

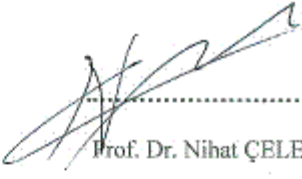
BOLU YÖRESİ BALLARININ BAZI FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
TÜRK GIDA KODEKSİ'NE UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ

HASAN KARTAL

ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

OCAK 2012

Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Onayı:



Prof. Dr. Nihat ÇELEBLİ

Enstitü Müdürü

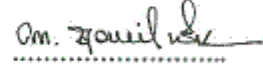
Bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak gerekli çalışmaları yerine getirdiğini onaylarım.



Prof. Dr. H. Barbaros ÖZER

Bölüm Başkanı

Okuduğumuz bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak onaylanması, düşüncemize göre, amaç ve kalite olarak tamamen uygundur.



Doç. Dr. M. Şamil KÖK

Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

1. Doç. Dr. M. Şamil KÖK

2. Doç. Dr. İbrahim ÇAKIR

3. Yrd. Doç. Dr. Sedat ÇETİN

İmza



ÖZET

BOLU YÖRESİ BALLARININ BAZI FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN TÜRK GIDA KODEKSİ'NE UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ

Kartal, Hasan
Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Bölümü
Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Şamil Kök

OCAK 2012, 68 sayfa

Bu çalışma Bolu yöresinde üretilen 40 çiçek balına ait bazı fizikokimyasal özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, TS 3036 Bal Standardı, Codeks Alimentarius ve Avrupa Birliği Komisyonu'na belirlenen kriterler açısından değerlendirilmiştir. Analiz sonuçları, Anova analizi ve Tukey testine göre yorumlanmıştır. Fizikokimyasal analizler sonucunda numunelerde ortalama; diastaz sayısı 18,03; hidrokümetil furfural değeri 12,13 mg/kg; sakaroz değeri %1,95; invert şeker değeri %71,19; serbest asitlik değeri 24,87 meq/kg; nem içeriği %17,11; elektriksel iletkenlik değeri 0,39 mS/cm; suda çözünmeyen madde miktarı %0,032; pH değeri 3,89; kül miktarı %0,27 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin hiçbirinde ticari glukoz tespit edilmemiştir. Elde edilen sonuçlara göre HMF, diastaz sayısı, nem ve sakaroz içeriği açısından toplam 40 örnekte yapılan, 440 analiz sonucuna göre; 35 örneğin mevzuata uygun, 5 örneğin mevzuata uygun olmadığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Çiçek Balı, Fizikokimyasal Analiz, Türk Gıda Kodeksi, Bolu Yöresi

ABSTRACT

A STUDY OF SOME PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF LOCAL BOLU HONEY WITH RESPECT TO THE TURKISH FOOD CODEX

Kartal, Hasan

M.Eng., Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. M. Şamil Kök

JANUARY 2012, 68 pages

This study was conducted in order to determine some of the physicochemical properties of forty flower honeys, produced in the region of Bolu, in the north-west of Turkey. Conformity of honeys was evaluated according to the criterion which is specified in the Turkish Food Codex Honey Communique, TS 3036 Honey Standard, Codex Alimentarius and European Union Commission. The results obtained were analysed using Anova and Tukey tests. Average physicochemical results for the analyses were; 18,03 for diastase number, 12,13 mg/kg for hidroxymethyl furfural (HMF), 1,95% for sucrose, 71,19% for inverted sugar, 24,87 meq/kg for free acidity, 17,11% for moisture content, 0,39 mS/cm for electrical conductivity, 0,032% for water insoluble matter, pH of 3,89, 0,27% for ash. Commercial glucose was not detected. The results, of a total of 440 analyses of 40 samples, showed that with respect to HMF, diastase number, moisture and sucrose content, 35 samples did fulfil regulations.

Key words: Flower Honey, Physicochemical Analysis, Turkish Food Codex, Bolu Region

Aileme ve tüm dostlarıma

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca büyük emeği geçen başta danışmanım Doç. Dr. M. Şamil KÖK'e, istatistik konusunda yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Yalçın KARAGÖZ'e, laboratuvar çalışmalarında yardımlarından dolayı mesai arkadaşlarım; Gıda, Tarım ve Hayvancılık Uzmanı Ahmet GÜNGÖR'e, Dr. Burçan BEKTEMUROĞLU'na, Kimyager Özgür FİDAN'a, Tekniker Nuray ÖZARSLAN'a ve beni yetiştiren çok sevdiğim aileme teşekkürlerimi bir borç bilir, şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İTHAF	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Arıcılığın Tarihçesi.	3
2.2. Dünya’da Arıcılık ve Bal Üretimi	4
2.3. Türkiye’de Arıcılık ve Bal Üretimi	5
2.4. Bolu’da Arıcılık ve Bal Üretimi.....	7
2.5. Balın Tanımı ve Oluşum Mekanizması	9
2.5.1. Bal Çeşitleri.....	10
2.5.2. Balın Yapısı ve Özellikleri	12
2.5.2.1. Ballarda Botanik Orjin	12
2.5.2.2. Balın Tadı ve Kokusu	12
2.5.2.3. Balın Rengi	13

2.5.2.4. Optik Rotasyon.....	13
2.5.2.5. Elektriksel İletkenlik.....	14
2.5.2.6. Asitlik ve pH	14
2.5.2.7. Nem İçeriği.....	15
2.5.2.8. Karbonhidratlar.....	15
2.5.2.9. Enzimler.....	17
2.5.2.10. Aminoasitler ve Proteinler	18
2.5.2.11. Fenolik Bileşikler ve Flavonoidler	19
2.5.2.12. Aroma Maddeleri.....	20
2.5.2.13. Vitaminler	21
2.5.2.14. Mineral Maddeler ve İz Elementler	21
2.5.2.15. HMF Oluşumu	22
2.5.2.16. Sabit İzotoplar.....	25
2.5.2.17. Balın Antimikrobiyel Özelliği ve Sağlık Üzerine Etkileri	26
2.6. Ballarda Yapılan Taklit ve Tağşiş.....	27
2.7. Bal İle İlgili Mevzuatlar	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal	33
3.2. Yöntem.....	33
3.2.1.HMF Tayini.....	33
3.2.2. Diastaz Sayısı Tayini	35
3.2.3. Ticari Glukoz Tayini	38
3.2.4. Nem İçeriği Tayini	39
3.2.5. Serbest Asitlik ve pH Tayini	40
3.2.6. Elektriksel İletkenlik Tayini.....	40

3.2.7. Suda Çözünmeyen Madde Tayini	41
3.2.8. Toplam Kül Tayini	42
3.2.9. İnvert Şeker ve Sakaroz Tayini	42
3.3. İstatistiksel Analizler	44
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	45
4.1. Fizikokimyasal Analiz Sonuçları	45
4.2. Tartışma	48
5. VARGILAR	54
KAYNAKLAR	56
EKLER	62
Ek 1. Varyans Analiz Sonuçları	62
Ek 2. Homogeneity of Variances ve Tukey Testi Sonuçları	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dünya bal üretimi verileri/1000 ton	5
Çizelge 2.2. Türkiye'ye ait arıcılık verileri	6
Çizelge 2.3. Ballara ait uluslararası standartlar.....	30
Çizelge 2.4. Ballara ait ulusal standartlarımız	31
Çizelge 2.5. Arıcılık ürünlerinde pestisit ve veteriner ilaç kalıntı limitleri	32
Çizelge 3.1. Diastaz sayısı tayininde inkübasyonda kullanılan bal çözeltisi ve reaktif hacimleri.....	38
Çizelge 3.2. 20°C'de kırılma indisine karşılık gelen su içeriği	39
Çizelge 4.1. Bal örneklerinin fizikokimyasal analiz sonuçları	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bolu yöresinde yetişen nektar bitkileri mera dağılımı	8
Şekil 2.2. Fruktozdan HMF oluşumu	23
Şekil 2.3. Maillard reaksiyonu mekanizması	23
Şekil 2.4. Balda olumlu HMF analizi kromotogramı.....	24
Şekil 2.5. Balda olumsuz HMF analizi kromotogramı	25
Şekil 2.6. C3 ve C4 bitkileri yaprak kesitleri	26
Şekil 2.7. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranları	26
Şekil 2.8. Çiçek balında HPLC ile olumlu şeker analizi kromotogramı.....	29
Şekil 2.9. Çiçek balında HPLC ile olumsuz şeker analizi kromotogramı.....	29

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	: Karbon atomuna ait izotop oranı
GC	: Gaz Kromatografisi
HMF	: Hidroksimetil furfural
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
meq/kg	: Miliequivalent asit/kilogram
MRL	: Maksimum kalıntı limiti
mS/cm	: Mili Siemens/santimetre
nm	: Nanometre
SDS-PAGE	: Sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforez yöntemi
TGKBT	: Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği
TS	: Türk Standardı
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü

1. GİRİŞ

Bal, gıda olarak insanlar tarafından tüketilmesi çok eski dönemlere dayanan ve kendine has tat, koku ve besleyici değeri bulunan; arıların birçok çiçekten nektar topladıktan sonra hazırladığı mükemmel bir gıda maddesidir (Akyüz ve ark., 1995).

Balın niteliği coğrafi şartlara bağlı olarak ülkeden ülkeye hatta aynı ülke sınırları içinde bölgeden bölgeye farklılıklar gösterebilmektedir. Gelişen teknoloji ile balların kalite özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmektedir (Güler, 2005).

Ülkemiz sahip olduğu zengin bitki florası sayesinde bölgelerimizde çeşitli balların üretimi yapılabilmektedir. Muğla ve yöresinde çam balı, Akdeniz Bölgesi ve civarında narenciye balı ve bunlar dışındaki illerimizde yüksek kalitede çiçek balı üretimi yapılmaktadır (Şahinler ve ark., 2001).

Ulusal ve uluslararası standartlarda ballar fizikokimyasal özelliklerine ve botanik orjinlerine göre farklı şekillerde sınıflandırılmıştır. Arıcılık faaliyetlerinin iyileştirilmesi, tüketici davranışları, karşılaşılan sahte bal sorunları ile mevzuatlarımıza uygun arıcılık ve bal üretimi güncelliğini bugün de korumaya devam etmektedir (Karkacier ve ark., 2000; Sarıöz, 2010).

Bu çalışmada; Bolu Merkez, Seben, Göynük, Mudurnu, Gerede ve Kırıbsıcık ilçeleri olmak üzere toplam 6 bölgede üretilen çiçek ballarının bazı fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ballara ait HMF, diastaz sayısı, sakaroz, invert şeker,

serbest asitlik, nem, pH, kül, elektriksel iletkenlik, suda çözünmeyen madde ve ticari glukoz değerleri incelenmiştir.

Başta Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği olmak üzere ulusal standartlarımız ve uluslararası standartlar araştırılmış ve bu standartlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, TS 3036 Bal Standardı ve uluslararası mevzuatlara uygunlukları açısından değerlendirilmiştir.

Bal, besleme değeri yüksek, önemli ekonomik değere sahip, dünyanın hemen her bölgesinde sıkça üretimi ve tüketimi yapılan, ancak taklit ve tağşişe gayet açık bir gıda maddesidir. Bolu yöresi açısından bakıldığında bu araştırma alanında yapılmış bir ilktir. Bu araştırma, balların mevzuata uygunluğunun belirlenmesi ve kalite özellikleri hakkında ülke genelinde yapılmış diğer bilimsel çalışmalara katkı sağlaması açısından önem taşımaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Arıcılığın Tarihçesi

Arıların dünyamızda milyonlarca yıldır, geniş düzlüklerin bitki örtüsüyle kaplanmaya başladığı üçüncü jeolojik çağdan beri görüldüğü belirtilmektedir. Çok eski çağlarda insanların ağaç ve kayalarda yuvalanan oğul arıları öldürerek; bunların ballarından yararlandıkları bilinmektedir (Sarıöz, 2010).

Eski Hint, Mısır, Roma, Yunan, Sümer, Hitit ve Babil medeniyetleri incelendiğinde arı ve bal ile ilgili önemli bilgilere rastlanılmıştır. Arıların gen merkezleri Orta-Doğu ülkeleri olduğundan arıcılığın yapılmaya başlanması bu ülkeleri işaret etmektedir. Bu medeniyetlere ait çeşitli resim, heykel, para, eşya, hikaye, yasa, mağara ve mezarlarda arı ve bal ile ilgili önemli bulgulara rastlamak mümkündür. Ayrıca balın tek başına tüketilmesinin yanında başka yiyeceklerin hazırlanmasında kullanıldığı ve hastalıkları tedavi edici özelliğinden faydalandığı anlaşılmaktadır (Sarıöz, 2010).

Kutsal kitaplardan; Kur'an, İncil, Tevrat ve Zebur'da balla ilgili ayetler bulunmaktadır. Kur'an ayetlerinden, Mekke'de indirilen Nahl Suresi'ne ait 68. ve 69. ayetlerde arı ve balı bahsedilmektedir (Sarıöz, 2010).

Tarihsel süreç içerisinde taş devrinden itibaren; ağaç kütükleri ve mantarlar daha sonraları ise toprak ve kilden yapılmış kaplar kovan olarak kullanılmıştır. Günümüze gelindiğinde ise arıcılık ve bal üretimi, verimi yüksek modern kovanlarla ve ileri arıcılık teknikleri ile sürdürülmektedir. Arıcılıkta ekonomik değeri bulunan diğer ürünler olarak arı sütü, propolis, polen, bal mumu ve arı zehiri üretimi yapılmakta ve bu ürünler üzerine tedavi amaçlı olarak tıp dünyasında apiterapi adı altında çalışmalar yapılmaktadır (Öztürk, 2001; Parlakay ve ark., 2008; Sarıöz, 2010).

2.2. Dünya’da Arıcılık ve Bal Üretimi

Günümüzde arıcılık, bütün dünyada yapılan en yaygın ve önemli miktarda ekonomik değeri bulunan, doğa ve çevreye zarar vermeden yapılabilen ender bir tarımsal faaliyettir. Arıcılık bu nedenlerle geleceğin en önemli sürdürülebilir tarım faaliyetlerinden birisi olarak görülmektedir. Dünya genelinde en çok üretilen ve ticareti yapılan arıcılık ürünü baldır. Dünyada yaklaşık olarak 56 milyon arı kovanı bulunmakta ve bunlardan yaklaşık olarak 1,2 milyon ton bal üretimi yapıldığı tahmin edilmesine rağmen üretilen balın sadece %25’i ticari olarak değerlendirilmektedir. Dünya bal ticaretinin %90’ı yaklaşık 20 bal üreten ülke tarafından gerçekleştirilmektedir. Çizelge 2.1’de önemli bal üreticisi konumunda bulunan ülkelere ait bal üretim miktarları verilmiştir. Çin, 6,5 milyon arı kovanı ile dünyanın en çok kovana ve bal üretimine sahip ülkesi olarak başı çekmektedir. Balın yanında; arı sütü, propolis, polen ve balmumu gibi arı ürünlerinin dünya ticaretinde yer aldığı görülmektedir (Öztürk, 2001; Usal, 2007).

Çizelge 2.1. Dünya bal üretimi verileri/1000 ton (Usal, 2007).

Ülkeler	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Çin	251,84	254,36	267,83	294,72	297,99	298,00
Türkiye	61,09	60,19	74,56	69,54	73,93	82,34
Arjantin	93,00	80,00	83,00	75,00	80,00	80,00
ABD	99,95	84,34	77,89	82,43	83,27	79,22
Ukrayna	52,44	60,04	51,14	53,55	57,88	71,46
Rusya	53,92	52,66	49,40	48,05	52,67	52,33
Hindistan	52,00	52,00	52,00	52,00	52,00	52,00
Meksika	58,94	59,07	58,89	57,05	56,81	50,63
Etiyopya	29,00	29,00	39,60	37,60	38,10	39,00
İspanya	28,86	31,62	35,72	35,28	36,70	37,00
Kanada	31,86	35,39	37,07	34,60	34,24	36,11
İran	25,26	26,60	28,05	32,00	35,00	36,00
Diğer Ülkeler	411,02	434,54	429,18	470,04	478,03	470,20
Toplam Üretim	1.249,18	1.259,81	1.284,33	1.341,86	1.376,62	1.384,29

2.3. Türkiye’de Arıcılık ve Bal Üretimi

Türkiye’de arıcılık geçmişten bu yana geleneksel olarak yapılan sosyo-ekonomik tarımsal bir faaliyettir. Çizelge 2.2.’de belirtilen ülkemiz arıcılık verilerine bakıldığında sahip olduğu yaklaşık 5 milyon dolayındaki kovan varlığı ve ortalama 78 bin ton civarındaki bal üretimi ile dünyada önemli bir bal üreticisidir. Ancak ülkemizdeki üretim, dünyada kovan başına ortalama üretilen yaklaşık 23 kilogram bal miktarının altında seyretmektedir (Öztürk, 2001; Sarıöz, 2010; Anonim, 2011).

Çizelge 2.2. Türkiye'ye ait arıcılık verileri (Anonim, 2011).

Yıl	Arılı Kovan (adet)	Bal Üretimi (ton)	Bal Verimi (kg/kovan)	Balmumu (ton)	Kişi Başına Düşen Bal Tüketimi (kg/kişi)
2002	4.160.892	74.554	18	3.448	1,1
2003	4.288.853	69.540	16	3.130	1
2004	4.399.725	73.929	17	3.471	1,1
2005	4.590.013	82.336	18	4.178	1,2
2006	4.851.683	83.842	17	3.484	1,2
2007	4.825.596	73.935	15	3.837	1
2008	4.886.316	81.364	17	4.539	1,1
2009	5.339.224	82.003	15	4.385	1,1
2010	5.602.669	81.115	15	4.148	1,1

Bütün Avrupa kıtasında 12.000 dolayında bitki türü bulunmakta ve bunun yaklaşık 10.000 kadarı ülkemizde yetişmektedir. Bunlar içinde arıcılık yönünden değer arz eden, nektar verimi yüksek uzun süre çiçek açan ballı ve polenli bitki türleri ülkemizde doğal olarak yayılış göstermektedir. Ülkemizde arıcılık için önemli nektar kaynağı olan ve kaliteli bal verimi sağlayan bitkileri; kültür bitkileri, doğada normal olarak yetişen bitkiler ile ağaçlar ve çalılar olmak üzere üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar arasında en çok bilinenleri aşağıda sayılmıştır.

Kültür bitkileri: Yem bitkisi olarak ekilen yonca, korunga, kolza, fiğ, ayçiçeği, kırmızı üçgül, beyaz üçgül.

Doğada normal olarak yetişen bitkiler: Adaçayı, kekik, lavanta, nane, korunga, hindiba, fiğ, muhabbet çiçeği, taş yoncası, peygamber çiçeği, sığır dili, uyuz otu, erik otu, karabaş otu, engerek otu, geven.

