

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BALLARIN KALİTESİNİN BELİRLENMESİNDE FİZİKSEL, KİMYASAL VE
BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİN İRDELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevda ÇAVRAR

EKİM 2009

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BALLARIN KALİTESİNİN BELİRLENMESİNDE FİZİKSEL, KİMYASAL VE
BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİN İRDELENMESİ**

Sevda ÇAVRAR

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17.09.2009
Tezin Savunma Tarihi : 21.10.2009**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sevgi KOLAYLI
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Edip KEHA
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Ahmet ÇOLAK**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

Bal insanlığın başlangıcından beri var olan çok kıymetli doğal bir ürün ve şifa kaynağıdır. İnsanoğlu her şeyi kirlettiği, bozduğu gibi balı da bozdu. Kaliteli ve sahte balların ayırt edilmeleri oldukça zor olduğu için istismarı kolay yapılmaktadır. Bu nedenle yüksek lisans tezi olarak planlanan bu çalışmada, Trabzon Tarım İl Müdürlüğü'nde TSE'ye uygun bal analizlerinin yapıldığı bölümde kimyager olarak çalışmamdan dolayı, balın kalitesini ortaya çıkartacak bir çalışma yapmak istedim.

Tez çalışmamda her tür bilgi, destek ve yardımlarından yararlandığım danışman hocam sayın Doç. Dr. Sevgi KOLAYLI'ya ve tezimin yürütülmesinde desteklerini esirgemeyen Müdürüm sayın Dr. Cemalettin BALTACI'ya ve laboratuvar çalışmasında yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. Hüseyin ŞAHİN'e ve Öğr. Gör. Özlem TARHAN'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında ve hayatımın her aşamasında maddi ve manevi desteğini gördüğüm sevgili eşim Erdem CAVRAR ve kızlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Sevda CAVRAR
Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	VIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Bal	2
1.3. Balın Bileşimi.....	3
1.4. Balın Fiziksel Özellikleri	4
1.5. Balın Işığı Döndürmesi (Polarizasyonu)	5
1.6. Ballarda C-13'nun Varlığının Belirlenmesi	7
1.6.1. Bitkilerde CO ₂ 'nin Özümlenmesi	8
1.7. Balın İnsan Sağlığı Açısından Önemi	9
1.8. Türkiye'nin Bal Üretimindeki Durumu.....	10
1.9. Türkiye'de Üretilen Temel Bal Çeşitleri.....	10
1.10. Antioksidanlar Hakkında Bilgi.....	12
1.11. Antioksidan Etkiye Sahip Fenolik Yapılar.....	14
1.12. Antioksidan Aktivite Ölçümünde Kullanılan Metodlar	15
1.12.1. Toplam Fenolik Madde Miktarı	15
1.12.2. FRAP Yöntemi	16
1.12.3. CUPRAC Metodu	16
1.13. Literatür Özeti	17
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	19
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
2.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar	20
2.3. Çalışmada Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	20

2.4.	Bal Örneklerinin Alınması ve Saklanması	21
2.5.	Bal Numunelerinin Hazırlanması	22
2.6.	Analiz Metodları	22
2.6.1.	Nem Analizi	22
2.6.2.	HMF Analizi	23
2.6.3.	HPLC ile Şeker Analizleri.....	25
2.6.4.	Optik Çevirme	26
2.6.5.	Prolin	27
2.6.6.	Renk Analizi	28
2.6.7.	Toplam Fenolik Madde Tayini.....	29
2.6.8.	FRAP (Fe(III) İndirgeme Antioksidan Kapasite) Metodu ile Antioksidan Aktivite Tayini	29
3.	BULGULAR	31
3.1.	Fruktoz Analiz Sonuçları	31
3.2.	Glukoz Analiz Sonuçları	32
3.3.	Sakkaroz Analiz Sonuçları	33
3.4.	Maltoz Analiz Sonuçları.....	34
3.5.	HMF Analiz Sonuçları	35
3.6.	Prolin Analiz Sonuçları	36
3.7.	Polarize ışığı Çevirme Açısı ²⁰ [α] D Sonuçları	37
3.8.	Nem Analiz Sonuçları	38
3.9.	Renk Absorbansı Analiz Sonuçları	38
3.10.	Riboz Analiz Sonuçları	39
3.11.	Arabinoz Analiz Sonuçları	40
3.12.	Polifenol ve FRAP Analiz Sonuçları	40
3.13.	İstatistiki Değerlendirmelerin Sonucu.....	42
3.14.	Bal Türleri Arasındaki Farklılıkların İncelenmesine Ait Bulgular	43
3.15.	Ölçülen Tüm Parametreler Arasında Korelasyonlar	43
3.16.	Isıl İşleme Maruz Bırakılan Balın HMF, Renk ve Polifenol Değerleri ve Aralarındaki Korelasyon	46
4.	TARTIŞMA	47
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
6.	KAYNAKLAR.....	54
7.	EKLER	59
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Türkiye, arıcılık için çok uygun coğrafik yapıya sahip nadir ülkelerden biri olup, Dünyanın ikinci koloni büyüklüğüne sahip ülkesidir. Ancak Türkiye’de üretilen balların kalitesi ile sürekli oynandığı için Dünya ticaretinde yerini alamamıştır. Tağşişi kolay yapılmasına rağmen, tespiti oldukça zor teknikler gerektirmektedir. Elde edilen sonuçlar, ülkemizde üretilen balların doğru bir şekilde sınıflandırılmasında, gıda güvenliği açısından kabul edilebilir, kalitesi ve tanınırlığı için geniş bir veritabanı oluşmasına katkıda bulunacaktır.

Çalışmanın amacı, tağşiş edilmiş ve tağşiş edilmemiş balların çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini karşılaştırarak ayırt edici bir özellik ortaya çıkarmaktır. Ayrıca ballarda oluşan HMF nin antioksidan özellik gösterip göstermediğini tespit etmektir. Yapılan çalışmada balların, renk, optik çevirme, nem, fruktoz, glukoz, maltoz , riboz, arabinoz, prolin, HMF, toplam fenolik madde ve toplam antioksidan kapasiteleri ölçülmüştür.

