAA in Turkey. *J. Radioanal. Nucl.Chem. Letters*, 165 (5), 319-325.
- Smith, J.L., 1976, Metabolism and Toxicity of Lead, in Trace Elements in Human Health and Disease, *Academic Pres*, New York-San Francisco-Londra, 2, 443-452.
- Sorkun, K., 1987. Arıcılık Teknikleri, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 5: 47-48.
- Sorkun, K., Doğan, N., Gümüş, Y., Ergün, K., Bulakeri, N. ve Işık, N., 2002. Türkiye’de Üretilen Doğal ve Yapay Balların Ayırt Edilmesinde Fiziksel, Kimyasal ve Mikroskopik Analizleri. *Mellifera*, 2 (4), 13-21.
- Stein, K., Umland, F., 1986, Trace Analysis of Lead, Cadmium and Manganese in Honey Sugar. *Fresenius Zeitschrift Für Analtische Chemie* 323, 176-177
- Storz, G. ve Imlay, J., 1999. Oxidative Stress. *Current Opinion in Microbiology*, 2 (2), 188-194.


- Sunay, A.E. ve Boyacıoğlu, D., 2008. Türk Çam Balının Belirleyici Özellikleri. 1. Uluslararası Muğla Arıcılık ve Çam Balı Kongresi. 25-27 Kasım 2008. Muğla
- Şahinler, N., Şahinler, S. ve Gül, A., 2001. Hatay Yöresi Ballarının Bileşimi ve Biyokimyasal Analizi. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6 (1-2), 93-108
- Şimşir, I.Y. ve Özgen, A.G., 2010. Tiroid ve Selenyum-Olgu Sunumu. *Turkish Journal of Endocrinology and Metabolism*, 14 (3), 76-79.
- Tolon, B., 1999. Muğla ve Yöresi Çam Ballarının Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. *Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.*
- Tosi, E., Ciappini, M., Ré, E. ve Lucero, H., 2002. Honey Thermal Treatment Effects on Hydroxymethylfurfural Content, *Food Chemistry*, 77, 71-74.
- Tosmur, B., 2004. Muğla Yöresi Çam Ballarındaki Eser Element İçeriğinin İki Farklı Spektroskopik Yöntem ile Analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla*
- Tüzen, M. ve Soylak, M., 2005. Trace Heavy Metal Levels in Microwave Digested Honey Samples From Middle Anatolia, Turkey. *J. Food Drug Anal.*,13 (4), 343-347.
- Tüzen, M., 2002. Determination Of Some Metals in Honey Samples for Monitoring Environmental Pollution. *Fresenius Environ. Bull.*, 11 (7), 366-370.
- Ünal, C. ve Küplülü, Ö., 2006. Chemical quality of strained honey consumed in Ankara. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 53 (1), 1-4.
- Üren, A., Şerifoğlu, A. ve Sarıkahya, Y., 1998. Distribution Of Elements İn Honeys And Effect of A Thermoelectric Power Plant on The Element Contents. *Food Chem.*, 61 (1/2), 185-190.
- Varju, M., 1970, Mineral Composition of Acacia Honeys and its Correlation with the Plant and the Soil, *Elelmiszervizsgalati Kozlemanyek* 16 (415). 253-258
- Varma, M.M. ve Doty, K.T., 1979, Environmental Lead Contamination, *Journal of Environmental Health*, 42 (2), 68-71.
- Wang, X.H., Gheldof, N., ve Engeseth N.J., 2004. Effect of Processing and Storage on
- Yıldız, A., Genç, Ö., 1993. Enstrümental Analiz. *Hacettepe Üniversitesi Basımevi*, 418 s, Ankara.
- Yılmaz, H. ve Küfrevioğlu, I., 2000. Composition of Honeys Collected From Eastern and South-Eastern Anatolia and Effect of Storage on Hydroxymethylfurfural Content and Diastase Activity. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 25, 347-349.


- Yılmaz, H. ve Küfrevioğlu, İ., 2001. Composition of Honeys Collected From Eastern and South-Eastern Anatolia and Effect of Storage on Hydroxymethylfurfural Content and Diastase Activity. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 25 (5), 347-349.
- Yılmaz, H. ve Yavuz, Ö., 1999. Content Of Some Trace Metals İn Honey From South-Eastern Anatolia. *Food Chem.*, 65, 475-476.
- Yılmaz, H., Yavuz, Ö., 1999, Content of Some Trace Metals in Honey From South-Eastern Anatolia, *Food Chemistry*, 65:475-476.
- Yücel, Y. ve Sultanoğlu, P., 2013. Characterization of Honeys From Hatay Region by Their Physicochemical Properties Combined With Chemometrics. *Food Biosci* 1, 16–25.



www.seruvenyayinevi.com

 /seruvenyayinevi

 /seruvenyayinevi

 /seruvenyayinevi



9 786256 760516