Ağaçlar ve çalılar: Akasya, ıhlamur, kestane, okaliptüs, çam, funda, böğürtlen, koca yemiş, söğüt, narenciye ağaçları, muz, akağaç, ığde, meşe, püren, erguvan, yakı otu, köknar (Öztürk, 2001).

Ülkemizde en yaygın üretilen ballar; ayçiçek balı, yayla balı, çam balı, narenciye balı, kestane balı, kekik balı, pamuk balı, ıhlamur ağacı ballarıdır. Ülkemiz çam balı üretiminde sadece Yunanistan'da çok az miktarda üretilmesine karşın, dünyada tek çam balı üreticisi konumundadır ve üretiminin %85'i Avrupa Birliği ülkelerine ihraç edilmektedir (Öztürk, 2001; Usal, 2007; Silici, 2009).

Türkiye'nin ekolojik ve sosyo-ekonomik yapısı gereği, tüm bölgelerinde arıcılık yapılabilirken sırasıyla; Ege, Karadeniz ve Akdeniz Bölgeleri üretim ve kovan yönünden en zengin bölgelerimizdir. Türkiye bal üretiminin yaklaşık yarısı bu üç bölgemizden sağlanmaktadır. Bal üretiminde ilk on ilimiz; Muğla, Ordu, Adana, Aydın, Sivas, Antalya, İzmir, İçel, Erzincan ve Samsun olarak sıralanmaktadır (Öztürk, 2001).

2.4. Bolu'da Arıcılık ve Bal Üretimi

Bolu ilimiz zengin bitki florası ile arıcılık ve bal üretiminin yapıldığı iller arasındadır. Bolu meralarındaki arıcılık ve bal potansiyeli bulunan bitkilerin çiçeklenme başlangıç ve bitiş tarihleri bulunduğu ilçe, belde ve köylerine göre 10 Mayıs ve 30 Temmuz tarihleri arasında seyretmektedir (Anonim, 2011a).

Bolu yöresindeki yerleşim birimlerine ait arıcılık potansiyeli bulunan bitki florası ve kovan verimi aşağıdaki gibi rapor edilmiştir. Şekil 2.1'de ise Bolu yöresinde yetişen nektar bitkileri mera dağılımı verilmiştir.

Bolu Merkez: Kekik, hardal, kızılıçık, tarla ayrığı, orman gülü, kestane, akasya, geven, ıhlamur, söğüt, böğürtlen, tırfıl ve yonca şeklindedir. Kovan başına bal verimi ortalama 15 ve 18 kg arasında değişebilmektedir.

Seben: Korunga, üçgül, geven, tarla ayrığı, şerbetçiotu, nane, çakıldak, hardal, kır kekiği ve çakır dikenidir. Kovan başına bal verimi ortalama 15 ve 25 kg arasında değişebilmektedir.

Göynük: Yonca, korunga, hardal, kır kekiği, üçgül ve gevendir.

Kıbrısçık: Yonca, korunga, geven, kır kekiği, karaçalı, çakır diken ve hardaldır. Kovan başına ortalama bal verimi 15 ve 20 kg arasında değişebilmektedir.

Mudurnu: Ihlamur, çam, fiğ, kekik ve korungadır. Kovan başına bal verimi ortalama 15 ve 25 kg arasında değişebilmektedir (Anonim, 2011a).

Bolu yöresinde ortalama kovan başına düşen bal verimi aynı zamanda Türkiye ortalamasıyla da paralellik göstermektedir (Anonim, 2011a).



Şekil 2.1. Bolu yöresinde yetişen nektar bitkileri mera dağılımı (Anonim, 2011a).

2.5. Balın Tanımı ve Oluşum Mekanizması

Bal arıları 450 g bal yapabilmek için 2 milyondan fazla çiçekten nektar toplamaktadır. Bal arıları, deneyimleri ve içgüdülerini kullanarak nektar miktarı ve şeker oranı yüksek olan nektarlı çiçekleri tercih ederler (Yeygel ve Kara, 2007; Bakan, 2009).

Arılar nektar ve polen toplamak için çiçekleri dolaşırken aynı zamanda bu çiçeklerin döllenmesine de yardımcı olurlar. Balın bileşimi; nektarın yanında, o bölgenin iklimi, toprak yapısı, yüksekliği ve arıcının üretim tekniği gibi özelliklere göre şekillenmektedir. (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Çeliker, 2002).

Arılar ağızları ile topladıkları nektarları karınlarında depolayarak kovanlarına döndüklerinde bu nektarları işçi arılara aktarırlar. İşçi arılar bal arılarının karınlarındaki nektarı ağızlarıyla emdikten sonra bir süre boyunca çiğnerler. Bu sürede enzimler aracılığıyla nektardaki şekerler basit şekerlere dönüştürülür. Arılar kanatlarını yelpaze gibi kullanarak, nektarın içerdiği suyun buharlaşmasını sağlar ve peteklerdeki nektarları daha koyu kıvamda şurup haline dönüştürürler. Nemini kaybeden nektar dolayısıyla olgunlaşan bal, daha uzun süre dayanabilecek bir gıda haline gelir. Bal kıvamına geldiğinde, arılar petekte bulunan altıgen hücreleri balmumu ile kapatırlar ve bal tüketilene kadar bu peteklerde saklanır (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Bakan, 2009).

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre bal; bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı *Apis mellifera* tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve

petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürün olarak tanımlanmıştır (Anonim, 2005).

2.5.1. Bal Çeşitleri

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, TS 3036 Bal Standardı ve çeşitli literatürlere göre bal hakkında bazı tanımlamalar yapılmıştır.

1. Kaynağına göre:

Çiçek veya nektar balı: Arıların bitki çiçeklerinde bulunan nektarlardan yaptıkları ballardır.

Salgı balı: Bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin (Hemiptera) salgılarından elde edilen ballardır. Salgı balının kaynağı, özellikle kızıl çamların üzerinde yaşayan çam pamuklu koşnili (*Marchalina hellenica*) adlı böceğin salgısıdır. Bu salgı arılar tarafından toplanıp olgunlaştırılarak petek gözlerinde depolanmaktadır (Çeliker, 2002; Anonim, 2005).

2. Üretim ve/veya pazara sunulmuş şekline göre:

Petekli bal: Kuluçka amaçlı kullanılmamış olan saf balmumundan hazırlanmış temel peteklerin veya arılar tarafından yapılmış peteklerin gözlerinde depolanmış ve tamamı veya en az %80'i sırlanmış olarak satışa sunulan ballardır.

Filtre edilmiş bal: Yabancı organik ve/veya inorganik maddelerin filtrasyon yoluyla uzaklaştırılması esnasında polen içeriği önemli ölçüde azalmış balı ifade etmektedir.

Süzme Bal: Peteğinin en az %75'lik kısmı sırlanmış petekli balların, 20°C - 35°C sıcaklık aralığında iken santrifüjla veya hiçbir işlem yapılmaksızın kendiliğinden peteğinden sızdırılmasıyla elde edilen ballardır (Anonim, 2010).

Pres balı: Yavrusuz (larvasız) peteklerin doğrudan veya 45°C'yi aşmamak üzere ısıtılıp preslenmesiyle elde edilen ballardır (Anonim, 2005).

3. Fırıncılık balı:

Kendine özgü doğal koku ve tada sahip olmayan veya fermentasyona başlamış veya fermente olmuş veya yüksek sıcaklıkta işlem görmüş, endüstriyel amaçlı kullanıma uygun veya diğer gıda maddelerinin üretiminde bileşen olarak kullanmaya uygun olan ballardır (Anonim, 2005).

4. Bozuk bal: Fermente olmuş, küflenmiş, anormal koku ve tadı bulunan, genel özellikleri değişmiş balları ifade etmektedir (Anonim, 2010).

5. Deli bal: Karadeniz Bölgesi kıyısı boyunca sıralanan ormanlarda yetişen *Ericaceae* familyasına ait orman güllerinin (*Rhododendron*) nektar ve polenlerinden beslenen arıların ürettiği bir bal türüdür. Bu balların içeriğinde grayanotoksin denilen ve zehirlenmeye neden olan bir toksin bulunmaktadır. Bu toksin, Na kanalları üzerinde toksik etki göstermekte olup, zehirlenmeye bağlı olarak bradikardi, hipotansiyon, gastrointestinal şikayetler, terleme ve kusma gibi belirtileri bulunduğu bildirilmektedir (Gündüz ve ark., 2008; Gündüz ve Türedi, 2009; Çetin ve ark., 2009).

2.5.2. Balın Yapısı ve Özellikleri

2.5.2.1. Ballarda Botanik Orjin

Balların botanik ve coğrafi özelliklerinin belirlenmesinde başta polen ve flavonoidler, aroma bileşiklerinin tespiti yanında; HMF, nem, nitrojen, mono ve disakkaritler, oligosakkaritler, iz elementler, enzim aktivitesi temel olarak kullanılan parametrelerdir (Anklam, 1998).

TGKBT'ne göre etiketinde botanik orjini belirtilen ballarda bu özelliklerin polen analizi ile belirlenmesi gerektiği belirtilmiştir (Anonim, 2005).

Polen analizleri; mikroskopik incelemelere dayanan melissopalnolojik yöntemler kullanılarak yapılmaktadır. Balın gerçekliğine ilişkin hile ve tağşişin kontrol edilmesinde ve balın flora ve coğrafi orjini konusunda bu yöntemler bilgi vermektedir (Anklam, 1998; Kaskoniene ve ark., 2010).

2.5.2.2. Balın Tadı ve Kokusu

Balın tat özelliklerinin içeriğindeki fruktoz, glukoz, glukonik asit ve prolin kombinasyonlarından kaynaklandığı bildirilmiştir Balın tatlı bir besin olmasını yapısındaki bu şekerler sağlamaktadır (Öder, 1981; Güler, 2005).

Balın tat ve koku özellikleri elde edildiği bitki türüne göre doğrudan etkilenmektedir. Balın tadı; içerdiği şeker miktarı, şeker türü ve şekerlerin birbirlerine oranlarına göre oluşur. Ihlamur, akasya, yonca, kestane, kolza, portakal ve lavanta gibi ballarda bu bitkilere ait karakteristik tat ve koku özellikleri bulunmaktadır (Silici, 2005).

2.5.2.3. Balın Rengi

Balın rengi yapısındaki çeşitli maddelerin farklı dalga boyundaki ışınları değişik ölçülerde absorplamasıyla ortaya çıkan optik bir özelliktir. Balın yapısında bulunan antosiyoninler, fenolik asitler, flavonoidler karotenoidler, ksantofil, klorofil türevleri gibi renk maddeleri, kül içeriği, amino asit/şeker oranı, depolama koşulları ve bekleme süresi balın rengini etkileyen faktörlerdir (Öder, 1981; Anklam, 1998; Silici, 2005; Bakan, 2009).

Ballarda yapılan renk tayinlerinde yaygın olarak Pfund skalası ve Lovibond yöntemi kullanılmaktadır. Balın rengi su beyazından koyu amber rengine kadar değişim göstermektedir. Su beyazı, siyahımsı, yeşilimsi, sarı ve bunların tonları başlıca ballara ait renklerdir (Bogdanov ve ark., 2004, Anonim, 2005).

Koyu renkli ballarda fenolik asit ve türevleri, daha açık renkli ballarda ise flavonoidler rapor edilmiştir. Özellikle fenolik asitler ve polifenol maddeleri ballarda botanik orjin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Anklam, 1998).

2.5.2.4. Optik Rotasyon

Şeker solüsyonu özelliğinde olan balın polarize ışığı döndürme özelliği bulunmaktadır. Toplam optik rotasyon balın içeriğindeki çeşitli şekerlerin optik özellikleriyle ortaya çıkmaktadır. Ballarda spesifik rotasyon değeri polarimetre ile ölçülmektedir. Örneğin; fruktoz negatif optik rotasyon gösterirken, glukoz pozitif optik rotasyon göstermektedir. Yapılan çalışmalarda çiçek balları polarize ışığı sola (negatif optik rotasyon) çevirirken, salgı balları polarize ışığı sağa (pozitif optik rotasyon) çevirmektedir. (Bogdanov ve ark., 2004; Oddo ve Piro, 2004).

2.5.2.5. Elektriksel İletkenlik

Ballarda kalite parametrelerinin belirlenmesinde elektriksel iletkenlik ölçümü daha pratik ve ucuz yöntemlerden biridir. Balların mineral madde ve kül içeriği elektriksel iletkenlik üzerinde doğrudan etkilidir. Uluslararası referanslarda 20°C sıcaklıkta mili Siemens/cm cinsinden elektriksel iletkenlik ölçülmektedir (Bogdanov ve ark., 2004).

Elektriksel iletkenlik unifloral (kaynağı tek çiçek olan) ballarda önemli bir fizikokimyasal özelliktir. Ballarda sınıflandırma ve orjin tespitinde yardımcı olarak sık kullanılan bir parametredir. Balın içeriğindeki kül, asit içeriği ve özellikle polen miktarına göre elektriksel iletkenlik etkilenmektedir (Kaskoniene ve ark., 2010).

2.5.2.6. Asitlik ve pH

Asitlik ve pH balın içeriğinde bulunan organik asitlerden kaynaklanmakta olup, balın tat ve mikrobiyal bozulmaya karşı stabilitesini etkilemektedir. Balda bulunan temel asit komponenti glukoz oksidaz enzimi faaliyeti sonucu oluşan glukonik asittir. Balda ayrıca; malik asit, sitrik asit, süksinik asit, pürivik asit, fumarik asit, tartarik asit, okzalik asit, sülfirik asit, pyroglutamik asit, butanoik asit ve laktik asit bulunabilmektedir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Anklam, 1998; Bogdanov ve ark., 2004; Yeygel ve Kara, 2007).

Bütün ballar asidik karakter göstermekte olup, pH'ları 3,5-5,5 arasında değişmektedir. Kestane ve çam ballarında pH, çiçek ballarına göre karakteristik olarak daha yüksektir. Toplam asitliği baldaki serbest asitlik ve lakton içeriği meydana getirmektedir. Asitlik ölçüm metodlarında pH 8,3'e kadar bal çözeltisi

titrasyon yapılmakta ve titrasyon boyunca lakton hidrolizi gerçekleşmektedir. (Bogdanov ve ark., 2004; Güler, 2005). Balda düşük pH değeri ise balın antibakteriyel özellik göstermesi üzerinde etkili olmaktadır (Aydın ve ark., 2008).

2.5.2.7. Nem İçeriği

Balların kalite kriterlerinden olan nem içeriği balın olgunluğu ve raf ömrü üzerinde etkilidir. Ballardaki nem içeriği mevsimsel faktörlerden etkilenmekte olup, diğer fiziksel özelliklerinden balın viskozite ve kristalizasyonunu etkilemektedir. Ballarda nem miktarı Abbe refraktometresi ile ölçülmektedir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Bogdanov ve ark., 2004).

Ballarda nem miktarının %15 ila %25 ve su aktivitesinin 0,59 ve 0,63 aralığında bulunması, mikroorganizmaların faaliyetini kısıtlayan bir durumdur (Aydın ve ark., 2008). Balın yapısında gereğinden fazla nem olması durumunda; maya fermentasyonu, bozulma, tat ve aroma kaybı gibi olumsuzluklara neden olmaktadır (Güler, 2005).

2.5.2.8. Karbonhidratlar

Şekerler balların kuru maddesinin %95-%99'unu oluşturan ana bileşenlerdir. Bu oranı en fazla monosakkaritlerden fruktoz ve glukoz oluşturmaktadır. Özellikle bu minör şekerler balda botanik orjin tespitinde, taklit ve taşış yapıp yapılmadığı konusunda yardımcı olabilmektedir. Genellikle tüm bal çeşitlerinde fruktoz daha fazladır. Sadece mavi büklüm balı, kolza balı ve karahindiba çiçeği balında glukoz daha fazladır (Hışıl ve Börekçioğlu 1986; Bogdanov ve ark., 2004; Güler, 2005).

Nektarda bulunan sakaroz; asitler ve invertaz enzimi etkisiyle parçalanarak, glukoz ve fruktoza dönüşür ve bu şekerlerin toplamına invert şeker denir. Balın büyük bir kısmı (%69-%78) invert şeker olarak bu şekerlerden meydana gelmektedir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Şahinler ve ark., 2001).

Balın şeker kompozisyonunu başta fruktoz ve glukoz olmak üzere yaklaşık 25 çeşit oligosakkarit (disakkaritler, trisakkaritler, tetrasakkaritler) meydana getirmektedir (Şahinler ve ark., 2001; Anklam, 1998; Bogdanov ve ark., 2004). Yapılan araştırmalarda balda bulunan başlıca şekerler; fruktoz, glukoz, sakaroz, maltoz, turanoz, sellobiyoz, isomaltoz, panoz, rafinoz, palatinoz, ramnoz, galaktoz, threaloz, melizitoz, laktoz, nigeroz, kojibioz, erloz ve arabinoz olarak bildirilmiştir (Öder, 1982; Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Mendes ve ark., 1998; Kaskoniene ve ark., 2010; Marghitas ve ark., 2010).

Bal, Türk Gıda Kodeksi Şeker Tebliği'nde belirtilen şekerleri içermemelidir. Tebliğe göre bu şekerler; beyaz şeker, yarı beyaz şeker, rafine şeker, şeker çözeltisi, invert şeker çözeltisi, invert şeker şurubu, glukoz şurubu veya glukoz-fruktoz şurubu veya fruktoz-glukoz şurubu (ve bunların kurutulmuş formları), pudra şekeri, dekstroz veya dekstroz monohidrat ve fruktoz (saflaştırılmış ve kristallendirilmiş D-fruktoz) olarak sayılmıştır (Anonim, 2005; Anonim, 2006).

Baldaki şeker kompozisyonu balın gerçekliği konusunda önemli bir indikatördür. Ballarda az miktarda bulunan disakkaritler ve trisakkaritler çiçek ve salgı ballarını karakterize etmektedirler. Şeker oranlarından özellikle fruktoz/glukoz, maltoz/isomaltoz, maltoz/turanoz, sakaroz/turanoz oranları balın gerçekliğinin ispatlanmasında kullanılan bazı parametrelerdir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Anklam, 1998; Kaskoniene ve ark., 2010).

Ballarda HPLC ile refraktometrik dedeksiyon yöntemi ile bileşimindeki şekerler tek tek ayrılabilen ve balların şeker kompozisyonu tespit edilmektedir. İnce tabaka kromatografi, GC-MS ve GC-FID ile dedeksiyon, amperometrik atılım dedektörlü iyon değiştirici kromatografi, nükleer magnetik rezonans (NMR), Raman dağıtıcı spektrometresi bu amaçla kullanılan diğer yöntemlerdir (Anklam, 1998; Bogdanov ve ark., 2004; Kaskoniene ve ark., 2010).