Sonuç olarak, balın kimyasal analizi floral kaynaklara göre değişim göstermekle birlikte prolin, polarize ışığı döndürme açısı, toplam fenolik madde miktarları kaliteli ballarda anlamlı derecede farklılık göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bal, tağşiş, antioksidan

SUMMARY

Determination of Physical, Chemical and Biological of Pure Honey to Discriminate

Turkey is one of the rare countries which are suitable for apiculture. Also, Turkey is the second country in colony size in the world. However, the quality of honey produced in Turkey with a permanent replacement was not played in the World Trade. Despite of adulteration very easy, it's difficult to determine it and requires of difficult techniques. Obtained results will make contribution to the proper classification of honeys in Turkey, acceptable quality from the point of food safety and recognition of honeys for formation of extensive database.

Therefore, in this study was measured physical and chemical parameters such as, moisture, colour, rotation, fructose, glucose, maltose, ribose, arabinose, prolin, HMF, total polyphenolic substances and total antioxidant capacity to determined any diversity.

As a result, the physical and chemical and analysis of honey is relation to floral sources, but proline content, rotation angle of polarized light, the total amount of phenolic substances significantly differed in quality honey.

Key Words: Honey, adulteration, antioxidant

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF).....	6
Şekil 2. DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil), Troloks [®] (a) ve BHT ve formülleri	14
Şekil 3. Ubikinon'un oksidasyon formülü	14
Şekil 4. Flavanoidlerin genel formülleri ve bir fenolik asit bileşiği vanillin.....	15
Şekil 5. Ferrik-tripirydyltriazine kompleksi ile antioksidan arasındaki reaksiyon	16
Şekil 6. HMF standartına ait pikin grafiği	24
Şekil 7. Fruktoz tayini için kalibrasyon grafiği	31
Şekil 8. Glukoz tayini için kalibrasyon grafiği	32
Şekil 9. Sakkaroz tayini için kalibrasyon grafiği	33
Şekil 10. Maltoz tayini için kalibrasyon grafiği	34
Şekil 11. HMF tayini için kalibrasyon grafiği	35
Şekil 12. Prolin tayini için kalibrasyon grafiği	36
Şekil 13. Riboz tayini için kalibrasyon grafiği	39
Şekil 14. Arabinoz tayini için kalibrasyon grafiği	40
Şekil 15. Toplam polifenol tayini için kalibrasyon grafiği	41

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Fotosentez yoluna göre bitkilerin sınıflandırılması	9
Tablo 2. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve satın alındıkları firmalar	19
Tablo 3. Çalışmada kullanılan alet-cihazlar ve satın alındıkları firmalar	20
Tablo 4. Çalışmada kullanılan çözeltilerin hazırlanışı	21
Tablo 5. Balın 20°C sıcaklıktaki kırılma indisi ile yüzde nem muhtevası arasındaki ilişki	23
Tablo 6. Fruktoz, glukoz, sakkaroz standart çözeltisinden hazırlanan kalibrasyon çözeltileri	25
Tablo 7. Maltoz, riboz, arabinoz standart çözeltisinden hazırlanan kalibrasyon çözeltisi	26
Tablo 8. Standart prolin çözeltilerin 510 nm'deki okunan absorbans ve konsantrasyonları	27
Tablo 9. ABD'de bal gıda kodeksine göre balın rengi	28
Tablo 10. Toplam polifenolik madde tayininde yapılan pipetleme işlemleri	29
Tablo 11. FRAP tayininde yapılan pipetleme işlemleri	30
Tablo 12. Ballarda ortalama % fruktoz değerleri ve standart sapma	32
Tablo 13. Ballarda ortalama % glukoz değerleri ve standart sapma	33
Tablo 14. Balların ortalama % sakkaroz değerleri ve standart sapma	34
Tablo 15. Balların ortalama % maltoz değerleri ve standart sapma	35
Tablo 16. Balların ortalama HMF (mg/kg) değerleri ve standart sapma	36
Tablo 17. Balların ortalama prolin (mg/kg) değerleri ve standart sapma	37
Tablo 18. Balların ortalama optik çevirme değerleri ve standart sapma	37
Tablo 19. Balların ortalama nem değerleri ve standart sapma	38
Tablo 20. Balların ortalama renk değerleri ve standart sapma	39
Tablo 21. Balların toplam polifenol ve FRAP değerleri	42
Tablo 22. Saf bal ile şeker ballarında incelenen parametreler yönünden istatistiksel karşılaştırma	42
Tablo 23. Ölçülen parametrelerin korrelasyonları, istatistiki p ve r değerleri	44
Tablo 24. Deneysel ısıtma işlemine maruz bırakılan balın polifenol, FRAP ve HMF değerleri	46

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bal, bal arıları *Apis mellifera* tarafından üretilen doğal bir ürün olup, insanlar tarafından tatlandırıcı ve besin kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bir doğal ürün olan balın şifa kaynağı olduğu insanlığın başlangıcından beri bilinmektedir. Bileşimleri bitki florasına, arının cinsine ve çeşitli coğrafik özelliklere bağlı olarak değişim göstermektedir. Türkiye, bal üretimi için uygun mevsim şartları, topografik yapısı ve zengin bitki florasına sahip nadir ülkelerden biri olup, bal üretiminde Dünyanın dördüncü büyük ülkesidir. Dünyada ballı bitki türlerinin dörtte üçüne sahip olmasına rağmen, bal üretimi ve tüketimi bakımından hak ettiği yeri tam alamamıştır. Gıda ürünü olan balın besin değeri yanında biyolojik aktif özellikleri değerini artırmaktadır. Balın biyolojik aktif özellikleri bileşiminde % 1-2 oranında bulunan çeşitli vitamin ve fenolik ajanlardan ileri gelmektedir. Sekonder metabolit olarak da bilinen bu bileşikler antioksidan, antimikrobiyal, antitumoral gibi pek çok biyolojik özelliğe sahiptirler. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyon ürünlerinden biri olan hidroksimetilfurfural (HMF) balın bileşiminde bulunan bir organik molekül olup, balın tazeliği ve ısı işleminden geçip geçmediği hakkında bilgi vermektedir. HMF'nin toksik ve karsinogenik özelliğinden dolayı balda fazla bulunması arzu edilen bir durum değildir. Ancak HMF'nin bilinenin aksine antioksidan özelliğe sahip bir ajan olduğu yapılan bazı çalışmalarda dile getirilmektedir.