2.5.2.9. Enzimler

Ballarda enzim olarak diastaz, invertaz, glukoz oksidaz, katalaz ve fosfataz enzimleri bulunmaktadır (Marghitas ve ark., 2010; Yeygel ve Kara, 2007).

Invertaz baldaki en aktif enzimdir. Baldaki sakaroz invertaz enzimi yardımıyla daha basit şekerlere (fruktoz+glukoz) yani invert şekere dönüştürülmektedir. Invertaz genellikle arı tarafından bala ilave edilen bir enzimdir ancak çok az miktarda bitki kaynaklı da olabilmektedir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Yeygel ve Kara, 2007).

Diastaz; amilaz olarakta bilinen, nişasta ve dekstrinleri şekere çeviren bir enzimdir. Bu enzimin diastaz aktivitesi bulunan iki farklı formu bulunur. Bunlar α -amilaz ve β -amilazdır. α -amilaz nişasta moleküllerinin iç kısımlarındaki α -1,4-glukozidik bağlarını parçalarken, β -amilaz nişastayı indirgen olmayan uç kısımlarından maltoz şekerlerini ayıracak şekilde α -1,4- glukozidik bağları üzerinden parçalar. Bu şekilde nişastanın iyotla verdiği renk azalır. Ballarda diastaz tayini de bu esasa dayanılarak yapılmaktadır. Diastaz aktivitesi bala uygulanan ısı işlemleri ile azalma eğilimi göstermektedir (Saldamlı, 1998; Yeygel ve Kara, 2007; Tosi ve ark., 2008).

Arılar tarafından olgunlaşma esnasında diastaz enzimi nektara ilave edilir. Polenlerdeki protein içeriği diastaz enziminin miktarını etkilemektedir. Optimum pH aralığı 4,6 ile 5,6 arasındadır. Diastaz enzimi diğer enzimler gibi sıcaklıktan etkilenir ayrıca depolama ve sıcaklık artışıyla azalır. Dolayısıyla taze balların ayırt edilebilmesinde diastaz enzim aktivitesi önemli bir kriterdir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Bogdanov ve ark., 2004; Yeygel ve Kara, 2007).

Glukoz oksidaz enzimi de arılar tarafından olgunlaşma esnasında bala ilave edilir. Glukoz oksidaz enzimi; glukozu etki ederek glukonik asit ve hidrojen peroksit oluşumunu sağlar. Artan bu asitliğin, olgunlaşan nektarda fermentasyon oluşumunu önleyici etkisi bulunmaktadır. Hidrojen peroksit, olgunlaşan nektarın küflenmesi ve meydana gelebilecek diğer bakteriyel faaliyetlere karşı korunmasını sağlamaktadır (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Yeygel ve Kara, 2007).

Katalaz enzimi; hidrojen peroksiti hidrolize ederek oksijen açığa çıkarmaktadır. Ballarda yapılan çalışmalarda ortama hidrojen peroksit ilavesinden sonra ortamda oksijen oluşumu katalaz enziminin bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca baldaki glukozun enzimatik oksidasyonu sonucu oluşan hidrojen peroksit, balın antibakteriyel özellik göstermesinin nedeni olarak bildirilmektedir (Öder, 1981; Yeygel ve Kara, 2007).

2.5.2.10. Amino Asitler ve Proteinler

Ballarda azot miktarı %0,04'lük gibi oranlarda çok düşük seviyelerdedir. Balda bulunan serbest amino asitlerden %50 ila %85'lik gibi büyük bir kısmını nektarda ve özellikle polenlerde bulunan prolin amino asiti oluşturmaktadır. Yapılan çeşitli araştırmalarda balın botanik orjinine göre prolinden başka, lizin, glutamik asit,

treonin, serin, alanin, valin, glisin, metionin, arjinin, triptofan, sistein, aspartik asit, fenilalanin, lösin, histidin gibi amino asitler tespit edilmiştir. Amino asitlerin; balların polen özellikleri, botanik orjinleri ve olgunlaşma durumları hakkında yardımcı olduğu belirtilmiştir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Başoğlu ve ark., 1996; Anklam, 1998; Bogdanov ve ark., 2004).

Ballarda HPLC, GC ve jel elektroforez (SDS-PAGE) yöntemleri, amino asit ve protein profilinin tespitinde kullanılan bazı yöntemlerdir (Anklam, 1998; Yılmaz ve Küfrevioğlu, 2003; Bogdanov ve ark., 2004).

2.5.2.11. Fenolik Bileşikler ve Flavonoidler

Fenolik bileşikler; bitkilerde aromatik aminoasitlerin metabolizması sonucu sentezlenen yan bileşiklerden oluşan ikincil metabolit ürünleridir. Bu metabolit ürünleri özellikle hidroksibenzoik asit ve hidroksisinamik asitlerin türevlerinden meydana gelmektedir. Fenolik bileşikler, gıdalara karakteristik renk ve tat özellikleri katarlar. Gıdalarda enzimatik esmerleşmelere yol açan ve fenolik bileşiklerin oksidasyonuna neden olan enzimler polifenoloksidazlardır. Ballarda fenolik bileşikler, polifenoloksidazlar ve flavonoidler botanik orjin tespitinde indikatör olarak kullanılmaktadır. Örneğin narenciye ballarında karakteristik olarak tespit edilen flavonoid bileşiği hesperetindir. Ballarda fenolik asit miktarlarının belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada; 0,1-10 ppm aralığında tespit edilmiştir. Koyu renkli ballarda fenolik asit ve türevleri, daha açık renkli ballarda ise flavonoidler rapor edilmiştir (Anklam, 1998; Saldamlı, 1998; Bogdanov ve ark., 2004).

Ballarda bulunan başlıca flavonoid bileşikleri; trisetin, pinokembrin, pinobanksin, luteolin, kaemferol, hesperetin, mirisetin, genkwain, kuersetin, izorhamnetin olarak bildirilmiştir (Bogdanov ve ark., 2004; Yeygel ve Kara, 2007).

Ballarda bulunan başlıca fenolik bileşikler ise; elajik asit, protokateşik asit, kafeik asit, sirinjik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, metil sirinjik asit, mirisetin, kuersetin, luteolin, apigenin, kamferol, pinokembrin, krisin, akasetin olarak bildirilmiştir (Bogdanov ve ark., 2004; Yeygel ve Kara, 2007).

2.5.2.12. Aroma Maddeleri

Ballardaki tat ve koku kalitesi üzerinde balların içeriğindeki uçucu organik bileşiklerden olan aroma maddeleri etkili olmaktadır. Aroma maddeleri balın hammaddesi olan nektardan gelir. Bu nektarlar toplandığı bitkinin aromasını bitkiye yansıtırlar. Balın işlenmesi ve depolanması esnasında aroma maddeleri azalabilmektedir. Ballardaki aroma maddeleri esterler, aldehitler, ketonlar, alkoller ve serbest asitlerdir. Bunlardan alkoller en çok bulunabilen aroma maddeleridir. Bu bileşikler balların botanik orjinleri hakkında fikir veren bir parametre olabilmektedir.

Alkoller; metanol, etanol, pentanol, propanol, izopropanol, 3-metil-1-bütanol, 2-metil-1-bütanol, furfural alkol, bütanol, izobütanol, pentietil alkol, benzil alkol.

Aldehitler ve ketonlar; formaldehit, asetaldehit, butiraldehit, izovelaraldehit, dimetilketon, metiletilketon, diasetilaseton, furfural, benزالaldehit, kapronaldehit.

Esterler; formik asit metil ve etil esterleri, etil propil, isoamil esterleri, fenilasetik asit metil, propiyonik asitetil esteri, benzoik asit metil, isopropil esterleri.

Asitler; asetik asit, formik asit, propiyonik asit, benzoik asit, valerianik asit, fenilasetik asit bunlardan başlıcalarıdır.

İnert atmosfer altında distilasyon ve ekstraksiyonun beraber yapıldığı sistemlerde, GC-MS ile aroma maddeleri tespiti yapılabilmektedir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Anklam 1998; Bogdanov ve ark., 2004; Yeygel ve Kara, 2007).

2.5.2.13. Vitaminler

Balda bulunabilen başlıca vitaminler α -tokoferoller, askorbik asit, pridoksin, tiamin, niasin, riboflavin, pantotenik asittir. Bunlardan α -tokoferoller ve askorbik asitin andioksidant özelliği bulunduğu bildirilmektedir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Güler, 2005; Yeygel ve Kara, 2007).

2.5.2.14. Mineral Maddeler ve İz Elementler

Baldaki mineral maddeler ve iz elementler balın coğrafi orjini ve o bölgedeki çevresel kirliliğe göre değişmektedir. Balın kül miktarını bu maddeler oluşturmaktadır. Potasyum, magnezyum, bakır, silisyum, mangan, kadmiyum, klor, fosfor, demir, kalsiyum, selenyum, sülfür, iyot, kükürt ve kurşun balda bulunabilecek mineral maddelerdir. Bunlardan en baskın olarak bulunan potasyumdur. Ballarda potasyum 1500 mg/kg düzeylerinde bulunabilmektedir. Çevre kirliliğine bağlı olarak özellikle ağır metaller (kurşun, nikel, çinko, bakır, kadmiyum vb.) ballara geçerek, bu besinlerde birikmektedir. Bu maddelerin ballarda tespitinde iyon kromatografi ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi yöntemleri kullanılmaktadır (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Anklam, 1998; Przybylowski ve Wilczynska, 2001; Demirezen ve Aksoy, 2005).

2.5.2.15. HMF Oluşumu

HMF; karbonhidrat içeren gıdalarda Maillard reaksiyonları yada heksozların asitlerle katalize edilerek su kaybetmesi (dehidrasyonu) sonucu meydana gelmektedir (Zappala ve ark., 2005; Spano ve ark., 2006).

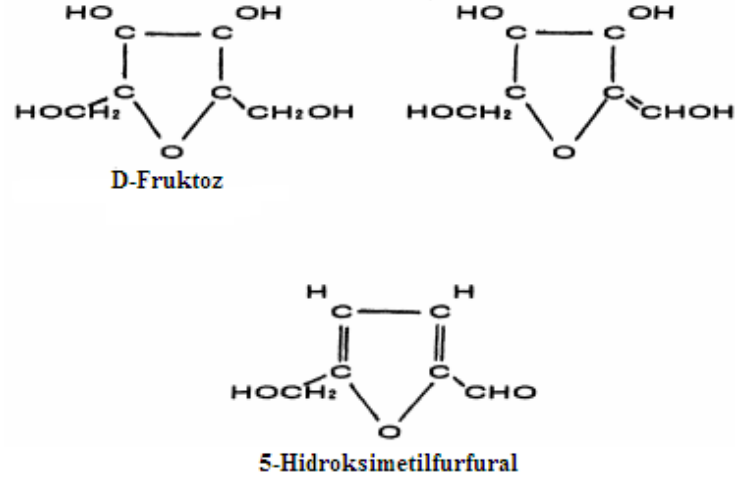
Maillard reaksiyonları gıdalarda oluşan enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarından en önemlisidir. Bu reaksiyonlar özellikle gıda proseslerinde ısıtma işlemine tabi tutulan ve depolanan gıdalarda meydana gelmektedir. Maillard reaksiyonları oluşumu için, ortamda indirgen şekerler ve amino asitler bulunması gerekir. Bunlar tepkimeye girerek koyu renkli azotlu polimerler, melanoidin, HMF, keton, aldehit, amonyak gibi bileşikler meydana getirirler. Oluşan melanoidin bileşikler yüksek molekül ağırlığına sahip, renk veren, negatif yüklü bileşikler olarak karakterize edilmektedir (Burdurlu ve Karadeniz, 2002; Wang ve ark., 2011).

Maillard reaksiyonu oluşum mekanizması Şekil 2.3’de belirtildiği gibi meydana gelmektedir. Reaksiyonların ilerleme aşamasında indirgen şekerler ve amino asitlerden başka ortamın su aktivitesi, ortamdaki metal iyonları, pH, sıcaklık ve depolama süresi en önemli etkenlerdir (Burdurlu ve Karadeniz, 2002).

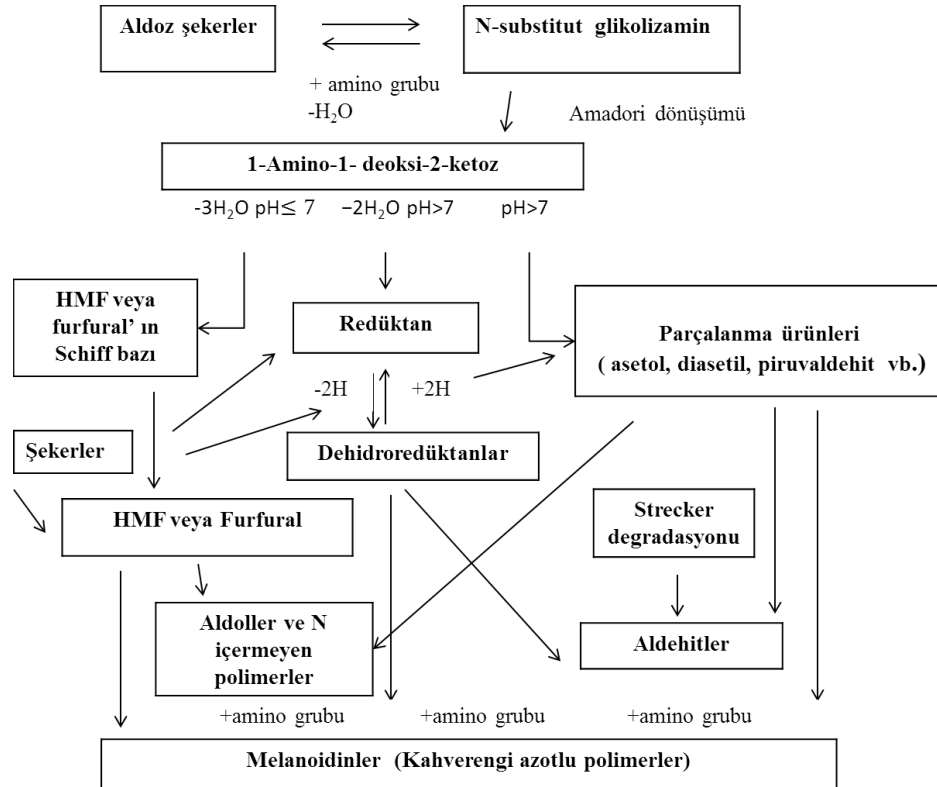
Maillard reaksiyonları gıdalarda besin kaybına yol açarken, bazılarında karakteristik renk, tat ve koku oluşumunu sağlar. Ayrıca bu reaksiyonlar esnasında oluşan bazı bileşiklerin antioksidatif, antibakteriyel ve mutajenik özellik gösterdikleri bildirilmektedir (Burdurlu ve Karadeniz, 2002).

HMF bal mevzuatlarında belirtilmesi şart koşulan, önemini ve güncelliğini koruyan bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Balların ısıtma işlemine tabi tutulmasıyla fruktoz ve glukoz gibi şekerler, pH 5’ten düşük asidik ortamda

parçalanarak HMF oluşturmaktadır (Turhan ve ark., 2008). Fruktozdan HMF oluşumu Şekil 2.2’de belirtilmiştir.



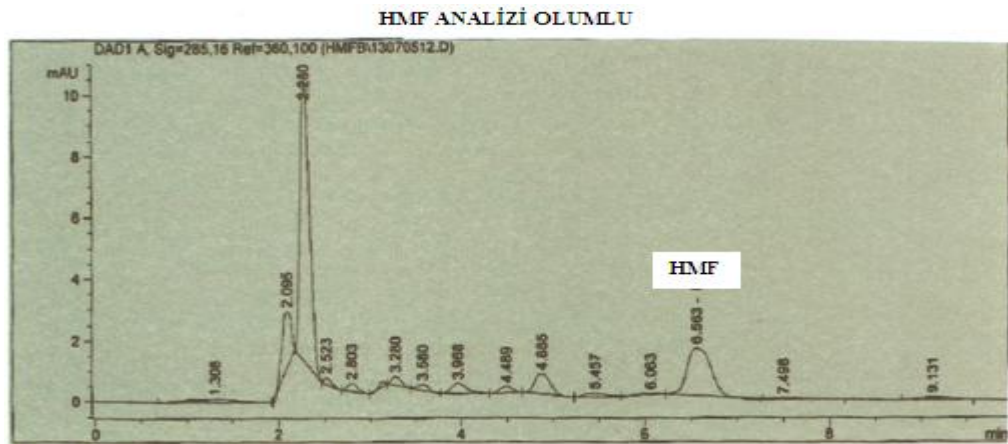
Şekil 2.2. Fruktozdan HMF oluşumu (White, 1992a).



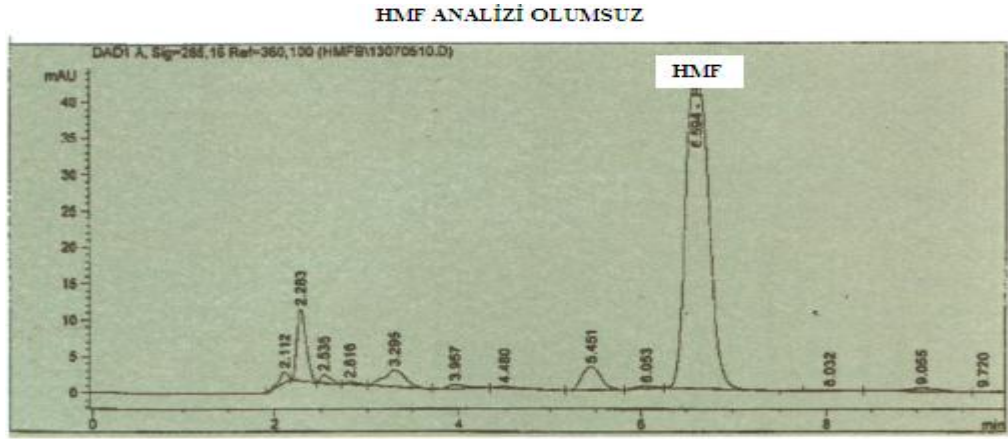
Şekil 2.3. Maillard reaksiyonu mekanizması (Hodge, 1953).

Genellikle süzme bal elde etmek için bala uygulanan ekstraksiyon ve eritme amacıyla yapılan ısıl işlemlerde Maillard reaksiyonları sonucu HMF oluşur ve balın kalitesini olumsuz yönde etkiler. Uygulanan ısıl işlemler ve depolama sonucu ballarda HMF miktarı artarken, diastaz aktivitesi düşmektedir. Bu yüzden taze ballarda HMF hemen hemen hiç bulunmamakta ve balın tazeliği hakkında fikir veren önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir. Balın işlenmesi sırasında uygulanması gereken ısıl işlem düşük viskozite sağlanması, kristalizasyon ve fermentasyonun önlenmesine imkan verecek bir ısıl işlem olmalıdır (White ve ark., 1964; White, 1994; Başoğlu ve ark., 1996; Güler, 2005; Zappala ve ark., 2005; Spano ve ark., 2006). Genellikle ballarda HMF varlığının ısıtma, depolama ve invert şeker ilavesinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986).

Yaygın olarak HMF analizlerinde; HPLC, White ve Winkler metodları kullanılmaktadır (Bogdanov ve ark., 2004). Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te HPLC yöntemiyle tespit edilmiş HMF kromotogramları örnek olarak gösterilmiştir. HMF bakımından olumsuz bulunan bal örneğinde daha yüksek pik seviyesinde HMF değeri tespit edilmiştir.



Şekil 2.4. Balda olumlu HMF analizi kromotogramı (Yeygel ve Kara, 2007).

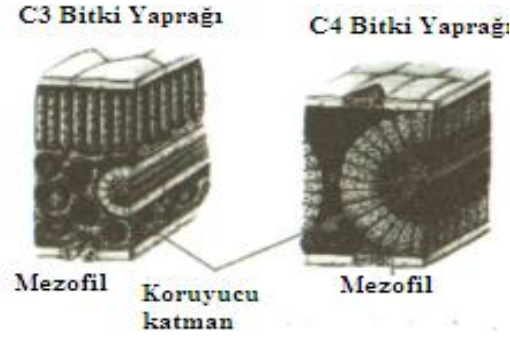


Şekil 2.5. Balda olumsuz HMF analizi kromotogramı (Yeygel ve Kara, 2007).

2.5.2.16. Sabit İzotoplar

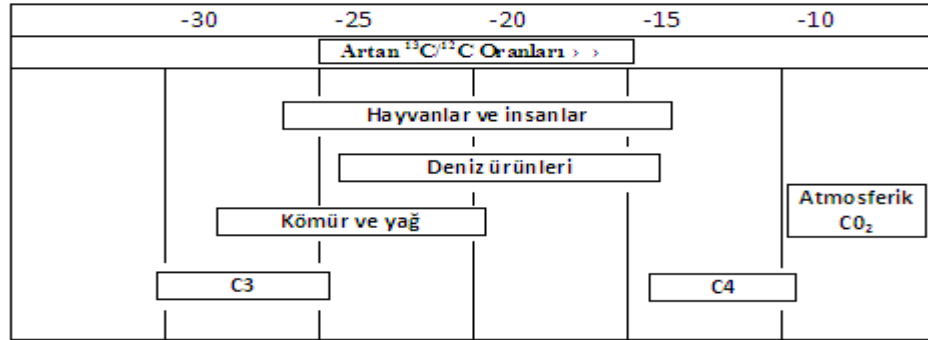
Karbon Sabit İzotop Oranı Analizi (SIRA) ile bala başka şekerler ilave edilerek yapılan hilelerin tespit edilmesi mümkün olmaktadır. SIRA bal, elma suyu, akça ağaç pekmezi gibi çeşitli gıdalarda mısır ve şeker kamışı ile yapılabilecek hilelerin tespitinde kullanılmaktadır. Bu yöntemle farklı fotosentetik çevrimler ile, çeşitli bitkiler tarafından üretilmiş karbondaki az miktardaki ^{13}C içeriği ölçülmektedir. Çoğu meyve ve tohum Calvin çevrimi yaparak (C3) -25% 'e yakın ^{13}C değerleri verirler. Mısır ve şeker kamışı bitkileri Hatch-Slack (C4) çevrimi yapan bitkiler olup ^{13}C değerleri -10% civarında bulunmaktadır. Bu bitkilerden elde edilen şekerlerin kullanılmasıyla balda hile yapılabilmektedir (White, 1992; Anklam, 1998).

C3 bitkilerinde CO_2 'den meydana gelen ilk kararlı yapı 3 karbonlu bir bileşik iken; C4 bitkilerinde CO_2 'den meydana gelen ilk kararlı yapı 4 karbonlu bir bileşik olmaktadır. Şekil 2.6'da C3 ve C4 bitkilerine ait yaprak kesitleri gösterilmiştir. (Yeygel ve Kara, 2007).



Şekil 2.6. C3 ve C4 bitkileri yaprak kesitleri (Yeygel ve Kara, 2007).

Balda taklit ve taşıyış tespitinde kullanılan bu tekniğin esası bitkilerde doğal olarak fotosentez sonucu bulunan C3 ve C4 yapıları arasındaki izotop oranı farklılıklarına dayanmaktadır. Genellikle C4 bitkileri, örneğin mısırda $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotop oranı -8 ve -20‰ aralığında bulunabilirken, nektar içeren C3 bitkilerinde bu oran -22 ve -35‰ aralığında bulunabilmektedir (Şekil 2.7). Ballarda yapılan taklit ve taşıyış tespitinde en etkin tespit yöntemi uluslararası kabul görmüş ve mevzuatlarımızda da bulunan C13 ve % C4 analiz yöntemleridir (Kunduracı, 2011).



Şekil 2.7. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranları (Yeygel ve Kara, 2007).

2.5.2.17. Balın Antimikrobiyal Özelliği ve Sağlık Üzerine Etkileri

Bal; bileşiminde antioksidan özellik gösteren maddeler (vitaminler, flavonoidler, fenolik bileşikler, enzimler), mineral maddeler ve organik asitler içeren,

sindirimi kolay, besleyici, hastalıklara karşı koruyucu ve tedavi edici özelliği bulunan, asidik karakterde, antibakteriyel etkisiyle fonksiyonel bir gıdadır (Şahinler ve ark., 2001; Çelimli, 2010). Ayrıca balın sahip olduğu yüksek osmotik basınç, özellikle bileşimindeki hidrojen peroksit ve kaynağını teşkil eden bitki türü, balın antimikrobiyal özelliğini oluşturmaktadır. Bala işlenmesi esnasında uygulanan ısı ve ışık bu etkilerin azalmasına yol açar. İşlenmemiş balda, *Clostridium botulinum* sporları bulunabileceğinden, duyarlı bireylerde alerjik reaksiyonlara ve 1 yaş altı çocuklarda botulizme sebep olabileceği belirtilmektedir (Bakan, 2009).

Bal içeriğinde bulunabilecek mikroorganizmaları inhibe etmesi, sindirim sistemi hastalıklarının tedavisi, ağız, burun ve boğaz enfeksiyonlarına karşı etkisi, cildi besleyici ve nemlendirici etkisi, bazı yaralara ve göz hastalıklarına iyi gelmesi sağlık açısından bildirilen bazı önemli özellikleridir (Şahinler ve ark., 2001; Bakan, 2009; Çelimli, 2010).

2.6. Ballarda Yapılan Taklit ve Tağşiş

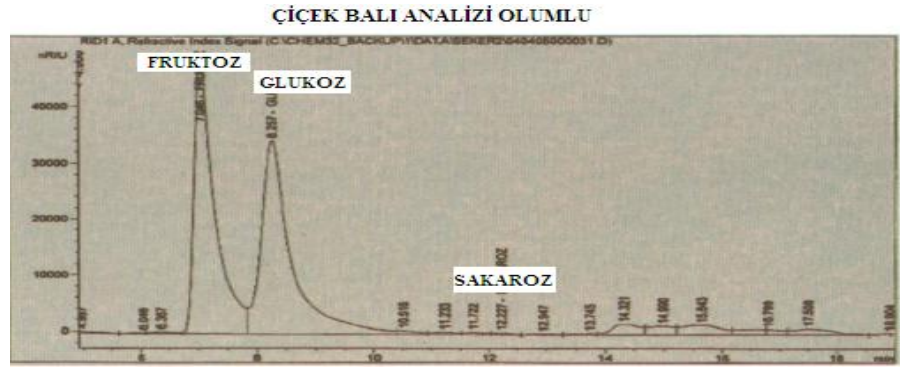
Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından hazırlanan 5996 sayılı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu'na göre taklit; bu kanun kapsamındaki ürünlerin, şekil, bileşim ve nitelikleri itibarıyla yapısında bulunmayan özelliklere sahip gibi veya başka bir ürünün aynısıymış gibi gösterilmesidir. Tağşiş ise; bu kanun kapsamındaki ürünlere temel özelliğini veren öğelerin ve besin değerlerinin tamamının veya bir kısmının mevzuata aykırı olarak çıkarılması veya miktarının değiştirilmesi veya aynı değeri taşımayan başka bir maddenin, o madde yerine aynı maddeymiş gibi katılması olarak açıklanmaktadır (Anonim, 2010a).

Ballarda yapılan taklit ve tağşiş, ülkemiz iç ve dış pazarında bal kalitesini düşürmekte, gerçek üreticinin balını iyi fiyata satamamasına ve tüketicilerin yanıltılmasına neden olmaktadır (Başoğlu ve ark., 1996).

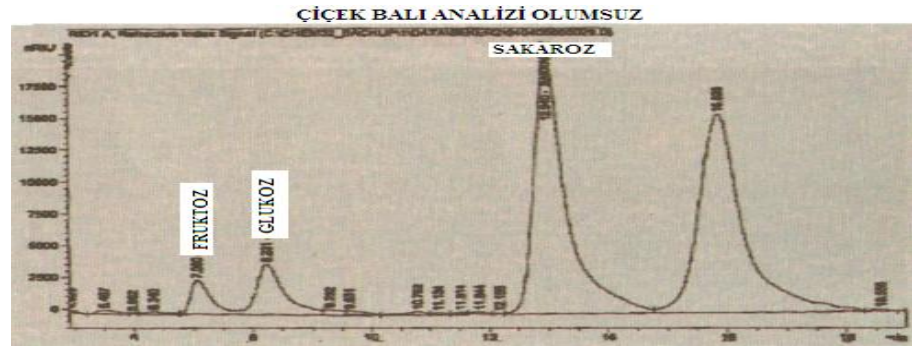
Bal kuru maddesinin %95 ila %99'luk kısmı şekerlerden meydana gelmesinden dolayı hile yapılmaya elverişli bir gıdadır. Bal üreticileri, ekonomik kaygılar sonucu veya arıların doğal yollardan yeterli salgı toplayamadıkları zaman, arılara şeker şurubu, glukoz şurubu, nişasta şurubu vererek veya süzme ballara eritme işlemi esnasında bu şekerleri ilave ederek suni bal üretmektedirler. Sakaroz şurubu, yüksek fruktozlu mısır şurubu, invert şeker şurubu katılması tüketiciyi aldatmaya yönelik balda yapılan diğer uygulamalardır (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Güler, 2005; Yeygel ve Kara, 2007).

Şerbet ile beslenmiş arıların yaptıkları balların genellikle tatları yavan, renkleri açık ve sakaroz miktarları yüksektir. Fakat tüketicilerin yapılan bu hileleri fark etmeleri oldukça zordur. Balda hile olup olmadığı, sadece balın tat, koku ve görünüşünden ayırt etmek mümkün değildir. Kesin sonuç balın bileşiminin analiz edilmesiyle belirlenebilir. Tüm bal analizlerinin bir arada yapılması ve uzman kişilerce yorumlanması gerekmektedir. Bunlardan en önemli ve öncelikli olarak balın şeker kompozisyonu HPLC ile incelenmeli, polen analizi yapılmalı, K/Na oranına ve prolin içeriğine bakılmalı, C13 ve %C4 analizleri yapılmalıdır (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986; Başoğlu ve ark., 1996; Anklam, 1998; Güler, 2005; Yeygel ve Kara, 2007; Kunduracı, 2011).

Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da, çiçek ballarında HPLC ile yapılan şeker analizleri belirtilmektedir. Olumlu analiz sonucunda düşük sakaroz tespiti yapılırken, olumsuz olarak belirtilen bal örneği kromatogramında yüksek pik seviyesiyle gösterilen sakaroz düzeyi muhtemelen dışarıdan şeker ilavesi yapıldığını göstermektedir.



Şekil 2.8. Çiçek balında HPLC ile olumlu şeker analizi kromotogramı (Yeygel ve Kara, 2007).



Şekil 2.9. Çiçek balında HPLC ile olumsuz şeker analizi kromotogramı (Yeygel ve Kara, 2007)

2.7. Bal İle İlgili Mevzuatlar

Ülkemizde bal konusunda mevzuat olarak, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından hazırlanan Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (2005/49), Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği ve TSE'nin 3036 sayılı bal standardı bulunmaktadır. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nin revize edilmiş son hali 17.12.2005 tarih ve 26026 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe girmiş olup, TS 3036 Bal Standardı ise 19.01.2010 tarihinde güncellenerek son halini almıştır. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği ile balın; tekniğine uygun, hijyenik bir şekilde hazırlanması, işlenmesi, depolanması, nakledilmesi ve pazarlanması aşamalarında taşınması gereken özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır (Anonim,

2005; Anonim, 2010). Çizelge 2.3'te ballara ait uluslararası standartlara ve Çizelge 2.4'te ballara ait ulusal standartlarımıza özet olarak değinilmiştir.

Bal satışa sunulurken Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği ve diğer ilgili mevzuatlara uygun ambalajlanmalı ve etiketlenmelidir. Etiket üzerinde aşağıdaki bilgiler mutlaka yer almalıdır.

- Gıda maddesinin adı ve içindekiler, net miktarı ve son tüketim tarihi.
- Üretim izni tarihi ve sayısı, parti ve/veya seri numarası.
- Balın orjini (çiçek veya salgı balı oluşu/Türk malı veya TM olarak).
- Balın piyasaya sunum şekli (süzme, petekli vb.).
- Balın hasat yılı, üretim tarihi olarak.
- Balın ambalajlandığı tarih ise dolum tarihi olarak.
- Kullanım bilgisi ve/veya muhafaza şartları.
- Üreten veya paketleyen firmanın ticari adı, tescilli markası, üretildiği yer ve adresi (Anonim, 2002; Anonim, 2005).

Çizelge 2.3. Ballara ait uluslararası standartlar (Anonymous, 2001; Anonymous, 2002).

Özellikler	Codex Alimentarius	Avrupa Birliği Komisyon Direktifi
Nem (%)	Maksimum 20	Maksimum 20
Sakarov (%)	Çiçek Balı Maksimum 5, Salgı Balı Maksimum 10	Çiçek Balı Maksimum 5, Salgı Balı Maksimum 10
Fruktoz+Glukoz (%)	Çiçek Balı Minimum 60, Salgı Balı Minimum 45	Çiçek Balı Minimum 60, Salgı Balı Minimum 45
Serbest Asitlik (meq/kg)	Maksimum 50	Maksimum 50
Elektriksel İletkenlik (mS/cm)	Çiçek Balı Maksimum 0,8 Salgı ve Kestane Balı Minimum 0,8	Çiçek Balı Maksimum 0,8 Salgı ve Kestane Balı Minimum 0,8
Suda Çözünmeyen Madde (%)	Maksimum 0,1 Pres Balı Minimum 0,5	Maksimum 0,1 Pres Balı Minimum 0,5
Hidroksimetil furfural (mg/kg)	Maksimum 40, Tropikal İklim Balları Maksimum 80	Maksimum 40, Tropikal İklim Balları Maksimum 80
Diastaz Aktivitesi (Schade Skalası)	Minimum 8 Narenciye Balı Minimum 3	Minimum 8 Narenciye Balı Minimum 3

Çizelge 2.4. Ballara ait ulusal standartlarımız (Anonim, 2005; Anonim, 2010).

Özellikler	TS 3036 Bal Standardı	Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği
Nem (%)	Maksimum 20	Maksimum 20
Sakaroz (%)	Çiçek Balı Maksimum 5, Salgı Balı Maksimum 10	Çiçek Balı Maksimum 5, Salgı Balı Maksimum 10
Fruktoz + Glukoz (invert Şeker) (%)	Çiçek Balı Minimum 60, Salgı Balı Minimum 45	Çiçek Balı Minimum 60, Salgı Balı Minimum 45
Suda Çözünmeyen Madde (%)	Maksimum 0,1 Pres Balı Minimum 0,5	Maksimum 0,1 Pres Balı Minimum 0,5
Fruktoz / Glukoz	0,9-1,4 Çiçek Balı, 1,0-1,4 Salgı Balı	0,9-1,4 Çiçek Balı, 1,0-1,4 Salgı Balı
Serbest Asitlik (meq/kg)	Maksimum 50	Maksimum 50
Diastaz Sayısı	Minimum 8 Narenciye Balı Minimum 3	Minimum 8 Narenciye Balı Minimum 3
Hidroksimetil furfural (mg/kg)	Maksimum 40, Maksimum 80: Tropikal Ballarda	Maksimum 40, Maksimum 80: Tropikal Ballarda
Balda Protein ve Ham Bal Delta C13 Değerleri Arasındaki Fark	Çiçek ve Salgı Balı: (-1) veya daha pozitif , Çam Balı: (-1,6) veya daha pozitif	Çiçek ve Salgı Balı: (-1) veya daha pozitif , Çam Balı: (-1,6) veya daha pozitif
Balda Protein ve Ham Bal Delta C13 Değerlerinden Hesaplanan C4 Şekerleri Oranı (%)	Çiçek ve Salgı Balı Maksimum 7 Çam Balı Maksimum 10	Çiçek ve Salgı Balı Maksimum 7 Çam Balı Maksimum 10
Prolin Miktarı (mg/kg)	Minimum 180	Minimum 180
Naftalin Miktarı (ppb)	Maksimum 10	Maksimum 10
pH	3,4 - 6,1	Belirtilmemiş
Elektrik İletkenliği (mS/cm)	Çiçek Balı Maksimum 0,8 Salgı Balı Minimum 0,8	Çiçek Balı Maksimum 0,8 Salgı Balı Minimum 0,8
Ticari Glukoz	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Yabancı Madde	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Tat ve Koku	Yabancı tat ve koku içeremez	Yabancı tat ve koku içeremez
Renk (Pfund Skalasında)	Çiçek balında su beyazından kahverengine kadar Salgı Balı Minimum 60	Çiçek balında su beyazından kahverengine kadar Salgı Balı Minimum 60
Kül (%)	Çiçek Balı Maksimum 0,6 Salgı Balı Maksimum 1,2	Belirtilmemiş
Boyar Madde	Bulunmamalı	Belirtilmemiş
Nişasta/Polen Oranı	10/100	Belirtilmemiş
Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler Tebliği'ne	Uygun olmalı	Uygun olmalı
<i>Clostridium botulinum</i>	Bulunmamalı	Bulunmamalı
<i>Maya ve Küf</i>	Bulunmamalı	Belirtilmemiş

Ayrıca arı hastalıklarına karşı kullanılan çeşitli ilaçlar, arıcılık ürünlerinde kalıntı problemlerine sebep olmaktadır. Ülkemizde kalıntı problemi ve bunların tespit edilebilmesi amacıyla arıcılık ürünlerine ait mevzuatımızda bazı kalıntı limitleri bulunmaktadır. Bu limitlere Çizelge 2.5’te değinilmektedir (Sunay, 2006).