Son yıllarda uluslararası literatürde, gıda ürünlerinin tescili ve tağşişini engellemek ve biyolojik değerinden sorumlu bileşenlerin varlığını tespit etmek amacıyla çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmaktadır. Bal, tağşişi çok kolay yapılan bir doğal maddedir. Balın tağşişini ortaya çıkarmak oldukça zor ve yüksek donanım gerektirmektedir.

Yüksek lisans tezi olarak planlanan bu çalışmanın iki amacı bulunmaktadır;

- Tağşiş edilmiş ve tağşiş edilmemiş balların çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini karşılaştırarak balın tağşişini ortaya çıkartabilecek bir indikatör (marker) bulmak,
- HMF'nin antioksidan olup olmadığını tespit etmek. Bu amaçla, Türkiye'de üretilen tağşiş edilmiş (şeker şurubu ile beslenmiş arıların ürettiği bal) ve edilmemiş balların bazı fizikokimyasal özellikleri (renk, optik çevirme, nem), kimyasal analizler (fruktoz, glukoz,

sakkaroz, maltoz ve riboz, prolin, HMF) ve toplam fenolik madde miktarı gibi parametreler ile toplam antioksidan kapasiteleri karşılaştırıldı. Bu tür karakterizasyon çalışmaları, gıda güvenliliğinin giderek önem kazandığı ülkemizde, bal piyasasına hem üretici hem de tüketicilerin referans alabileceği güvenilir bilimsel veriler sunacaktır.

1.2. Bal

Bal, Türk Gıda Kodeksi 2000/39 sayılı Bal Tebliğinde "Bal; bal arılarının çiçek nektarlarını, bitkilerin veya bitkiler üzerinde yaşayan bazı canlıların salgılarını topladıktan sonra, kendine özgü maddelerle karıştırarak değişikliğe uğratarak, bal peteklerine depoladıkları tatlı madde" olarak tanımlanmıştır. Tanımından da anlaşılacağı üzere bal saf ve doğal olmalı, hiçbir katkı maddesi veya kalıntı içermemelidir.

Balların bileşimi arının nektar topladığı bitkilerin türüne, çevresel koşullara göre değişim göstermektedir (Anklam, 1998). Bileşiminde yaklaşık 200 bileşik bulunan balın şifa kaynağı olması açısından önemi ve kullanımı son yıllarda artmıştır (White, 1979). Balın bileşimi üretildiği floraya ve iklim özelliklerine göre değişim göstermekle birlikte yaklaşık % 20 nem, % 76 şeker, % 0.18 kül, % 1 toplam polifenol, protein gibi bileşenlerin yanı sıra koruyucu olarak α -tokoferol, askorbik asit, flavonoidler ve diğer fenolikler, glukoz oksidaz, katalaz ve peroksidaz gibi enzimleri içerir (Crane, 1975). TSE' ye göre balın kalitesi içerdiği nem, toplam şeker, invert şeker, Hidroksimetil furfural (HMF), diastaz sayısı (DA), kül gibi parametreler ile ticari şeker ile miktarları tayin edilmektedir. Bu parametreler balın gerçek kalitesinden daha çok tazeliği, kristallenme yapısı yapılmadığı, arılara ticari şeker yedirilip yedirilmediği gibi işlemleri göstermektedir (Anklam, 1998). Oysa balın esas kalitesini belirleyen faktör balın biyolojik değeri olup bundan sorumlu bileşikler ise balda ancak % 1-2 oranında bulunabilen, ikincil metabolit ürünler olarak adlandırılan çeşitli uçucu bileşenler ile fenolik maddelerdir. Eski çağlardan beri bal besin değerinin yanı sıra yanık, gastrointestinal bozukluk, astım, enfeksiyonlu yaralar ve deri ülserlerinin tedavisinde kullanılmıştır (Al-Ammary, vd., 2002; Orhan, vd., 2003).

Balın çeşitli şekillerde sınıflandırılmasını yapmak mümkündür. Üretim ve pazarlama şekline göre, üretim biçimine göre, üretildiği bitki florasına göre vs. Üretim ve pazarlama şekline göre bal; süzme ve petekli, elde edildiği kaynağa göre ise çiçek ve salgı balı olarak sınıflandırılabilir. Üretim biçimine göre;

Saf Bal: Arılar tarafından toplanan çiçek nektarından üretilen bal olup gerçek baldır.

Şeker Balı: Kovanların içine veya önüne şekerli su şerbeti konur. Arılar bu şurubu emer, sindirim sistemlerinden geçirir ve petek gözlerine geri doldururlar. Teknik olarak arı ürünüdür, ancak gerçek bal değildir.

Arı Görmemiş Bal: Sakkaroz ve glukoz karıştırılarak, içine çeşitli esans ve renklendirme katkıları konarak yapılan baldır. Bu tip ballarda çoğu zaman şekerlenme olmaz.

Karışık Çiçek Balı: Çok çeşitli çiçeklerin nektarlarından üretilen baldır. Zengin bir çiçek bölgesinden üretim yapan arının balı çok daha vasıflıdır.

Çiçek Balı: Genellikle bitkilerin çiçeklerinde bazen de kiraz, bakla, pamuk, ve şeftali gibi bitkilerin yaprak sapı ve gövdelerinde bulunan nektar bezlerince salgılanan nektarın arılar tarafından toplanması ile oluşturulan baldır.

Salgı Balı: Çam, meşe, kayın ve ladin gibi orman ağaçları üzerinde yaşayan böceklerin salgıladığı tatlı salgıların arılar tarafından toplanması ile oluşturulan baldır. Ülkemiz için en önemli salgı balı çam balıdır.

1.3. Balın Bileşimi

Bileşiminde yaklaşık 200 bileşik bulunan balda bulunan temel bileşik gruplarını şöyle sıralamak mümkündür (White, 1979).

- Su

Balın olgunlaşma durumuna bağlı olarak farklılık göstermekle birlikte olgunlaşmış ballar %17 dolayında su içerirler. Baldaki su oranının yüksek olması balın daha kolay bozulmasına neden olur. Bu nedenle süzme bal, tamamen veya en azından yarısı sızanmış peteklerden elde edilmelidir.