Çizelge 2.5. Arıcılık ürünlerinde pestisit ve veteriner ilaç kalıntı limitleri (Anonim, 2002a; Anonim, 2005; Sunay, 2006).

Madde	MRL (µg/kg)	Kodeks İlgili Tebliği
Naftalin	10	Bal Tebliği
Pestisitler (toplam)	10	Bal Tebliği
Coumafos	100	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Amitraz	200	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Flumethrin	Limit belirtilmemiş	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Aristolochia spp. ve bundan hazırlananlar	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Chloramphenicol	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Chloroform	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Colchicin	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Dapson	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Dimetridazol	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Metronidazol	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Chlorpromazin	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği
Nitrofurane ve furazolidone	Hiçbir seviyede bulunmasına izin verilmez	Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu araştırmada materyal olarak, Bolu Merkez, Seben, Göynük, Mudurnu, Gerede, Kıbrıscık ilçelerinden 2011 yılında hasat edilmiş toplam 40 çiçek balı numunesi kullanılmıştır. Bu ballardan 11'i Bolu Merkez, 9'u Seben, 6'sı Göynük, 5'i Mudurnu, 5'i Gerede, 4'ü Kıbrıscık ilçelerine aittir. Numuneler bal üreticilerinden cam kavanozlar içerisinde alınarak, ısı, ışık ve nem almayacak şekilde oda sıcaklığında kapalı ortamda muhafaza edilmiştir. Balların fizikokimyasal analizleri Bolu Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. HMF (Hidroksimetil furfural) Tayini

Tayinin esası, HMF'nin diğer aldehitlere benzer şekilde barbitürik asit ve p-toluidin ile tepkime vererek kırmızı renkli bileşikler meydana getirmesi ve oluşan renk konsantrasyonunun spektrofotometrede okunarak hesaplanması şeklindedir. Oluşan kırmızı bileşiklerin renk konsantrasyonu (koyuluğu) ortamdaki HMF miktarı ile doğru orantılıdır (Uylaşer ve Başoğlu, 2001).

Numunelerin HMF içerikleri Uluslararası Bal Komisyonu tarafından bildirilen Winkler yöntemine göre hesaplanmıştır (Bogdanov, 2002).

HMF tayini analiz edilen örneklerde Shimadzu UV-1601 marka spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

Para-toluidin çözeltisinin hazırlanması: 10 g p-toluidin, 50 mL 2-propanolde su banyosu üzerinde hafifçe ısıtılarak çözülür. Çok az miktarda 2-propanol ile yıkanarak 100 mL'lik ölçülü balona aktarılır ve 10 mL glasiyal asit eklenerek karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 2-propanol ile çizgisine tamamlanır. Çözelti kullanılmadan önce en az 24 saat karanlıkta bekletilir (Bogdanov, 2002).

Barbitürik asit çözeltisi hazırlanması: 500 mg barbitürik asit mümkün olduğunca hızlı bir şekilde 100 mL'lik ölçülü balona yaklaşık 70 mL distile su ile aktarılır. Su banyosu üzerinde ağzı kapalı olarak hafifçe ısıtılarak çözülür. Oda sıcaklığına soğutulur ve çizgisine kadar distile su ile tamamlanır (Bogdanov, 2002).

Carrez I çözeltisi hazırlanması: 15 g potasyum hekzasiyanoferrat (II), $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ distile su ile çözülür, 100 mL'ye tamamlanır.

Carrez II çözeltisi hazırlanması: 30 g çinko asetat, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, distile su ile çözülür ve 100 mL'ye tamamlanır.

Analiz yöntemi: Bal numunesi 10 g olacak şekilde tartılır. Yaklaşık 20 mL distile suda çözülür ve 50 mL'lik ölçülü balona kantitatif olarak aktarılır. 1 mL Carrez I eklenir ve iyice karıştırılır. 1 mL Carrez II daha eklenerek karıştırılır. Çok berrak numunelerde Carrez çözeltileri ile durultma yapılmasına gerek yoktur. Balon distile su ile işaret çizgisine kadar tamamlanır ve karıştırılır. Bir damla etanol katılması oluşabilecek köpüklenmeyi önler. Elde edilen bu karışım filtre kağıdı ile süzülür. İlk 10 mL süzüntü atılır.

Elde edilen süzüntüden iki deney tüpüne 2 şer mL pipet yardımıyla aktarılır. Üzerlerine 5 ml p-toluidin çözeltisi eklenir. Daha sonra tüplerden birine 1 mL distile su ve diğerine 1 mL barbitürik asit çözeltisi eklenerek, karıştırılır. Bu işlemler seri bir

şekilde 1-2 dakika zaman zarfında tamamlanmalıdır. Su eklenen tüpteki çözelti karışımı, spektrofotometrenin sıfırlanması için kullanılan tanık çözelti olmaktadır.

Spektrofotometrenin 1 cm'lik optik yol uzunluğuna sahip hücrelerine tanık çözeltisi ve deney çözeltisi bulunan küvetler yerleştirilir. Spektrofotometre 550 nm dalga boyuna ayarlandıktan sonra tanık çözeltisine karşı numunenin absorbens değeri okunur. Absorbans değeri barbitürük asit çözeltisinin ilave edilmesinden sonraki 3-4 dakika içinde en yüksek değere ulaşır ve aniden düşmeye başlar. Okuma, absorbens değeri en yüksek değerde iken yapılmalıdır. HMF içeriği aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$\text{HMF, mg/kg} = \frac{192 \times A \times 10}{\text{Deney numunesinin g cinsinden ağırlığı}}$$

A: Numunenin spektrofotometrede okunan absorbens değeri,

192: Seyreltme ve ekstinksiyon katsayısı için bulunmuş bir faktördür.

3.2.2. Diastaz Sayısı Tayini

Diastaz sayısı tayini Anonim 2002b'de belirtilen yöntemle yapılmıştır. Diastaz sayısı tayininde; belli miktar bal çözeltisi, konsantrasyonu belli nişasta çözeltisi karıştırılarak sabit sıcaklıkta tutulur. Nişasta balda bulunan diastaz enzimi etkisiyle hidrolize olur. Belli süre ve sıcaklık sonunda hidroliz olmamış nişasta, iyot çözeltisi ile muamele edilerek verdiği renk durumuna göre hesaplama yapılır.

Diastaz sayısı tayininde kullanılan çözeltiler:

1) *İyot çözeltisi* (0,1 N): 1,28 g iyot ve 2,5 g iyodatsız potasyum iyodür (KI) tartılarak, 100 mL'lik ölçülü balonda az miktarda distile su ile çözülmüştür. Balon distile su ile işaret çizgisine kadar tamamlanmıştır.

2) *Fosfat/sitrat tamponu çözeltileri*

a) Sitrik asit monohidrat çözeltisi: 21,01 g sitrik asit monohidrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) tartılarak, 1000 mL'lik ölçülü bir balonda, 500-600 mL distile suda çözülür. Balon distile su ile işaret çizgisine kadar tamamlanarak karıştırılmıştır.

b) Disodyum hidrojen fosfat dihidrat çözeltisi: 35,60 g disodyum hidrojen fosfat dihidrat ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) tartılarak, 1000 mL'lik ölçülü bir balonda, 500-600 mL distile suda çözülür. Balon distile su ile işaret çizgisine kadar tamamlanarak karıştırılmıştır.

c) Hidroklorik asit çözeltisi (0,5 N): Yoğunluğu 1,19 g/ml olan derişik hidroklorik asitten (HCl) alınan 1 hacim asit, 23 hacim su ile seyreltilerek yaklaşık 0,5 N çözelti hazırlanır.

d) Sodyum hidroksit çözeltisi (0,5 M): 20 g sodyum hidroksit (NaOH) tartılarak, 1000 mL'lik ölçülü bir balonda distile su ile çözülür. Balon distile su ile işaret çizgisine kadar tamamlanarak karıştırılmıştır.

Fosfat/sitrat tamponu hazırlanması: 469 mL sitrik asit çözeltisi ve 531 mL fosfat çözeltisi 2 litrelik bir behere alınır. Beher magnetik karıştırıcıda orta hızda karıştırılır. Kalibrasyonu yapılmış pH metre ile beherdeki karışımın pH'sı ölçülür. Karışımın pH 5,2' den büyük ise hidroklorik asit çözeltisi ile pH 5,2'den küçük ise sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilerek pH tam olarak 5,2'ye ayarlanır. Hazırlanan bu fosfat/sitrat tampon çözeltisi en fazla iki hafta kullanılmalıdır.

3) *Sodyum klorür çözeltisi* (0,1 N): 2,93 g sodyum klorür (NaCl) , 500 mL'lik ölçülü bir balonda distile su ile çözülür. Balon distile su ile işaret çizgisine kadar tamamlanarak karıştırılır.

4) *Nişasta çözeltisi*: Diastaz sayısı tayini için uygun nitelikte, suda tamamen çözünebilir nişastadan 1 g'lık bir tartım alınarak 250 mL'lik erlen 60 mL distile su ile karıştırılır. Erlen döndürülerek karışım hızla kaynama noktasına kadar ısıtılır. Isıtma hızı düşürülür ve 3 dakika süre ile kaynatmaya devam edilir. Erlenin ağzı kapatılarak, oda sıcaklığında soğuması beklenir. Karışım 100 mL'lik ölçülü balona alınır, distile su ile işaret çizgisine kadar tamamlanarak karıştırılır.

5) *Nişasta-tampon karışımı*: 250 mL' lik bir erlene; fosfat/sitrat çözeltisinden 40 mL, 100 mL nişasta çözeltisi ve 20 mL 0,1 N sodyum klorür çözeltisi alınır ve karıştırılır. Karışım, kaba gözenekli süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntü, temiz ve kuru, ağzı iyi kapanabilen bir şişede saklanır. Karışım 2 günden sonra yenilenir.

Analiz yöntemi: Alınan 10 g bal numunesi uygun bir beherde 40-50 mL kadar distile su ile çözülür. Karışım, 100 mL'lik ölçülü balona alınarak işaret çizgisine kadar distile su ile tamamlanır ve karıştırılır. Bir seri halinde dizilmiş ve 1'den 12'ye kadar numaralandırılmış 12 ayrı deney tüpüne Çizelge 3.1'de verilen hacimlerde bal çözeltisi, distile su ve nişasta-tampon karışımı konularak bütün tüplerdeki karışım hacimlerinin 18 mL olması sağlanır.

Tüplerin her biri alt üst edilerek iyice karıştırılır. Tüpler sırasıyla tüp taşıyıcısında 38-40°C'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletilir. Bir saat sonunda, deney tüpleri su banyosundan çıkarılır ve hemen buzlu su banyosunda soğutulur. Her tüpe birer damla 0,1 N iyot çözeltisi damlatılır. Tüpler alt üst edilerek karıştırılır. Mavi rengin gözlemlendiği ilk tüp sınır kabul edileceğinden hesaplamada

kullanılmaz. Bundan bir önceki deney tüpü numarasına karşılık gelen diastaz sayısı

Çizelge 3.1’den okunur. Bu değer, balın diastaz sayısı olarak kaydedilir.

Çizelge 3.1. Diastaz sayısı tayininde inkübasyon için alınacak bal çözeltisi ve reaktif hacimleri (Anonim, 2002b).

Tüp no	Bal çözeltisi (mL)	Distile su (mL)	Nişasta + tampon çözeltisi karışımı (mL)	Toplam hacim (mL)	Eşdeğer diastaz sayısı
1	10,0	5,33	2,67	18,0	1,0
2	10,0	3,33	4,7	18,0	2,5
3	10,0	0	8,0	18,0	5,0
4	7,7	2,3	8,0	18,0	6,5
5	6,0	4,0	8,0	18,0	8,3
6	4,6	5,4	8,0	18,0	10,9
7	3,6	6,6	8,0	18,0	13,9
8	2,8	7,2	8,0	18,0	17,9
9	2,1	7,9	8,0	18,0	23,0
10	1,7	8,3	8,0	18,0	29,4
11	1,3	8,7	8,0	18,0	38,5
12	1,0	9,0	8,0	18,0	50,0

$$\text{Diastaz Sayısı} = \frac{50}{V}$$

V: Alınan bal çözeltisi hacmi.

3.2.3. Ticari Glukoz Tayini

Ticari glukoz tayini, Anonim 2010’da belirtilen iyot metoduna göre yapılmıştır. Bazı ticari glukoz şuruplarında, hammaddeden gelen bir miktar polisakkarit bulunur. Bu maddeler iyot çözeltisiyle muamele edildiğinde kırmızıdan mora kadar değişebilen renk verirler.

İyot çözeltisi: 1 g iyot ve 1,4 g potasyum iyodür (KI) tartılarak, 50 mL’lik ölçülü balonda az miktarda distile su ile çözülmüştür. Ölçülü balon distile su ile işaret çizgisine kadar tamamlanmış ve karıştırılmıştır.

Analiz yöntemi: 1 mL bal, eşit hacimde su ile bir tüpte iyice karıştırılır. İyot çözeltisinden 4-5 damla damlatılarak çalkalanır. Tüpte kırmızıdan menekşeye kadar

renk gelişiminin olması, balda ticari glukoz ve/veya invert şeker bulunduğunu göstermektedir.

3.2.4. Nem İçeriği Tayini

Balda nem içeriği tayini Anonim 2008'e göre yapılmıştır. Balda nem içeriği için Euromex Arnhem RF 490 marka refraktometre kullanılarak okuma yapılmıştır. Bal numunesi karıştırıldıktan sonra az miktarda numune alınır ve refraktometrenin prizmasına konur. Refraktometrenin kalibrasyonu damıtık su ile kontrol edilmiş ve sıcaklık 20°C' de okuma yapılmıştır.

Refraktometre değerlerinin okunması dört kez yapılmış ve her okuma arasında cihaz yeniden ayarlanmıştır. Dört okuma değerinin ortalaması alınmış ve Çizelge 3.2'te bu değere karşılık gelen nem değeri yüzde olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 3.2. 20°C' de kırılma indisine karşılık gelen su içeriği (Anonim, 2008).

Refraktometrik değer	Su içeriği g/100g	Refraktometrik değer	Su içeriği g/100g	Refraktometrik değer	Su içeriği g/100g
1,5044	13,0	1,4935	17,2	1,4830	21,4
1,5038	13,2	1,4930	17,4	1,4825	21,6
1,5033	13,4	1,4925	17,6	1,4820	21,8
1,5028	13,6	1,4920	17,8	1,4815	22,0
1,5023	13,8	1,4915	18,0	1,4810	22,2
1,5018	14,0	1,4910	18,2	1,4805	22,4
1,5012	14,2	1,4905	18,4	1,4800	22,6
1,5007	14,4	1,4900	18,6	1,4795	22,8
1,5002	14,6	1,4895	18,8	1,4790	23,0
1,4997	14,8	1,4890	19,0	1,4785	23,2
1,4992	15,0	1,4885	19,2	1,4780	23,4
1,4987	15,2	1,4880	19,4	1,4775	23,6
1,4982	15,4	1,4875	19,6	1,4770	23,8
1,4976	15,6	1,4870	19,8	1,4765	24,0
1,4971	15,8	1,4865	20,0	1,4760	24,2
1,4966	16,0	1,4860	20,2	1,4755	24,4
1,4961	16,2	1,4855	20,4	1,4750	24,6
1,4956	16,4	1,4850	20,6	1,4745	24,8
1,4951	16,6	1,4845	20,8	1,4740	25,0
1,4946	16,8	1,4840	21,0		
1,4940	17,0	1,4835	21,2		

3.2.5. Serbest Asitlik ve pH Tayini

Balda serbest asitlik tayini Anonim 2008a'da belirtilen metoda göre yapılmıştır. Bu yöntem ile 100 g balda bulunan serbest asit muhtevası sodyum hidroksit cinsinden mmol/kg olarak hesaplanmaktadır.

Sodyum hidroksit çözeltisi (0,1 N) hazırlanması: 4 g katı NaOH tartılıp beherde bir miktar distile su ile çözündürülür. Bu karışım 1 litrelik ölçülü balona alınarak işaret çizgisine kadar distile su ile tamamlanır ve karıştırılır.

Analiz yöntemi: 10 g bal numunesi bir erlende tartılır, 75 mL su ilave edilir ve manyetik karıştırıcıda çözülür. 20°C'de kalibre edilmiş pH metrede elektrot bal çözeltisi içerisine daldırılır. Bu arada balın pH değeri dijital pH metre ekranından okunarak kaydedilmiştir.

Süspansiyon karıştırılmaya devam edilmek suretiyle sodyum hidroksit çözeltisiyle pH değeri 8,3'e erişinceye kadar 1 dakika içinde titre edilir. Kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi miktarı kaydedilir.

$$\text{Serbest asitlik, mmol/kg} = \frac{100 \times A}{\text{Deney numunesinin g cinsinden ağırlığı}}$$

A: Kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi, (mL).

3.2.6. Elektriksel İletkenlik Tayini

Balda elektriksel iletkenlik tayini Anonim 2008b'de belirtilen metoda göre yapılmıştır. Bal çözeltisinin (100 mL suda 20 g kuru bal içeren), bir iletkenlik hücresi kullanılarak direncinin ölçülmesiyle elektrik iletkenliği tayin edilmiştir.

Analiz yöntemi: Ölçüm yapılırken 20°C’ de, Hanna HI 8633 marka kalibre edilmiş iletkenlik ölçer kullanılmıştır. İletkenlik ölçer elektrotu bal çözeltisine daldırılır ve sıcaklığı kararlı hale gelinceye kadar bekletilir. Sonuç dijital ekrandan okunmuş ve kaydedilmiştir.

3.2.7. Suda Çözünmeyen Madde Tayini

Balda suda çözünmeyen madde miktarı tayini Anonim 2010’da belirtilen metoda göre yapılmıştır. Belirli miktar bal, 80°C’lik suda çözüldükten sonra, uygun gözenekli bir cam krozeden süzülür. Krozede kalan katı maddeler sıcak su ile yıkanır, kurutulur ve tartılır. Baldaki suda çözünmeyen maddeler buradan yüzde olarak hesaplanır.

Analiz yöntemi: 20 g bal tartılarak, 250 mL’lik behere alınır. Üzerine yaklaşık 40 ila 50 mL 80°C’ye ısıtılmış su konur. Homojenlik sağlanıncaya kadar karıştırılır.

Cam kroze, 135°C’ye ayarlanmış etüvde sabit tartıma getirildikten sonra desikatörde soğutulur. Krozenin darası, analitik terazi ile tartılır ve kaydedilir.