- Karbohidratlar

Balda toplam şeker oranı % 80 dolayındadır. Kaynağına ve bal özünü bala çeviren arıların salgı bezlerinin salgıladıkları enzimlerin aktivitelerine bağlı olarak yaklaşık 15 çeşit şeker içerir. Ancak, şekerler içerisinde büyük çoğunluğu fruktoz (levüloz) ve glukoz oluşturur.

- Proteinler

Balın kaynağına bağlı olarak değişim göstermesine rağmen, balda 15-17 adet farklı aminoasit tespit edilmiş. Tirosin ve triptofan koyu renkli ballarda bulunurken, açık renkli ballarda tespit edilmemiştir. Ballarda miktar yönünden sırası ile en fazla prolin, lisin ve

glutamik asit olduğu bildirilmiştir. Bunları histidin, arjinin, treonin, serin, glisin, valin, metionin, lösin, alanin, fenilalanin izlemektedir.

- Enzimler

Bir kısmı bitkilerden bir kısmı da arının salgı bezlerinden gelen değişik enzimler bulunur. İnvertaz ve diastaz enzimleri en bol bulunan enzimlerden olup enzimlerin aktivitelerinin yüksekliği balın tazeliği ve ısıtılma maruz kalıp kalmadığını yansıtır.

- Mineraller

Kalsiyum, potasyum, magnezyum, demir, bakır, fosfor, silisyum, alüminyum, krom, nikel ve kobalt gibi değerli mineral maddeler vardır. Salgı balları ve koyu renkli ballar, özellikle kestane balı mineral maddelerce daha zengindir (Kolaylı, vd., 2008).

- Organik Asitler

Organik asitler, bala kendine has kokuyu veren maddeler olup balın asidik yapıda olmasını sağlarlar. Balın pH değeri değişik şartlar altında 3.4 ile 6.1 arasında değişim gösterir. (Mato, vd., 2006).

- Vitaminler

Bal, kaynağına ve içerisindeki polenlerin miktar ve çeşidine bağlı olarak B, C, E ve K vitaminleri içerir.

1.4. Balın Fiziksel Özellikleri

- Renk

Bal, genellikle saydamdan başlayıp koyu kırmızıya kadar, sarı, kehribar, kahverengi yeşilimsi ve kırmızımsı renklerde olmaktadır. Ballar renklerine göre; su beyazı, ekstra beyaz, ekstra açık amber, koyu renk olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadır. Bala renk veren maddeler klorofil, karoten, ksantofil ve bileşimi bilinmeyen sarı ve yeşil rengi meydana getiren bitki pigmentleridir. Balın rengi, elde edildiği kaynağına bağlı olarak su renginden siyaha kadar büyük bir değişim gösterir. Ayrıca, balın ısıtılması ve uzun süre açıkta tutulması balın rengini değiştirmektedir. Balın renginin içerdiği fenolik maddelerin miktarı ile doğru orantılı olduğu yapılan pek çok araştırmada ileri sürülmüştür. Fenolik maddeler ve flavonoidlerce zengin ballar koyu renkli ballardır. Ayrıca bekletilmiş ve kristalize olmuş balın ısıtılması sonucu HMF'den dolayı renginin koyulaştığı bildirilmektedir. Yani HMF miktarındaki artış balın rengini de koyulaştırır (Frankel vd., 1998).

- Işığın Döndürme Açısı

Balın polarize ışığı sağa ve sola döndürmesi, balın kaynaklarına göre farklılık gösterir. Nektar balları ışığı sola, salgı balları ise sağa döndürmektedir. Sakkaroz denen çay şekeri de ışığı sağa döndürür. Bu özellik sahte balların tanınmasına yardımcı olur.

- Viskozite

Balın bünyesi ya da akıcılığa karşı koyma özelliği de denilen viskozite, bal içinde mevcut su oranı ile yakından ilgilidir. Balı ısıtarak viskozitesini azaltmak mümkündür.

1.5. Balın Işığın Döndürmesi (Polarizasyonu)

Balın polarize ışığı çevirme yönü ve miktarı bal çeşitlerine göre değişmektedir. Çiçek balları polarize ışığı sola, salgı balları ise sağa çevirdiğinden bu özellikten faydalanarak balın salgı balı olup olmadığı anlaşılabilir. Normal ve olgunlaşmış baldan hazırlanan taze solüsyonlar polarize ışığı sola çevirirken, sakkarozu fazla yani olgunlaşmamış veya tağşiş edilmiş ballar ile dekstrince zengin olan bal özü ise polarize ışığı sağa çevirirler. Sakkarozdan yapılmış suni balın tespitinde balın bu özelliğinden faydalanılmakta ve bu tespit sakkarometre ile yapılmaktadır.

Çiçek balları ile ilgili olarak;

Fruktoz negatif spesifik rotation, ($[\alpha]_{D_{20}} = - 92.4^\circ$)

Glukoz ($[\alpha]_{D_{20}} = + 52.7^\circ$) (Battaglini and Bosi, 1973; Ivanov, 1986).

Salgı Balları

Melezitose ($[\alpha]_{D_{20}} = + 88.2^\circ$) veya

Erlöse ($[\alpha]_{D_{20}} = + 121.8^\circ$) (Ivanov, 1986).

- Balın Kristallenmesi

Bal zamanla şekerlenip kristallenme yapabilir. Balın şekerlenmesi kalitesiz olduğu anlamına gelmemektedir. Balın kristallenmesi balın cinsine, içerdiği su miktarına bağlı değişim göstermektedir. Örneğin, kestane ve çam balları çok uzun zamanda kristallenme yaparken çiçek balları daha kısa zamanda kristalize olurlar. Balın şekerlenmesi bozulma olmayıp balın elde edildiği bitkisel kaynağa göre oluşabilen doğal bir olaydır. Ancak tüketicilerin çoğu kristalize olan balı bilgisizlik sonucu hileli bal olarak düşünürler. Bu yanlış, ülkemizde özellikle süzme bal pazarlamasında sıkıntılara yol açmaktadır. Gerçek olan, pek çok doğal ve kaliteli balın çok çabuk hatta süzme aşamasından hemen sonra bile şekerlenmeye başlayabileceğidir. Balın şekerlenip şekerlenmemesi üzerine; balın su,

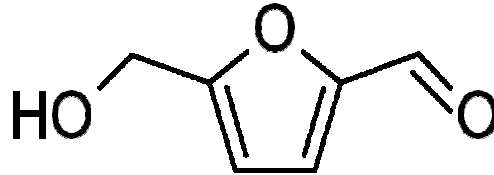
glukoz ve fruktoz oranları, balın depolanma sıcaklığı, depolama sıcaklığının dalgalanması ve balda bulunan polen gibi katı partiküllerin miktarı etkili olmaktadır. Balın fruktoz oranı düşerken glukoz oranının artması şekerlenmeyi destekler. Ancak, son yapılan çalışmalarda balın şekerlenme eğiliminin belirlenmesinde daha çok glukoz/su oranı üzerinde durulmaktadır. Buna göre, glukoz/su oranı 1.7'den daha düşük balların şekerlenmediği bildirilmektedir.

- Balın Tazeliği

Balın tazeliği iki parametre ile tespit edilmektedir. Bal da bulunan invertaz ve diastaz enzimlerinin aktivitesi ile ve balda zamanla oluşan HMF miktarı. Diastaz aktivitesi olarak adlandırılan test ile yüksek diastaz aktivitesi balın tazeliğini göstermektedir. Fakat balın kristallenme sonucu 40°C'nin üzerindeki ısıtmalarda invertaz enzimi aktivitesini kaybetmektedir. Dolayısıyla invertaz aktivitesi tam bir bilgi vermemektedir. Bunun için HMF miktarına da bakmak gerekir.

- Hidroksimetil Furfural (HMF)

HMF, ısı işleme sonucu indirgen şekerler ve aminoasitler arasındaki tepkime ile oluşan ve birçok mamulde aşırı ısı uygulamasını önlemek için miktarı sınırlanan bir bileşiktir. Bu sınır balda en çok 40 miligram/kilogram'dır. Bir başka tanıma göre pişirme ya da siterilizasyon esnasında gıdalara uygulanan ısı işlemleri sonucu indirgen şekerlerin, aminoasitlerle oluşturduğu ve enzimatik olmayan "Maillard reaksiyon" neticesinde oluşan en temel ana üründür. HMF'nin sitotoksik, genotoksik ve tümörjenik etkileri olduğu tespit edilmiştir. HMF işlem sırasında ısıtılmakla oluştuğu gibi uzun süre bekletilen ballarda da zamanla oluşabilmektedir.



Şekil 1. 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehide (HMF)

Balda HMF oluşumu pH, sıcaklık, ısıtma süresi ve şeker konsantrasyonuna bağlı olduğundan balın kalitesini belirlemede kullanılan en önemli kriterlerdendir. HMF taze ballarda az miktarda bulunur. Balın uzun süre depolanması ve yüksek sıcaklıkta

ısıtılması sonucu bu oran 30-40 miligram/kilogram'a yükselirken bazen bu sınırları da aşabilmektedir. Bu oranın 150 miligram/kilogram'dan büyük olması bala invert şeker katıldığıının bir belirtisidir (Tosi, vd., 2002; Jing ve Kitts, 2004).

Maillard reaksiyonları gıda kalitesinin hem gelişmesine hem de azalmasına neden olmaktadır (Friedmann 1996). Geçmişte birçok bilimsel çalışma Maillard reaksiyonlarının olumsuz biyolojik etkileri üzerine yoğunlaştı. Besin değerini azaltan ve toksik olan MRÜ oluşumu sık sık ifade edilmektedir. İn vitro çalışmalar mutajenik, karsinojenik (Yen, ve Chau, 1993) ve sitotoksik (Vagnarelli, vd., 1991) etkileri içeren bazı zararlı etkilerini göstermektedir. Aşırı glikasyonun esansiyel amino asitlerin tahrip olmasına, sindirilebilirliğinin azalmasına, enzimlerin inaktivasyonuna, düzenleyici molekül bağlarının inhibisyonuna, glikasyona uğramış hücre dışı matrisin çapraz bağlanmasına, proteolizisin hassaslığının azalmasına, nükleik asit fonksiyonlarının anormalleşmesine, endositozun ve makromoleküllerin tanımlanmasının tahrif olmasına, imminogenesinin azalmasına neden olduğu ifade edilmektedir (Brownlee vd., 1984). Bazı çalışmalarda ise MRÜ'lerin savunulanın aksine faydalı bileşikler olduğu da bilinmektedir (Borrelli, vd., 2003).

Maillard reaksiyon ürünleri karışımının antioksidan aktiviteleri indirgen olan ürünlerin rolleri, melanoidinlerin üstün radikal süpürme özellikleri, oksijenle reaksiyonları, $O_2^{\bullet-}$ ve OH^{\bullet} gibi ürünlerle reaksiyonları ile açıklanmaktadır. Maillard reaksiyonu ara ürünlerinden olan hidroksimetil furfuralın da (HMF) antioksidan özelliği olduğu yapılan bir çalışmada bildirilmektedir (Morales, vd., 1997). Nitekim yapılan bir çalışmada balın ısıtılması ile HMF miktarındaki artmaya bağlı olarak DPPH radikal temizleme yeteneğinde artma olduğu gösterilmiş (Burdurlu ve Karadeniz, 2003).

1.6. Ballarda C-13'nun Varlığının Belirlenmesi

Üretilen balın miktarını artırmak ve maliyetini düşürmek için ucuz tatlandırıcılar ilave edildiği görülmüştür. Bu durum bal ihracatçılarına, ithalatçılarına ve tüketicilerine istenmeyen tecrübeler yaşatır. Üretimin az, üretim masraflarının çok olduğu zaman marketlerdeki fiyatlar yükseliyor. Mısır şurubu (corn syrup) bal üretiminde, üretimi arttırmak için eklenen oldukça ucuz bir tatlandırıcıdır. Buna rağmen balın tadı etkilenmeyebilir. Ancak birçok ülkede kanunlarla bala ilavesi yasaklanmıştır. Arılar beslenme için şurupla desteklenseler bile; Allah'tan bitkiler ve arılar kendi

birlikteliklerini sağlar. Radyoaktif olmayan doğal stabil isotoplar balın saf mı yoksa mısır şurubu ilave edildiğine ilişkin parmak izi oluştururlar. 1978 yılından bu yana ballara yüksek fruktoz şurubu ilave edilip edilmediğinin saptanmasında carbon stable isotope testi rutin olarak kullanılmaktadır.