Hazırlanan bal çözeltisi, sıcak durumdayken (80°C’de), cam krozeden süzülür. Krozede kalan katı maddeler, yine 80°C su ile 5-6 defa yıkanır. Yıkanmış bu krozeler, 135°C’ye ayarlanmış kurutma dolabında en az 1 saat kurutulur. Desikatöre alınarak soğutulur, yine analitik terazi ile tartılır. Krozenin bilinen darası çıkarılarak suda çözünmeyen katı madde kütlece yüzde olarak hesaplanır.

$$\text{Suda çözünmeyen madde, \%} = \frac{M \times 100}{\text{Deney numunesinin g cinsinden ağırlığı}}$$

M: Kroze tara tartımları arasındaki fark, g.

3.2.8. Toplam Kül Tayini

Balda toplam kül miktarı tayini Anonim 2001’de belirtilen metoda göre yapılmıştır. Tayinin esası numunelerin 550°C’de sabit kütleye ulaşınca kadar ısıtılarak, organik maddelerin yakılması şeklindedir.

Uygulama: Kapsüller 550°C’ye ayarlanmış kül fırınında yakılır, desikatörde soğutulur ve hassas olarak tartılır (m1).

Yaklaşık 2 g bal numunesi tartımı alınmış kapsüle tartılır (m2). Numune tamamen yanıp karbonlaşınca kadar ısıtıcı tablada ısıtılır. Kapsül daha sonra 550 °C’ye ayarlanmış kül fırınında 2 saat kadar yakılır. Kül fırınından çıkarılan kapsül soğutulur, içerisindeki kül suyla nemlendirilir. Önce su banyosu ve daha sonra da ısıtıcı tablada kurutulur. Tekrar 550°C’ye ayarlanmış kül fırınında yakılır, desikatörde soğutulur ve hassas olarak tartılır (m3). Birbirini izleyen iki tartım arasındaki fark 0,0005 g’den az oluncaya kadar ısıtma, desikatörde soğutma ve tartım işlemlerine devam edilir.

$$\text{Toplam kül, \%} = \frac{m3 - m1}{m2 - m1}$$

3.2.9. İnvert Şeker ve Sakaroz Tayini

Balda invert şeker ve sakaroz tayini TS 3036 Bal Standardı’nda belirtilen yöntemle göre yapılmıştır.

İnvert şeker ve sakaroz tayininde kullanılan çözeltiler:

1) *Fehling A çözeltisi*: 69,28 g bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), tartılır ve 1000 mL’lik ölçülü balonda 400 mL kadar distile su ile çözülür. İşaret

çizgisine kadar distile su ile tamamlanır ve karıştırılır. Hazırlanan çözelti 24 saat süre zarfında kullanılmalıdır.

2) *Fehling B çözeltisi*: 346 g sodyum potasyum tartarat tetrahidrat ($\text{Ca}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Senyet Tuzu veya Rochelle Tuzu olarak ta bilinmektedir) ve 100 g NaOH tartılır ve 1000 mL'lik ölçülü balonda 600 mL kadar distile su ile çözülür. İşaret çizgisine kadar distile su ile tamamlanır ve karıştırılır. Çözelti 4 gün dinlendirildikten sonra, süzgeç kağıdından süzülür ve renkli bir şişede saklanır.

3) *Metilen mavisi çözeltisi* (% 0,2'lik): 2 g metilen mavisi 1000 mL'lik ölçülü balonda bir miktar distile suyla çözülür ve işaret çizgisine kadar distile suyla tamamlanır ve karıştırılır.

4) *Sodyum hidroksit çözeltisi* (5 N): 200 g NaOH tartılır ve 1000 mL'lik ölçülü balonda 400 mL kadar distile su ile çözülür. İşaret çizgisine kadar distile su ile tamamlanır ve karıştırılır.

5) *Hidroklorik asit çözeltisi*: %37'lik veya d: 1,19 g/mL'lik HCl kullanılmıştır.

İnvert şeker cinsinden eşdeğeri bilinen bakır (II) çözeltisinin belli bir miktar hacmi, bazik ortamda deney konusu olan baldan hazırlanan sulu çözelti ile, metilen mavisi indikatörüne karşı titre edilir. Balda bulunan glukoz ve fruktoz (invert şeker), molekül başına iki elektron vererek yükseltgenirken, bakır (II) iyonları da bakır (I) haline indirgenir. Bu titrasyon sonucu harcanan bal çözeltisi hacminden baldaki invert şeker yüzdesi hesaplanır.

Bal numunesi, asidik ortamda hidroliz edilerek yapısındaki şekerin tamamı indirgen aldoz ve ketozlar haline dönüştürülür. Oluşan indirgen şekerler, bazik ortamda bakır (II) iyonları ile muamele edilir. Şekerler molekül başına 2 elektron vererek yükseltgenirken, bakır (II) iyonları da bakır (I) oksit haline indirgenir.

Ayarı ve hacmi belli bir bakır (II) çözeltisinin, bal numunesinden hazırlanmış indirgen şeker çözeltisiyle metilen mavisi yanında titrasyonu yapılır. Harcanan bal çözeltisi hacminden, baldaki toplam şeker yüzdesi bulunur. Toplam şeker yüzdesinden yukarıda bulunan invert şeker yüzdesi çıkarılır ve aradaki fark 0,95 çevirme faktörü ile çarpılarak sakaroz miktarı hesaplanır (Anonim, 2002b).

$$\text{Toplam şeker, \%} = \frac{2500}{A \times m} \quad \text{İnvert şeker, \%} = \frac{2500}{A \times m}$$

A: Titrasyonda harcanan bal çözeltisi, mL. m: Bal numunesi, g.

$$\text{Sakaroz, \%} = (\text{Toplam şeker} - \text{İnvert şeker}) \times 0,95$$

3.3. İstatistiksel Analizler

İstatistiksel analizler SPSS (versiyon 15) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada bulunan değerler tek yönlü varyans analizi (One-Way Anova) tekniği kullanılarak incelenmiştir. Gruplar arasında farklılığın belirlenmesinde çoklu karşılaştırma testlerinden Tukey testi uygulanmıştır. Tüm analizler üç tekerrürlü olarak yapılmış ve $P < 0,05$ seviyesinde değerlendirilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Fizikokimyasal Analiz Sonuçları

Bal örneklerinin yapılan fizikokimyasal analizleri sonucunda ortalama; diastaz sayısı 18,03; hidroksimetil furfural değeri 12,13 mg/kg; sakaroz değeri % 1,95; invert şeker değeri %71,19; serbest asitlik değeri 24,87 meq/kg; nem içeriği % 17,11; elektriksel iletkenlik değeri 0,39 mS/cm; suda çözünmeyen madde miktarı % 0,032; pH değeri 3,89; kül miktarı %0,27 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin tümünde ticari glukoz tespit edilememiştir.

Bolu yöresine ait 40 bal örneğinde yapılan 440 analiz sonucunda; 35 örnekte TGKBT' ne göre belirtilen kriterlere uygun analiz sonuçları ve 5 örnekte uygun olmayan analiz sonuçlarına ulaşılmıştır. Bu sonuçlar TGKBT' ne göre aynı kriterleri isteyen TS 3036 Bal Standardı, Codex Alimentarius ve Avrupa Birliği Komisyonu direktifleri bakımından aynı kriterlerdir.

Mevzuata uygun olmayan 5 bal örneğinin analiz sonuçlarına Çizelge 4.1'e göre bakıldığında; Bolu Merkez'e ait 7 numaralı bal örneğinde diastaz sayısı 6,5 (limit en az 8) ve sakaroz içeriği %7,1 (limit en fazla %5); 8 numaralı bal örneğinde diastaz sayısı 6,5 (limit en az 8); 11 numaralı bal örneğinde nem içeriği %22,2 (limit en fazla %20); 9 numaralı bal örneğinde HMF içeriği 41,36 mg/kg (limit en fazla 40 mg/kg) olarak bulunmuş ve Kıbrısık ilçesine ait 2 numaralı örnekte HMF içeriği 50,39 mg/kg (limit en fazla 40 mg/kg) ve diastaz sayısı 6,5 (limit en az 8) olarak

bulunmuş ve bu 5 örnek mevzuatlardaki kriterleri yerine getirememiştir. Geriye kalan 35 örnek ise mevzuatlarda belirtilen kriterleri sağlamıştır.

Çizelge 4.1. Bal örneklerinin fizikokimyasal analiz sonuçları.

	Yerleşim	HMF mg/kg	Diastaz Sayısı	İnvert Şeker %	Sakaroz %	Serbest Asitlik meq/kg	pH	Elektriksel İletkenlik mS/cm	Nem %	Kül %	Suda Çözünmeyen Madde %	Ticari Glukoz
1	Merkez1	6,34	17,9	70,16	0,88	24,75	3,82	0,29	15,4	0,26	0,03	Bulunamadı
2	Merkez2	26,98	17,9	69,02	1,6	31,88	3,86	0,53	17,8	0,26	0,03	Bulunamadı
3	Merkez3	3,49	13,9	73,44	0,9	24,35	3,93	0,25	19,8	0,11	0,03	Bulunamadı
4	Merkez4	6,87	38,5	71,72	2,6	22,86	3,86	0,33	16	0,27	0,01	Bulunamadı
5	Merkez5	4,47	23	67,32	3,8	26,82	3,86	0,36	17	0,3	0,01	Bulunamadı
6	Merkez6	29,89	10,9	71,17	1,6	25,91	4,13	0,78	17	0,45	0,01	Bulunamadı
7	Merkez7	22,88	6,5	68,34	7,1	16,38	3,85	0,19	19	0,11	0,01	Bulunamadı
8	Merkez8	28,70	6,5	67,52	4	28,88	3,86	0,5	19,2	0,17	0,03	Bulunamadı
9	Merkez9	41,36	13,9	70,09	3,5	29,95	3,88	0,4	18	0,2	0,03	Bulunamadı
10	Merkez10	3,57	17,9	70,92	1,9	19,99	4,06	0,35	16,4	0,15	0,05	Bulunamadı
11	Merkez11	3,53	10,9	71,20	0	25,78	3,83	0,47	22,2	0,25	0,04	Bulunamadı
12	Seben1	5,22	17,9	79,17	0,5	26,74	3,74	0,22	17,4	0,36	0,02	Bulunamadı
13	Seben2	20,99	17,9	68,09	3,1	28,74	4,21	0,66	16,4	0,32	0,08	Bulunamadı
14	Seben3	4,17	38,5	72,08	0,9	23,86	3,89	0,31	14,8	0,3	0,05	Bulunamadı
15	Seben4	4,82	29,4	69,06	0,8	26,16	3,94	0,43	15,2	0,58	0,01	Bulunamadı
16	Seben5	7,13	23	70,75	3	23,8	3,88	0,31	15,2	0,55	0,05	Bulunamadı
17	Seben6	3,21	17,9	69,07	0,4	24,83	3,81	0,27	15,4	0,12	0,02	Bulunamadı
18	Seben7	6,78	29,4	70,43	0,5	24,75	3,91	0,37	16,6	0,38	0,05	Bulunamadı
19	Seben8	25,68	8,3	72,54	1,8	20,87	3,63	0,16	17,6	0,19	0,02	Bulunamadı
20	Seben9	2,41	23	71,26	0,9	20,37	3,76	0,18	14,8	0,1	0,02	Bulunamadı
21	Mudurnu1	9,53	17,9	74,12	0,45	28,96	3,89	0,34	15,4	0,32	0,02	Bulunamadı
22	Mudurnu2	1,41	17,9	72,33	1,7	27,23	3,88	0,21	15,6	0,15	0,03	Bulunamadı
23	Mudurnu3	13,07	17,9	73,14	0,88	32,89	3,7	0,38	17,8	0,1	0,03	Bulunamadı
24	Mudurnu4	9,50	8,3	79,29	4,8	24,05	4,21	0,38	17,2	0,17	0,07	Bulunamadı
25	Mudurnu5	3,32	17,9	72,10	0	28,72	4,02	0,75	19,8	0,27	0,09	Bulunamadı
26	Gerede1	7,80	17,9	70,60	2,3	15,42	4,02	0,28	15,6	0,46	0,02	Bulunamadı
27	Gerede2	3,69	17,9	69,22	4,7	24,86	3,6	0,2	16,8	0,37	0,02	Bulunamadı

Çizelge 4.1. Bal örneklerinin fizikokimyasal analiz sonuçları (devamı).

	Yerleşim	HMF mg/kg	Diastaz Sayısı	İnvert Şeker %	Sakarov %	Serbest Asitlik meq/kg	pH	Elektriksel İletkenlik mS/cm	Nem %	Kül %	Suda Çözünmeyen Madde %	Ticari Glukoz
28	Gerede3	6,80	29,4	70,08	1,3	21,99	3,82	0,3	16,8	0,12	0,02	Bulunamadı
29	Gerede4	16,39	10,9	74,36	0,4	17,19	3,79	0,21	17,4	0,23	0,04	Bulunamadı
30	Gerede5	3,72	13,9	70,40	3,1	21,47	3,81	0,22	16,4	0,26	0,08	Bulunamadı
31	Göynük1	3,44	38,5	71,72	3,2	22,95	3,67	0,23	15,6	0,6	0,02	Bulunamadı
32	Göynük2	25,39	13,9	73,29	4,1	29,39	3,92	0,28	15,2	0,23	0,03	Bulunamadı
33	Göynük3	1,40	13,9	68,50	1,9	26,39	3,59	0,53	17,8	0,26	0,03	Bulunamadı
34	Göynük4	7,94	13,9	71,90	1,4	25,97	3,76	0,4	19,6	0,12	0,02	Bulunamadı
35	Göynük5	2,57	13,9	74,92	0,9	23,43	4,22	0,76	18,8	0,37	0,02	Bulunamadı
36	Göynük6	6,02	17,9	67,43	1,6	28,3	4,74	0,8	16,6	0,11	0,04	Bulunamadı
37	Kıbrısçık1	4,1	17,9	72,76	1,3	18,86	4,21	0,31	15,2	0,22	0,03	Bulunamadı
38	Kıbrısçık2	50,39	6,5	71,05	1,2	25,75	3,74	0,38	17,6	0,32	0,04	Bulunamadı
39	Kıbrısçık3	36,09	13,9	69,07	0,44	30,73	3,83	0,72	19,4	0,3	0,01	Bulunamadı
40	Kıbrısçık4	14,15	17,9	68,28	2,7	22,91	3,83	0,46	18,8	0,28	0,03	Bulunamadı
Ortalama		12,13	18,03	71,19	1,95	24,87	3,89	0,39	17,11	0,27	0,032	
Minimum		1,40	6,50	67,32	0	15,42	3,59	0,16	14,8	0,10	0,01	
Maksimum		50,39	38,50	79,29	7,10	32,89	4,74	0,80	22,2	0,60	0,09	
Standart Sapma		12,20	8,16	2,71	1,56	4,06	0,21	0,18	1,70	0,13	0,02	
Standart Hata		1,93	1,29	0,43	0,25	0,64	0,03	0,03	0,27	0,02	0,003	

Ek1’de belirtilen varyans analiz (Anova) sonuçlarına göre 6 farklı bölgede $P > 0,05$ seviyesinde fizikokimyasal analiz sonuçlarında serbest asitlik hariç istatistiksel açıdan bir fark bulunamamıştır.

Bal numuneleri serbest asitlik değerleri açısından incelendiğinde $P < 0,05$ (anlamlılık: 0,036) seviyesinde bölgeler arasında istatistiksel açıdan fark olduğu tespit edilmiştir. Serbest asitlik analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde Ek2’de belirtilen gruplar arası Tukey testi kullanılmıştır. Serbest asitlikte Mudurnu’dan temin edilen bal numunelerinin ortalaması 28,37 meq/kg ve Gerede ortalaması 20,18 meq/kg olmak üzere bu değerler istatistiksel açıdan birbirlerinden farklı bulunmuştur.

4.2. Tartışma

Bolu yöresine ait ballarda elde edilen analiz sonuçları, Türkiye’de ve çeşitli ülkelerde bal konusunda yapılan bazı bilimsel çalışmalar ile çoğunlukla paralellik göstermektedir. Farklı olan bazı değerler, bilimsel çalışmalardan yapılan alıntılar sonunda tartışılmıştır. Bu araştırmalardan bazılarına aşağıda kısaca değinilmiştir.

Portekiz balları üzerine yapılan bir araştırmada 50 bal numunesinde, nem % 13,6 ve %19,2 aralığında, serbest asitlik 12,0 ve 38,7 meq/kg aralığında, kül %0,10 ve %0,50 aralığında, suda çözünmeyen madde %0,01 ve %0,16 aralığında, HMF 1,70 ve 145,5 mg/kg aralığında, sakaroz bazı örneklerde tespit edilememiş ve en çok 80,60 g/kg olarak tespit edilmiştir (Mendes ve ark., 1998). Bolu yöresine göre 145,5 mg/kg HMF değeri oldukça (en çok 50,39 mg/kg) yüksek bulunmuştur.

Doğu Karadeniz Bölgesi’nde üretilen ballar üzerine yapılan bir araştırmada 30 bal numunesinde, nem %16,4 ve %20,8 aralığında, kül %0,29 ve %0,69 aralığında, HMF 6 örnekte tespit edilememiş ve en çok 11 mg/kg olarak tespit edilmiş, sakaroz 9 örnekte tespit edilememiş ve en çok %7,09 olarak tespit edilmiş, invert şeker %57,47 ve %73,53 aralığında, pH 4,05 ve 5,48 aralığında tespit edilmiştir. Tüm örneklerde ticari glukoz bulunamamıştır (Güler, 2005). HMF içeriği Bolu Yöresine göre düşük seviyelerde bulunmaktadır.

Sıcaklığın bal kalitesine etkisi üzerine yapılan bir araştırmada, süre ve sıcaklık artışı ile HMF miktarı, salgı ve çiçek ballarında artış göstermiştir. Salgı ballarında ortalama değerler olarak pH 4,21; toplam asitlik 43,21 meq/kg, potasyum 1999,60 mg/kg; sodyum 39,32 mg/kg; çiçek ballarında ise ortalama değerler olarak pH 3,37; toplam asitlik 28,75 meq/kg, potasyum 300,30 mg/kg, sodyum 27,41 mg/kg

olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere göre salgi ve çiçek ballarında ayırt edici özellik olarak pH ve potasyum içerikleri önemli bulunmuştur (Turhan ve ark., 2008).

Pakistan’da çeşitli ballar üzerine yapılan bir araştırmada, pH değerleri 3,33 ve 6,30 aralığında, toplam asitlik 6,73 ve 22,93 meq/kg aralığında, nem %17,14 ve %17,97 aralığında, sakaroz %1,11 ve %12,13 aralığında, diastaz değeri 8,54 ve 13,04 aralığında, HMF 16,39 ve 42,89 mg/kg aralığında, kül %0,04 ve %0,77 aralığında tespit edilmiştir (Kamal ve ark., 2002). %12,13 sakaroz içeriği Bolu yöresinde tespit edilen bir örneğin yaklaşık (% 7,1) iki katıdır.

Türkiye’nin çeşitli bölgelerinden 1993 yılında toplanan 25 bal örneklerine ait, asitlik değeri 11,75 ve 44,43 meq/kg aralığında, brix değeri %79,1 ve %84,3 aralığında, nem %13,6 ve %20,7 aralığında, sakaroz %1,05 ve %12,9 aralığında, HMF 1,54 ve 168,48 mg/kg aralığında, potasyum 2,76 ve 117,63 mg/100g aralığında, sodyum 0,77 ve 17,66 mg/100g aralığında, prolin 1,55 ve 109,68 mg/100g aralığında, toplam polen spektrumu değeri 400 ve 3.000.000 aralığında tespit edilmiştir. Bu değerler dikkate alındığında saf ve hileli balların ayırt edilmesinde prolin, potasyum/sodyum oranı, toplam polen spektrum değerleri ayırt edici özellikler olarak belirlenmiştir (Başoğlu ve ark., 1996). Bu çalışmaya göre HMF, asitlik ve sakaroz sonuçları Bolu yöresinden daha yüksek seviyelerdedir.

Amerika kıtasında bulunan Pomeranya bölgesine ait bal örneklerinde yapılan bir araştırmada çiçek ballarında ortalama değerler olarak, nem %17,7; sakaroz %1,23; diastaz sayısı 8,3, HMF 0,58 mg/100g, suda çözünmeyen madde %0,66, asitlik 1,75 ml 1 M NaOH/100g, indirgen şekerler %73,4 olarak tespit edilmiştir. Salgi ballarında ortalama değerler olarak; nem %18,1; sakaroz %3,1; diastaz sayısı 17,9; HMF 0,71 mg/100g, suda çözünmeyen madde %0,72; asitlik 3,9 ml 1 M NaOH/100g, indirgen şekerler %71 olarak tespit edilmiştir (Przybylowski ve ark.,

2001). Çiçek ballarındaki sakaroz ve HMF içeriği Bolu yöresi ballarından daha düşük seviyelerdedir.

Hatay yöresine ait 50 bal örneğinde yapılan bir araştırmada ortalama değerler olarak, nem %16,03; sakaroz %2,37; diastaz sayısı 9,58; HMF 13,52 mg/kg, pH 3,88; asitlik 34,15 meq/kg; kül %0,32; protein %0,68 olarak tespit edilmiştir (Şahinler ve ark., 2001). Bolu yöresi balları ile karşılaştırıldığında diastaz sayısı (18,03) daha düşük, diğer analiz sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

Doğal ballar, sakaroz şurubuyla beslenmiş arılarca üretilmiş ballar ve ısıtılmış işlem yanında asit yardımıyla invert hale dönüştürülmüş sakaroz şurubu içeren ballar kullanılarak yapılan bir araştırmada; doğal ballarda ortalama değerler; nem %15,36; pH 3,94; serbest asitlik 22,8 meq/kg, kül %0,177; HMF 1,75 mg/kg, diastaz aktivitesi 10,9 Gothe birimi, protein 1765 µg/g olarak tespit edilmiş ve bu ballar sakaroz ihtiva etmemektedir. Sakaroz şurubu içeren ballarda ortalama değerler; nem %17,11; pH 4,04; serbest asitlik 20,6 meq/kg, kül %0,216; HMF 1,347 mg/kg, diastaz aktivitesi 8,3 Gothe birimi, protein 1014 µg/g, sakaroz %7,9 olarak tespit edilmiştir. İnversiyona uğratılmış sakaroz şurubu içeren ballarda ise ortalama değerler; nem %15,5; pH 4,06; serbest asitlik 14,02 meq/kg, kül %0,498; HMF 28,22 mg/kg, diastaz aktivitesi 5,0 Gothe birimi, protein 964 µg/g, sakaroz %4,75 olarak tespit edilmiştir (Özcan ve ark., 2006). Bu araştırma sonuçları, Bolu yöresi ballarıyla karşılaştırıldığında; 35 adet Bolu bal örneğinin daha olumlu analiz sonuçları verdiği, Merkez 7 örneğinin sakarozu yüksek (%7,1) ve diastaz sayısı düşük (6,5); Merkez 8 örneğinin diastaz sayısı düşük (6,5), Merkez 9 örneğinin HMF içeriği yüksek (41,36 mg/kg), Kıbrısık 2 örneğinin HMF içeriği yüksek (50,39 mg/kg), diastaz sayısı düşük (6,5) olması, dışardan muhtemel ısıtılmış işlem ve şeker ilavesinin yapıldığını göstermektedir.

Ballarda diastaz aktivitesinin sıcaklıkla değişimi üzerine yapılan bir çalışmada, bal örneklerine uygulanan 5 ayrı sıcaklık derecesinde diastaz aktivitesi sıcaklık artışıyla azalmıştır. Ayrıca bu iek ballarına ait nem %19,3 ve %20,3 aralığında, kül %0,05 ve %0,4 aralığında, früktoz %32,5 ve %41,6 aralığında, glukoz %23,1 ve %33,5 aralığında, HMF 5,8 ve 20,6 mg/kg aralığında, asitlik 15,2 ve 29,8 meq/kg aralığında, diastaz aktivitesi 11,2 ve 25.8 Schade birimi aralığında tespit edilmiştir (Tosi ve ark., 2008).

Ballar üzerine yapılan diğer bir araştırmada; kır çiçeği ballarında; elektriksel iletkenlik 0,25 ve 1,10 mS/cm aralığında, pH 3,70 ve 4,38 aralığında, diastaz aktivitesi 13,7 ve 20,0 Schade birimi aralığında, serbest asitlik 22,9 ve 38,3 meq/kg aralığında, nem %15,8 ve %18,0 aralığında, kül %0,061 ve %0,55 aralığında, HMF 13,7 ve 85,5 mg/kg aralığında tespit edilmiştir. Narenciye ballarında elektriksel iletkenlik 0,22 ve 0,35 mS/cm aralığında, pH 3,43 ve 3,49 aralığında, diastaz aktivitesi 7,8 ve 12,0 Schade birimi aralığında, serbest asitlik 26,0 ve 29,8 meq/kg aralığında, nem %16,6 ve %19,5 aralığında, kül %0,046 ve %0,12 aralığında, HMF 8,1 ve 45,2 mg/kg aralığında tespit edilmiştir (Zappala ve ark., 2005). Bu araştırmada HMF değerleri Bolu yöresine göre yüksek seviyelerdedir.

Litvanya bölgesine ait 26 bal örneğinde yapılan bir araştırmada; elektriksel iletkenlik bir örnekten tespit edilememiş ve en çok 0,89 mS/cm olarak ölçülmüştür. Sakaroz 0,7 ve 2,5 mg/g aralığında, fruktoz 329,2 ve 400,0 mg/g, glukoz 346,0 ve 426,3 mg/g aralığında tespit edilmiştir (Kaskoniene ve ark., 2010).

Fas'a ait 10 bal örneğinde yapılan bir araştırmada; elektriksel iletkenlik 0,215 ve 0,780 mS/cm aralığında, nem %17,8 ve %21,80 aralığında, kül %0,17 ve %0,56 aralığında, serbest asitlik 20 ve 34 meq/kg aralığında, pH 3,8 ve 4,5 aralığında tespit edilmiştir (Malıka ve ark., 2005).

İtalya'ya ait 13 bal örneğinde yapılan bir araştırmada; elektriksel iletkenlik 0,19 ve 0,81 mS/cm aralığında, nem %17,4 ve %27,7 aralığında, pH 3,21 ve 3,92 aralığında, serbest asitlik 26,1 ve 87,6 meq/kg aralığında, HMF 881 ve 4776 mg/kg aralığında tespit edilmiştir (Spano ve ark., 2008). Bu araştırmada Bolu yöresiyle (en yüksek değerler 41,36 ve 50,39 mg/kg) kıyaslandığında HMF içeriği çok yüksek seviyelerdedir.

Romanya'ya ait 10 akasya balı örneğinde yapılan bir araştırmada; elektriksel iletkenlik 0,136 ve 0,212 mS/cm aralığında, nem %17,2 ve %19,0 aralığında, sakaroz %0,06 ve %4,83 aralığında, fruktoz %41,12 ve %44,52 aralığında, glukoz %26,0 ve %31,41 aralığında, (fruktoz+glukoz) %67,45 ve %74,46 aralığında, serbest asitlik 1,84 ve 10,87 meq/kg aralığında ve pH 3,86 ve 4,15 aralığında tespit edilmiştir (Marghitas ve ark., 2010). Bu çalışmada bulunan serbest asitlik ve elektriksel iletkenlik değerleri Bolu yöresi ballarına göre daha düşük seviyelerdedir.

Ankara'da tüketime sunulan 70 süzme bal örneğinde yapılan bir araştırmada; çiçek ballarının %80'ninin ve çam ballarının %31,4' ünün Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne uygun olmadığı belirlenmiştir. Bu ballara ait ortalama değerler olarak, nem %16,3; sakaroz %5,28; diastaz sayısı 11,58; HMF 74,51 mg/kg, kül %0,37; asitlik 24,47 meq/kg ve invert şeker %70,48 olarak tespit edilmiştir (Ünal ve Küplülü, 2006). Bu araştırmada farklı olarak HMF miktarları Bolu yöresinden yüksek, diastaz sayıları düşük seviyelerdedir.

Kars ilimizde tüketime sunulan 20 süzme bal örneğinde yapılan bir araştırmada; mevzuata uygun olmadığı anlaşılan; 13 örnekte düşük diastaz sayısı, 10 örnekte ticari glukoz ve bir örnekte yüksek HMF değeri belirlenmiştir. Bu ballara ait nem içeriği %13,2 ve %19,2 aralığında, sakaroz %0,95 ve %8,05 aralığında, invert şeker %51 ve %85 aralığında, HMF 2,5 ve 205 mg/kg aralığında, asitlik 6 ve 24

meq/kg aralığında, diastaz sayısı 0 ve 13,9 aralığında tespit edilmiştir (Aydın ve ark., 2008).

Marmara Bölgesi'ne ait 40 ve Doğu Anadolu Bölgesi'ne ait 30 bal örneği üzerinde yapılan bir araştırmada; Marmara Bölgesi balları için ortalama değerler, nem %15,3; sakaroz %3,81; diastaz sayısı 9,89; HMF 31,8 mg/kg, kül %0,29; toplam asitlik 23,9 meq/kg, invert şeker %72,2 ve tüm örneklerde ticari glukoz tespit edilememiştir. Doğu Anadolu Bölgesi balları için ortalama değerler, nem %16,9; sakaroz %3,8; diastaz sayısı 9,7; HMF 30,5 mg/kg, kül %0,28; toplam asitlik 24,4 meq/kg, invert şeker %71,6 ve tüm örneklerde ticari glukoz tespit edilememiştir (Kahraman ve ark., 2010). Bulunan değerler ele alındığında sakaroz ve HMF değerlerinin Bolu yöresinden yüksek ve diastaz sayısının düşük olduğu, diğer analiz sonuçlarının paralellik gösterdiği anlaşılmaktadır.

Bolu yöresi bal örneklerinin istatistiksel analiz sonuçları göz önüne alındığında; 40 örnek içerisinde sadece serbest asitlik açısından $P < 0,05$ (anlamlılık: 0,036) bölgeler arasında fark tespit edilmiştir. Mudurnu (28,37 meq/kg) ve Gerede örnekleri ortalaması (20,18 meq/kg) karşılaştırıldığında; istatistiksel açıdan elde edilen değerlerin farkları anlamlı bulunmuştur.

5. VARGILAR

Bolu yöresine ait 40 bal örneğinde yapılan 440 fizikokimyasal analiz sonucunda 433 (%98,41) uygun ve 7 (%1,59) uygun olmayan analiz sonucuna ulaşılmıştır. Uygun olmayan analiz sonuçları; HMF, diastaz sayısı, nem ve sakaroz değerleri olarak sıralanmaktadır. Değerlendirme başta TGKBT ve TS 3036 Bal Standardı, Codex Alimentarius ve Avrupa Birliği Komisyonu direktiflerinde belirtilen kriterlere göre yapılmıştır.

İki örnekteki yüksek HMF (41.36 ve 50,39 mg/kg) değeri ve üç örneğe ait düşük diastaz sayısı (6,5) muhtemel olarak ballarda depolama ve ısıt işlemlerin yüksek olmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Bu yüzden balın işlenmesinde yüksek sıcaklıklardan kaçınılmalıdır. Eritme gereken durumlarda ballar, teneke veya varillerde uygun sıcaklıktaki su banyosunda erimeye bırakılmalıdır.

Bir örnekte yüksek nem içeriği (%22,2) tespit edilmiştir. Yüksek nem değeri; balın mayalar tarafından fermentasyona uğraması olarak sağlarken, iyi olgunlaşmaması ve erken hasat edilmesinin bir göstergesidir. Nem oranı %20'nin üstünde olan ballarda fermentasyon riski yüksektir. Böyle balların 10°C'nin altında depolanması veya depolama öncesi pastörize edilmeleri gerekmektedir.

Sakaroz değerinin bir örnekte yüksek olması (%7,1) ise bala dışarıdan şeker ilavesinin ya da arıların şekerler ile beslenmesinin bir sonucu olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Genel olarak Bolu yöresinde üretilen balların bu çalışmada ortaya konan fizikokimyasal özellikleri, mevzuatlarda belirtilen kriterleri sağlamaktadır. Ancak mevzuata uymayan 5 adet örneğin varlığı; üretici ve tüketicilerin bilinçlendirilmesi, tarladan sofraya (farm to fork) gıda güvenliğinin sağlanması ve denetimlerin yeteri sıklıkla yapılması gerekliliğini kaçınılmaz kılmaktadır.

Bolu yöresinde alanında bir ilk olan bu çalışmaya katkı olarak örnek sayısının artırılarak daha kapsamlı tarama çalışmalarının yapılması ve elde edilen sonuçların irdelenmesinin yararlı olacağı düşünmektedir.

KAYNAKLAR

Akyüz, N., Bakırcı, İ., Ayar, A., 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.

Anklam, A. 1998. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 63: 549-562.

Anonim, 2001. TS 2131 ISO 928, Baharat ve Çeşni Veren Bitkiler Toplam Kül Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Anonim, 2002. Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinin Genel Etiketleme ve Beslenme Yönünden Etiketleme Kuralları Tebliği. Tebliğ No: 2002/58, Ankara.

Anonim, 2002a. Hayvansal Kökenli Gıdalarda Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği. Tebliğ No: 2002/30, Ankara.

Anonim, 2002b. TS 3036, Bal Standardı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Anonim, 2005. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği. Tebliğ No: 2005/49, Ankara.

Anonim, 2006. Türk Gıda Kodeksi Şeker Tebliği. Tebliğ No: 2006/40, Ankara.

Anonim, 2008. TS 13365, Bal Su Muhtevası Tayini, Refraktometrik Metod, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Anonim, 2008a. TS 13360, Bal Serbest Asit Muhtevası Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Anonim, 2008b. TS 13366, Bal Elektrik İletkenliği Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Anonim, 2010. TS 3036, Bal Standardı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Anonim, 2010a. Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu. Kanun No: 5996, Ankara.

Anonim, 2011. http://www.tarim.gov.tr/Files/BirimFaliyetleri/HGM_eylul_2011.pdf (Erişim tarihi: 28 Eylül 2011).

Anonim, 2011a. [http://www.tarim.gov.tr/Flora Haritası, 14 bolu. html](http://www.tarim.gov.tr/Flora_Haritasi_14_bolu.html) (Erişim tarihi: 21 Ekim 2011).

Anonymous, 2001. Codex Stand 12-1981, Rev. 1 1987, Rev. 2 2001. Revised Codex Standard For Honey. Codex Alimentarius Commission, Rome.

Anonymous, 2002. Council Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 relating to honey. *Official Journal of the European Communities*, L 10/47-52.

Aydın, B. D., Sezer, Ç., Oral, N. B. 2008. Kars' ta Satışa Sunulan Süzme Balların Kalite Niteliklerinin Araştırılması. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 14 (1): 89-94.

Bakan, A. 2009. Balın Gizemi. *Bilim ve Teknik-Yıldız Takımı*, Sayı 10, s: 8-11.

Başoğlu, F. N., Sorkun, K., Löker, M., Doğan, C., Wetherilt, H. 1996. Saf ve Sahte Balların Ayırt Edilmesinde Fiziksel, Kimyasal ve Palinolojik Kriterlerin Saptanması. *Gıda*, 21 (2): 67-73.

Bogdanov, S. 2002. Harmonised of The Methods International Honey Commission, 1-62.

Bogdanov, S., Ruoff, K., Oddo, L. P. 2004. Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys. *Apidologie*, 35: 4-17.

Burdurlu, H. S., Karadeniz, F. 2002. Gıdalarda Maillard Reaksiyonu. *Gıda*, 27 (2): 77-83.

Çeliker, S. A. 2002. Arıcılık. *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü-Bakış*, Sayı: 1 Nüsha: 9, s: 1-4.

Çelimli, N. 2010. Veteriner Hekimlikte Yara Tedavisinde Bal Kullanımı. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 11 (3): 85-91.

Çetin, N. G., Marçıl, E., Kıldıran, M., Öğüt, S. 2009. Deli Bal İle Hepatotoksisite. *Türkiye Acil Tıp Dergisi*, 9 (2): 84-86.

Demirezen, D., Aksoy, A. 2005. Plazma Optik Emisyon Spektrofotometresi (ICP-OES) Kullanılarak Bal Örneklerinde Ağır Metal Tayini. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18 (4): 569-575.

Güler, Z. 2005. Doğu Karadeniz Bölgesinde Üretilen Balların Kimyasal ve Duyusal Nitelikleri. *Gıda*, 30 (6): 379-384.

Gündüz, A., Tatlı, Ö., Türedi, S. 2008. Geçmişten Günümüze Deli Bal Zehirlenmesi. *Türkiye Acil Tıp Dergisi*, 8 (1): 46-49.

Gündüz, A., Türedi, S. 2009. Nerelerde Üretilen Ballar Deli Çıkabilir? *Türkiye Acil Tıp Dergisi*, 9 (2): 96-98.

Hışıl, Y., Börekçioğlu, N. 1986. Balın Bileşimi ve Balda Yapılan Hileler. *Gıda*, 11 (2): 79-82.

Hodge, J.E. 1953. Chemistry of Browning Reactions in Model Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1: 928-943.

Kahraman, T., Büyükünâl, S. K., Vural, A., Altunatmaz, S. 2010. Physico-chemical properties in honey from different regions of Turkey. *Food Chemistry*, 123: 41-44.

Kamal, A., Raza, S., Rashid, N., Hameed, T., Gilani, M., Qureshi, M. A., Brewey, K. N. M. 2002. Comparative Study of Honey Collected from Different Flora of Pakistan. *Online Journal of Biological Sciences*, 2 (9): 626-627.