$^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ oranı monocotyledonous bitkiler (pancar ve mısır) ile dicotyledonus (çeşitli çiçekli bitkilerden toplanan nektarlar) da değişim gösterir. Karbon izotoplarının farklı oranı farklı fotosentez çevrimlerine bağlı olarak değişir. Calvin-Benson fotosentetik çevrimi bitkileri (C3) bitkileri olarak ve Hatch-Slack fotosentetik çevrimi bitkileri (C4) bitkileri olarak bilinirler. C3 bitkilerinde arı balı için $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C} = \delta$ oranı - % 21 ile -%31 arasında ve (C4) bitkileri arasında -% 12 ila %19 arasındadır, yani C4 bitkileri C3 bitkilerine göre daha yüksek ^{13}C oranına sahiptir. Şeker pancarı için % 11.33 - % 11.78 ve mısır şurubu için % 9.70- %9.78. Bu stabil karbon izotop oranı balın sahteciliğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ancak -23.5% den düşük negatif δ değeri ^{13}C değere sahip bal şüphelidir. Oranlardaki değişime göre laboratuvarlar sahteciliğin yüzdesini belirleyebilirler. Anklam, (1998)' e göre SIRA yöntemi C4 şekerlerinin (şeker kamışı ve mısır) C3 şekerlerinden (şeker pancarı) ayrılmasında kullanılır, balın gerçek sahteciliğini ortaya çıkarmada yetersiz olduğunu söyler.

1.6.1. Bitkilerde CO₂'nin Özümlemesi

Bitkiler CO₂ fotosentetik olarak üç farklı mekanizma ile özümlemler.

1. Calvin-Cycle (C-3) pathway=Calvin döngüsü yoluyla
2. Hatch-Slack (C-4) pathway=Haych döngüsü yoluyla
3. Crassulacean acid metabolism (CAM) pathway=CAM döngüsü yoluyla nisbi oranı carbon C-3 yolu sonucunda atmosferdeki CO isotoplarının oranlarında oluşturmaktadır. C-4 yolu daha küçük değişiklikler oluşturur.

Arılar C-3 fotosentetik döngüsünü kullanan tek veya çoklu flora bitkilerinden nektar toplarlar. Bunun sonucunda ürettikleri balda C-3 bitkilerinin imzası olan C-13 bulunur. (-25 Per mil on the PDB scale.) oranında bulunur. C-4 döngüsünde bulunan bitkilerin ürettiği yüksek fruktozlu şuruplarda (örnek=mısır şurubunda) C-13 değerleri (-9 ile -12 Per mil) arasında değişir. Saf ve ilaveli ballardaki farklı C-13 Carbon stable isotop oranları balın saf mı, yoksa ilaveli mi olduklarını gösterir.

Tablo 1. Fotosentez yoluna göre bitkilerin sınıflandırılması

Fotosentetik yol	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$
C3 bitkileri	-22 den -30
C4 bitkileri	-8 den -11
CAM bitkileri	-11 den -13.5

Pratikte isotopların oranlarındaki çok küçük değişiklikleri bile, hassasiyetle saptamaya bile isotop Ratio Mass Spectrometer ile bal örneklerindeki C-13 içerikleri saptanır. Hassas ve doğru sonuçlar alabilmek için balda ekstrakte edilen proteinlerinde sonuçları okunmaktadır. Proteinler bal için internal bir standart sağlar. Komple balın C-13 ile protein kısmının C-13 değerleri arasındaki farklılık bala mısır şurubu katılıp katılmadığını gösterir. %7'ye kadar ilaveler saptanır. PDB skalası international referansları C-13 ün C-12'ye oranını binde oran ve yahut ta milyonda oran olarak verir (Martin, vd, 1998; White, vd., 1998).

$$\%C_4\text{suger} = 100 \times [\delta^{13}\text{C}(\text{protein}) - \delta^{13}\text{C}(\text{honey})] / [\delta^{13}\text{C}(\text{protein}) - (-9.7)]$$

1.7. Balın İnsan Sağlığı Açısından Önemi

Yüksek enerjili ve karbohidratlı bir madde olan bal, tadı, aroması ve diğer üstün özellikleri nedeniyle insanlar tarafından daha çok bir besin ve enerji kaynağı olarak tüketilmektedir. Balın şifa Bal, aynı zamanda tedavi edici olarak da örneğin, çam balı sindirim sistemi rahatsızlıklarında, okaliptüs balı ise solunum sistemi rahatsızlıklarında kullanılabilir. Balın bir şifa kaynağı olduğu insanlık tarihi kadar eski olup kutsal kitap da (Nahl, 68) bildirilmektedir. Balın mide-barsak hastalıkları, yaraların iyileşmesi, astım, çeşitli enfeksiyonlar, deri ülseri gibi hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bildirilmektedir (Al-Mamary, vd., 2002; Orhan vd., 2003 Lusby, vd., 2002) . Zengin bir besin kaynağı olan bal, bebek ve çocukların beslenmesinde de önemli bir yere sahiptir. Çabuk sindirilmesi, bünyesindeki serbest asitler dolayısıyla yağ hazmını kolaylaştırması, anne ve inek sütündeki demir ve diğer eksikliklerin gidermesi, iştah açması gibi özellikleri ve ayrıca sakinleştirici etkisi balın önemini daha da arttırmaktadır. Koyu renkli balların kan yapıcı özelliği, açık renkli ballara kıyasla daha fazladır. Bal, özellikle çabuk enerjiye

dönüşen hazır bir gıda olması nedeniyle, yüzme, dağcılık, atletizm, basketbol, futbol, bisiklet yarışı gibi sporlarla meşgul olan kimselere güç vermek ve yorgunluklarını hafifletmek için kullanılabilir. Bal, bir besin ve enerji kaynağı olması yanında çeşitli hamur işlerinde ve pastalarda da kullanılmaktadır. Kattığı hoş tat ve aromasının yanı sıra, özellikle levüloz şekerinin su tutma yeteneğinden dolayı, bu yiyeceklerin uzun süre bayatlamadan taze kalmasını sağlar.

Balın antioksidan, antibakteriyal, antiviral, antiinflamatuvar gibi pek çok biyolojik aktif özellikleri üzerine yapılan sayısız çalışma bulunmaktadır ve bu çalışmalarda balın bu biyolojik aktivitesinden sorumlu bileşiklerin fenolik asitler, polifenoller ve flavanollerden ileri geldiği bildirilmektedir (Anklam, 1998; Beratta, vd., 2005; Bogdanov, vd., 2006), Küçük, vd., 2007, Kolaylı, vd., 2007; Socha, vd., 2009; Liviu Al, vd., 2009).

1.8. Türkiye'nin Bal Üretimindeki Durumu

2001 yılı ölçümlerine göre Dünyada 1.264.758 ton bal üretilmiştir. En büyük bal üreticisi ülke Çin olup onu ABD, Arjantin ve Türkiye izlemektedir. Türkiye'de arıcılık bir sosyo-ekonomik faaliyet olup 4 milyon civarında kovan ve 70 bin ton dolayında bal üretimi yapılmaktadır. Ancak Türkiye'de kovan başına düşen bal üretimi ve bal ihracatından aldığı pazar payı çok düşük ve dünya ortalamasının altındadır. Bal ihracatındaki temel sorun sahte bal üretimi ile kötü niyetli kimselerin arılara çeşitli kimyasal katkı madde vermeleridir. Arı görmemiş veya az miktar bal ile karıştırılmış glukoz şurupları sürekli piyasaya sürülmektedir.

1.9. Türkiye'de Üretilen Temel Bal Çeşitleri

Dünyada bal üreten bitki türleri bakımından ön sıralarda yer alan ülkemizde çeşitli kır ve yayla çiçekleri, sanayi ürünleri ve orman ürünlerinden bal üretimi yapılmaktadır. Ülkemizin hemen her bölgesinde bal üretimi yapılmasına rağmen Karadeniz, Ege ve Akdeniz bölgesindeki üretim payı daha fazladır. Türkiye'de üretilen balları iki sınıfta toplamak mümkün. Tek tip bitki florasından toplanan monofloralı ve karışık yayla çiçeklerinden oluşan heterofloralı ballar. Genelde monofloralı ballar daha çok sanayi

ürünleri ve orman ürünlerinden elde edilen ballardır. Türkiye’de üretilen bal türlerini şöyle sıralamak mümkün;

- **Yayla Balları:** İç Anadolu, Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgesi ile Doğu Karadeniz bölgesinin yüksek yaylalarında karışık yayla çiçeklerinden elde edilen ballardır. Açık sarı ve kehribar renkte olup en lezzetli ballardır.
- **Anzer Balı:** Doğu Karadeniz bölgesi Rize İkizdere ilçesine bağlı Anzer yaylasında (2850 m) üretilen bal ülkemizde ve Dünyada oldukça ünlü olup, pek çok derde deva olduğuna inanılmaktadır. Balın şifa kaynağı olduğuna inanılması ve üretiminin sınırlı olması ve ayrıca, diğer ballardan farklı bir tada (lezzet) sahip olması balın oldukça yüksek fiyatla satılmasına neden olmaktadır (yaklaşık 400–500 YTL). Seksen kadar endemik bitki türüne sahip Anzer yaylasından üretilen bal açık sarı renkte ve çok hoş bir aromaya sahiptir.
- **Erzincan ve Bayburt Yayla Baları:** Erzincan ve Bayburt yaylalarından toplanan heterofloralı ve karışık yayla çiçeklerinden oluşmuş ballardır. Gezgin arıcıların uğrak yeri olan Erzincan ovası bal üretimi bakımından çok zengindir. Ayrıca Tema vakfı tarafından başlatılan bir proje ile Doğu Karadeniz bölgesinde Artvin-Borçka-Ayder ve Macelan yöresinde organik bal üretimi yapılmakta ve üretimi teşvik edilmektedir.
- **Kestane Balı:** Koyu kahve renkte, buruk acı tadı ve kendine özgü bir aromaya sahip balın solunum yolu hastalıklarına iyi geldiğine inanılmaktadır. Doğu ve batı Karadeniz bölgesinde en fazla üretimi yapılan (600.000 ton) bal türü olup kristalleşmeyen baldır. Antiseptik ve antibakteriyal özelliği ile özellikle mide hastalıklarında tedavi edici olduğu bildirilmektedir.
- **Çam Balı:** Çam ağaçlarında bulunan bazı canlıların, basra, salgıladıkları bal şerbetinin (basura) bal arıları tarafından toplanarak değişikliğe uğratarak elde edilir. Kristalleşmeden kalabilen tek bal olup koyu renge sahiptir. Ege ve Akdeniz yöresinin temel balı olup dünya çam üretiminin % 90’ı bu bölgeden yapılmaktadır. Solunum ve sindirim yolu hastalıklarına iyi geldiğine inanılmaktadır.
- **Korunga ve Yonca Balı:** Bir endüstri ve yem bitkisi olan korunga (*Onobrychis sativa*) toprak verimliliğini, artırmak ve iyi bal özü olması nedeniyle tarımı destek alan tarım ürünlerindedir. En iyi ılıman iklimlerde yetişmekle birlikte kurağa ve soğuğa dayanıklı, toprak istekleri bakımından oldukça kanaatkar, fakir,

kuru ve kalkerli topraklarda yetişebilmektedir. En iyi ekim zamanı erken ilkbahar olup, ılıman bölgelerde ekim sonbaharda da yapılabilir. Erzurum ve yöresinde bolca korunga balı üretilmektedir.