Karkacier, M., Gürel, F., Özdemir, F. 2000. Farklı Balların HPLC Yöntemi ile Belirlenen Şeker İçerikleri Kullanılarak Tanımlanması. *Gıda*, 25 (1): 69-73.

Kaskoniene, V., Venskutonis, P. R., Ceksteryte, V. 2010. Carbohydrate composition and electrical conductivity of different origin honeys from Lithuania. *Food Science and Technology*, 43: 801-807.

Kunduracı, B. S. 2011. Balda Taklit ve Tağışış Tespiti (EA-IRMS Sistemiyle): C13 ve % C4 Analizi. http://42kontrollab.kkgm.gov.tr/index_dosyalar/Page832.htm (Erişim tarihi: 16 Kasım 2011).

Malika, N., Mohamed, F., Chakib, E. A. 2005. Microbiological and physico-chemical properties of Moroccan honey. *International Journal of Agriculture & Biology*, Vol. 7, No. 5: 773-776.

Marghitas, L. A., Dezmirean, D.S., Pocol, C. B., Ilea, M., Bobis, O., Gergen, I. 2010. The Development of a Biochemical Profile of Acacia Honey by Identifying Biochemical Determinants of its Quality. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj*, 38 (2): 84-90.

Mendes, E., Proença, E. B., Ferreira, I. M. P. L.V. O., Ferreira, M. A. 1998. Quality evaluation of Portuguese honey. *Carbohydrate Polymers*, 37: 219-223.

Oddo, L. P., Piro, R. 2004. Main European unifloral honeys. *Apidologie*, 35: 38-81.

Öder, E. 1981. Bal İçerisindeki Maddeler ve Bunların Balın Özelliklerine Etkileri. *Gıda*, 6 (5): 31-38.

Özcan, M., Arslan, D., Ceylan, D. A. 2006. Effect of inverted saccharose on some properties of honey. *Food Chemistry*, 99: 24-29.

Öztürk, A.İ., 2001. Arıcılık, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Teşkilatlanma ve Destekleme Genel Müdürlüğü, Ankara.

Parlakay, O., Yılmaz, H., Yaşar, B., Seçer, A., Bahadır, B. 2008. Türkiye’de Arıcılık Faaliyetinin Mevcut Durumu ve Trend Analizi Yöntemiyle Geleceğe Yönelik Beklentiler. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, Cilt 22, Sayı 2, s: 17-24.

Przybylowski, P., Wilczynska, A. 2001. Honey as an enviromental marker. *Food Chemistry*, 74: 289-291.

Saldamlı, İ. 1998. Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, s: 324-435.

Sarıöz, P. 2010. Dünden Bugüne Türkiye’de Arıcılık, s: 10-191.

- Silici, S. 2005. Balda Duyusal Analiz. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 20: 39-42.
- Silici, S. 2009. Bal Arısı Biyolojisi ve Yetiştiriciliği. Eflatun Yayınevi, 1. Basım, Ankara, s: 144-150.
- Spano, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M. I., Piu, P.C., Scanu, R., Tapparo, A., Sanna, G. 2006. An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey the case of strawberry tree honey. *Talanta*, 68: 1390-1395.
- Spano, N., Ciulu, M., Floris I., Panzanelli, A., Pilo, M. I., Piu, P. C., Scanu, R., Sanna, G. 2008. Chemical characterization of a traditional honey-based Sardinian product. *Food Chemistry*, 108: 81-85.
- Sunay, A. E. 2006. Balda Antibiyotik Kalıntısı Sorunu. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, s: 143-148.
- Şahinler, N., Şahinler, S., Gül, A. 2001. Hatay Yöresi Ballarının Bileşimi ve Biyokimyasal Analizi. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6 (1-2): 93-108.
- Tosi, E., Martinet, R., Ortega, M., Lucero, H., Re, E. 2008. Honey diastase activity modified by heating. *Food Chemistry*, 106: 883-887.
- Turhan, İ., Tetik, N., Karhan, M., Gürel, F., Tavukçuoğlu, H. R. 2008. Quality of honeys influenced by thermal treatment. *Food Science and Tecnology*, 41: 1396-1399.
- Usal, G. 2007. Bal. *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü Bakış*, Sayı: 9, Nüsha: 15 s: 1-4.
- Uylaşer, V., Başoğlu, F. 2001. Gıda Analizlerine Giriş Uygulama Kılavuzu. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Uygulama Kılavuzu No: 9, s: 103-105.
- Ünal, C. ve Küplülü, Ö. 2006. Chemical quality of strained honey consumed in Ankara. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 53: 1-4.
- Yeygel, Y. ve Kara, N. 2007. Bal ve Bal Analizleri. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Yayın Dairesi Başkanlığı, Ankara. Gıda Serisi 10, s: 9-63.

- Yılmaz, H., Küfrevioğlu, Ö. İ. 2003. Bal Proteinleri. *Gıda*, 28 (2): 155-157.
- Wang, H. Y., Qian, H., Yao, W. R. 2011. Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, 128: 573-584.
- White, J. W., Kushnir, I., Subers, M. H. 1964. Effect of storage and processing temperatures on honey quality. *Food Technology*, 18 (4): 153-156.
- White, J. W. 1992. Internal Standard Stable Carbon Isotope Ratio Method for Determination of C-4 Plant Sugars in Honey: Collaborative Study, and Evaluation of Improved Protein Preparation Procedure. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 75 (3): 543-548.
- White, J. W. 1992a. Quality evaluation of honey: role of HMF and diastase assays. *American Bee Journal*, 132: 737-743.
- White, J. W. 1994. The role of HMF and diastase assays in honey quality evaluation. *Bee World*, 75 (3): 104-117.
- Zappala, M., Fallico, B., Arena, E., Verzera, A. 2005. Methods for the determination of HMF in honey. *Food Control*, 16: 273-277.

EKLER:**Ek 1.** Varyans analiz sonuçları.

ANOVA		<i>Sum of Squares</i>	<i>df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F</i>	<i>Significant</i>
HMF	Between Groups	1389,418	5	277,884	2,138	0,085
	Within Groups	4419,729	34	129,992		
	Total	5809,147	39			
Diastaz Sayısı	Between Groups	330,858	5	66,172	0,993	0,437
	Within Groups	2265,526	34	66,633		
	Total	2596,384	39			
İnver Şeker	Between Groups	62,677	5	12,535	1,901	0,120
	Within Groups	224,154	34	6,593		
	Total	286,830	39			
Sakaroz	Between Groups	10,365	5	2,073	0,837	0,533
	Within Groups	84,214	34	2,477		
	Total	94,579	39			
Serbest Asitlik	Between Groups	182,983	5	36,597	2,709	<u>0,036*</u>
	Within Groups	459,348	34	13,510		
	Total	642,332	39			

* P< 0,05 seviyesinde önemli.

Ek 1. Varyans analiz sonuçları (devamı).

ANOVA	<i>Sum of Squares</i>	<i>df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F</i>	<i>Significant</i>
pH					
Between Groups	0,104	5	0,021	0,440	0,817
Within Groups	1,611	34	0,047		
Total	1,715	39			
Elektriksel İletkenlik					
Between Groups	0,251	5	0,050	1,691	0,163
Within Groups	1,008	34	0,030		
Total	1,259	39			
Nem					
Between Groups	24,093	5	4,819	1,837	0,132
Within Groups	89,164	34	2,622		
Total	113,258	39			
Kül					
Between Groups	0,068	5	0,014	0,765	0,582
Within Groups	0,603	34	0,018		
Total	0,671	39			
Suda Çözünmeyen Madde					
Between Groups	0,002	5	0,00	1,147	0,355
Within Groups	0,013	34	0,00		
Total	0,015	39			

Ek 1. Varyans analiz sonuçları (devamı).

	<i>N</i>	<i>Mean</i>	<i>Standart Deviation</i>	<i>Standart Error</i>	<i>% 95 Confidence Interval for Mean</i>		<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>
					Lower Bound	Upper Bound		
HMF								
Merkez	11	16,1887	13,93254	4,20082	6,8287	25,5487	3,49	41,36
Seben	9	8,9364	8,38406	2,79469	2,4919	15,3810	2,41	25,68
Mudurnu	5	7,3662	4,83633	2,16287	1,3611	13,3713	1,41	13,07
Gerede	5	7,6740	5,20376	2,32719	1,2127	14,1353	3,69	16,39
Göynük	6	7,7947	8,94101	3,65015	-1,5883	17,1777	1,40	25,39
Kıbrısçık	4	26,1915	20,93362	10,46681	-7,1186	59,5016	4,14	50,39
Total	40	12,1310	12,20461	1,92972	8,2278	16,0342	1,40	50,39
Diastaz Sayısı								
Merkez	11	16,1636	8,98402	2,70878	10,1281	22,1992	6,50	38,50
Seben	9	22,8111	8,77474	2,92491	16,0662	29,5560	8,30	38,50
Mudurnu	5	15,9800	4,29325	1,92000	10,6492	21,3108	8,30	17,90
Gerede	5	18,0000	7,02140	3,14006	9,2818	26,7182	10,90	29,40
Göynük	6	18,6667	9,84717	4,02009	8,3327	29,0006	13,90	38,50
Kıbrısçık	4	14,0500	5,37494	2,68747	5,4973	22,6027	6,50	17,90
Total	40	18,0300	8,15929	1,29010	15,4205	20,6395	6,50	38,50
İnvert Şeker								
Merkez	11	70,0810	1,88487	0,56831	68,8147	71,3473	67,32	73,44
Seben	9	71,3843	3,26585	1,08862	68,8740	73,8947	68,09	79,17
Mudurnu	5	74,1954	2,95505	1,32154	70,5262	77,8646	72,10	79,29
Gerede	5	70,9320	1,98725	0,88873	68,4645	73,3995	69,22	74,36
Göynük	6	71,2953	2,84225	1,16034	68,3126	74,2781	67,43	74,92
Kıbrısçık	4	70,2887	2,01514	1,00757	67,0822	73,4953	68,28	72,76
Total	40	71,1979	2,71194	0,42880	70,3305	72,0652	67,32	79,29
Sakaroz								
Merkez	11	2,5345	1,98774	0,59933	1,1992	3,8699	0,00	7,10
Seben	9	1,3222	1,06275	0,35425	0,5053	2,1391	0,40	3,10
Mudurnu	5	1,5660	1,91345	0,85572	-0,8099	3,9419	0,00	4,80
Gerede	5	2,3600	1,65771	0,74135	0,3017	4,4183	0,40	4,70
Göynük	6	2,1833	1,21559	0,49626	0,9076	3,4590	0,90	4,10
Kıbrısçık	4	1,4125	0,93842	0,46921	-0,0807	2,9057	0,45	2,70
Total	40	1,9540	1,55728	0,24623	1,4569	2,4520	0,00	7,10

Ek 1. Varyans analiz sonuçları (devamı).

	<i>N</i>	<i>Mean</i>	<i>Standart Deviation</i>	<i>Standart Error</i>	<i>% 95 Confidence Interval for Mean</i>		<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>
					<i>Lower Bound</i>	<i>Upper Bound</i>		
Serbest Asitlik								
Merkez	11	25,2318	4,42174	1,33321	22,2613	28,2024	16,38	31,88
Seben	9	24,4544	2,66969	0,88990	22,4023	26,5066	20,37	28,74
Mudurnu	5	28,3700	3,19621	1,42939	24,4014	32,3386	24,05	32,89
Gerede	5	20,1860	3,82231	1,70939	15,4400	24,9320	15,42	24,86
Göynük	6	26,0717	2,56171	1,04581	23,3833	28,7600	22,95	29,39
Kıbrısık	4	24,5625	4,98991	2,49495	16,6224	32,5026	18,86	30,73
Total	40	24,8775	4,05833	0,64168	23,5796	26,1754	15,42	32,89
pH								
Merkez	11	3,9036	0,09993	0,03013	3,8365	3,9708	3,82	4,13
Seben	9	3,8633	0,16294	0,05431	3,7381	3,9886	3,63	4,21
Mudurnu	5	3,9400	0,18908	0,08456	3,7052	4,1748	3,70	4,21
Gerede	5	3,8080	0,14890	0,06659	3,6231	3,9929	3,60	4,02
Göynük	6	3,9833	0,43251	0,17657	3,5294	4,4372	3,59	4,74
Kıbrısık	4	3,9025	0,20934	0,10467	3,5694	4,2356	3,74	4,21
Total	40	3,8990	0,20970	0,03316	3,8319	3,9661	3,59	4,74
Elektriksel İletkenlik								
Merkez	11	0,4045	0,16238	0,04896	0,2955	0,5136	0,19	0,78
Seben	9	0,3233	0,15330	0,05110	0,2055	0,4412	0,16	0,66
Mudurnu	5	0,4120	0,20142	0,09008	0,1619	0,6621	0,21	0,75
Gerede	5	0,2420	0,04494	0,02010	0,1862	0,2978	0,20	0,30
Göynük	6	0,5000	0,24075	0,09829	0,2473	0,7527	0,23	0,80
Kıbrısık	4	0,4675	0,17914	0,08957	0,1824	0,7526	0,31	0,72
Total	40	0,3875	0,17965	0,02841	0,3300	0,4450	0,16	0,80

Ek 1. Varyans analiz sonuçları (devamı).

	<i>N</i>	<i>Mean</i>	<i>Standart Deviation</i>	<i>Standart Error</i>	<i>% 95 Confidence Interval for Mean</i>		<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>
					<i>Lower Bound</i>	<i>Upper Bound</i>		
Nem								
Merkez	11	17,9909	1,97608	0,59581	16,6634	19,3185	15,40	22,20
Seben	9	15,9333	1,09087	0,36362	15,0948	16,7719	14,80	17,60
Mudurnu	5	17,1600	1,79666	0,80349	14,9291	19,3909	15,40	19,80
Gerede	5	16,6000	0,66332	0,29665	15,7764	17,4236	15,60	17,40
Göynük	6	17,2667	1,76484	0,72049	15,4146	19,1188	15,20	19,60
Kıbrısık	4	17,7500	1,85742	0,92871	14,7944	20,7056	15,20	19,40
Total	40	17,1175	1,70413	0,26945	16,5725	17,6625	14,80	22,20
Kül								
Merkez	11	0,2300	0,09839	0,02966	0,1639	0,2961	0,11	0,45
Seben	9	0,3222	0,17006	0,05669	0,1915	0,4529	0,10	0,58
Mudurnu	5	0,2020	0,09039	0,04042	0,0898	0,3142	0,10	0,32
Gerede	5	0,2880	0,13103	0,05860	0,1253	0,4507	0,12	0,46
Göynük	6	0,2817	0,18324	0,07481	0,0894	0,4740	0,11	0,60
Kıbrısık	4	0,2800	0,04320	0,02160	0,2113	0,3487	0,22	0,32
Total	40	0,2673	0,13115	0,02074	0,2253	0,3092	0,10	0,60
Suda Çözünmeyen Madde								
Merkez	11	0,0249	0,01319	0,00398	0,0161	0,0338	0,01	0,05
Seben	9	0,0354	0,02188	0,00729	0,0186	0,0523	0,01	0,08
Mudurnu	5	0,0474	0,03072	0,01374	0,0093	0,0855	0,02	0,09
Gerede	5	0,0344	0,02732	0,01222	0,0005	0,0683	0,02	0,08
Göynük	6	0,0268	0,00574	0,00234	0,0208	0,0329	0,02	0,04
Kıbrısık	4	0,0260	0,01158	0,00579	0,0076	0,0444	0,01	0,04
Total	40	0,0317	0,01966	0,00311	0,0254	0,0380	0,01	0,09

Ek 2. Homogeneity of variances ve Tukey testi sonuçları.

Test of Homogeneity of Variances			
Serbest Asitlik			
Levene Statistic	df1	df2	Significant
0,730	5	34	0,606*

*P>0,05 seviyesinde önemli.

Serbest Asitlik Yerleşim A	Yerleşim B	Mean Difference (A-B)	Standart Error	Significant	% 95 Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
Merkez	Seben	0,77737	1,65207	0,997	-4,2090	5,7637
	Mudurnu	-3,13818	1,98249	0,615	-9,1218	2,8454
	Gerede	5,04582	1,98249	0,140	-0,9378	11,0294
	Göynük	-0,83985	1,86545	0,997	-6,4702	4,7905
	Kıbrısık	0,66932	2,14611	1,000	-5,8081	7,1468
Seben	Merkez	-0,77737	1,65207	0,997	-5,7637	4,2090
	Mudurnu	-3,91556	2,05017	0,414	-10,1035	2,2723
	Gerede	4,26844	2,05017	0,320	-1,9195	10,4563
	Göynük	-1,61722	1,93723	0,959	-7,4642	4,2298
	Kıbrısık	-0,10806	2,20878	1,000	-6,7747	6,5586
Mudurnu	Merkez	3,13818	1,98249	0,615	-2,8454	9,1218
	Seben	3,91556	2,05017	0,414	-2,2723	10,1035
	Gerede	8,18400*	2,32467	0,015	1,1676	15,2004
	Göynük	2,29833	2,22570	0,904	-4,4194	9,0160
	Kıbrısık	3,80750	2,46569	0,639	-3,6345	11,2495

(*) ile belirtilen sonuçlar arasında fark var.

Ek 2. Homogeneity of variances ve Tukey testi sonuçları (devamı).

Serbest YerleşimA	Asitlik Yerleşim B	Mean Difference (A-B)	Standart Error	Significant	% 95 Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
Gerede	Merkez	-5,04582	1,98249	0,140	-11,0294	0,9378
	Seben	-4,26844	2,05017	0,320	-10,4563	1,9195
	Mudurnu	-8,18400*	2,32467	0,015	-15,2004	-1,1676
	Göynük	-5,88567	2,22570	0,114	-12,6034	0,8320
	Kıbrısık	-4,37650	2,46569	0,495	-11,8185	3,0655
Göynük	Merkez	0,83985	1,86545	0,997	-4,7905	6,4702
	Seben	1,61722	1,93723	0,959	-4,2298	7,4642
	Mudurnu	-2,29833	2,22570	0,904	-9,0160	4,4194
	Gerede	5,88567	2,22570	0,114	-0,8320	12,6034
	Kıbrısık	1,50917	2,37261	0,987	-5,6519	8,6703
Kıbrısık	Merkez	-0,66932	2,14611	1,000	-7,1468	5,8081
	Seben	0,10806	2,20878	1,000	-6,5586	6,7747
	Mudurnu	-3,80750	2,46569	0,639	-11,2495	3,6345
	Gerede	4,37650	2,46569	0,495	-3,0655	11,8185
	Göynük	-1,50917	2,37261	0,987	-8,6703	5,6519

(*) ile belirtilen sonuçlar arasında fark var.