- Kekik Balı: Kırsal bölgelerde ve özellikle Ankara, Afyon, Çankırı, Kastamonu, Bolu, Trabzon dağlarında yetişen kekik türlerinden oluşur. Kekik bileşiminde timol uçucu bileşeni içeren ve antiseptik özelliği yüksek bir bitkidir. Kekik balının soğuk algınlığı ve yaraların iyileşmesine iyi geldiğine inanılır.
- Orman Güllü Balı: Doğu Karadeniz bölgesinde Trabzon, Rize ve Artvin çevresinde üretilen orman güllü balı (*Rhododendron luteum*) dan üretilmektedir. Deli bal olarak ta dünya literatürüne giren bu balın fazla tüketilmesiyle ani tansiyon düşüklüğü ve kalp çarpıntısı gibi hastalıklara neden olmaktadır.
- Narenciye Balı: Akdeniz bölgesine özgü bal olup narenciye çiçeklerinden (portakal, mandalina, limon) üretilmektedir. Kalsiyum fosfat ve demir fosfatca zengin olduğu söylenen bu balın yüksek C-vitamini içeriğine sahip olduğu bildirilmektedir.
- Diğer Sanayi Ürünleri Balları: Pamuk balı, Ege ve Akdeniz bölgesinde geniş pamuk tarlalarından, Ayçiçeği balı Trakya yöresinde ayçiçeği tarlalarından üretilen ballardandır.

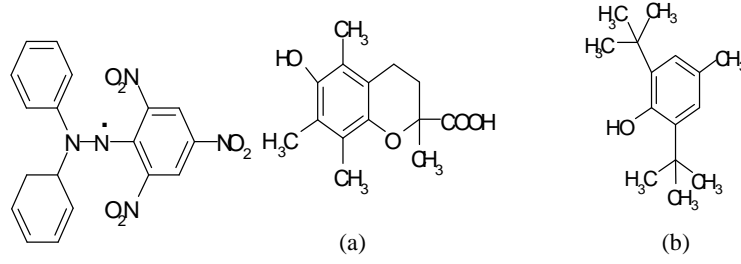
1.10. Antioksidanlar Hakkında Bilgi

Serbest radikaller bir veya daha fazla ortaklanmamış elektron içeren atom veya moleküller olarak tanımlanırlar. Bugün radikallerin pek çok hücrede moleküler değişimlere ve gen mutasyonlarına yol açtığı iyi bilinmekte olup yaşlanma, hücresel hasar ve doku yıkımında rol aldığı kabul edilmektedir (Storz, 1999). Antioksidanlar düşük konsantrasyonlarda organik bileşiklerin serbest radikal mekanizmalı oksidasyonunu önleyen bileşiklerdir. Oksidatif hasar ve serbest radikal mekanizmalı reaksiyonlar yaşlanma, kanser, ateroskleroz ve diyabete neden olmaktadır (Halliwell, 1992). Son yıllarda besin kimyası ve koruyucu tıbbın bitkisel kaynaklı doğal antioksidanlara ilgisi artmıştır. Bunun sebebi sentetik antioksidanların kanserojenik olarak düşünülmesidir. Doğal antioksidanlar insan organizması için genellikle zararsız olup yan etkileri bulunmamaktadır. Doğal antioksidanlar canlı organizmalardaki savunma sisteminde

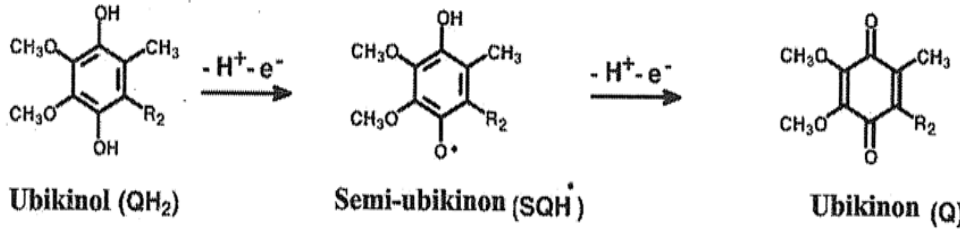
olduğu kadar gıda sanayinde de önemli derecede yararlıdırlar. Bu amaçla besinlerin bozulmasını önlemek, raf ömrünü artırmak, lipitlerin ve vitaminlerin parçalanmasını engellemek ve besin rengini korumak için kullanılan antioksidanlar önemli katkı maddeleridir. Doğal kaynaklı antioksidanların çoğu bitkisel kaynaklı olup daha çok bitkilerde vitaminler (A, C, E vit.) ve polifenoller veya flavonoidler halinde bulunurlar (Rice-Evans, 1997). Bu fitokimyasal maddelerin ve antioksidantların yanı sıra serbest radikallerden koruma aktiviteleri, kötü huylu kolesterol (LDL)'un oksidasyonu ve DNA hasarını önlemede rolleri ve apoptozisi indüklemedeki rolleri bulunmaktadır. Bal yapısında bulunan çeşitli vitamin ve polifenollerden dolayı doğal antioksidan kaynağıdır. Bu nedenle son yıllarda oksidatif hasara karşı koruyucu rol oynadığından diyetle alınan antioksidanlara ve dolayısıyla doğal ürünlere karşı ilgi çok artmıştır.

Beslenmenin kanser riski açısından önemli bir etken olduğu fikri uzun zamandır bilinmektedir. Kötü beslenmenin çeşitli mide ve barsak kanserlerine yol açtığı ve kalp damar hastalıklarını tetiklediği çalışmalarla bildirilmektedir. Yapılan epidemiyolojik çalışmalar meyve sebze tüketimi ve doğal ürünlerle beslenmenin ile kanser oluşumu arasında negatif bir ilişki olduğunu göstermiştir. Doğal ürünlerde bulunan biyolojik aktif bileşiklerin kanser vs. oluşumuna yol açan oksidasyonu engelleyici ve serbest radikal mekanizmalı reaksiyonları önlediği çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir (Halliwell, 1992, Rice-Evans, vd., 1997; Storz and Imlay,1999). Bir doğal ürün olan balın şifa kaynağı olduğu insanlığın başlangıcından beri bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda ballarda bulunabilen biyoaktif bileşiklerin miktarı ve türü balın florasına bağlı olarak değişim göstermektedir.

Canlılarda oksidasyon oluşumuna sebep olan maddeler tüm bilinen oksidanların yanında (oksijen, hidrojen peroksit, klor, permanganat vs) ortaklanmamış elektron taşıyan tüm radikalik ajanlar (süperoksit, nitrik oksit, hidroksit vs). Antioksidan etkiye sahip bileşikler ise daha çok indirgeme yeteneğine sahip bileşikler olup daha çok -OH (hidroksil) grubu içeren moleküllerdir. Askorbik asit, Troloks, BHT (Şekil 2) gibi bir veya daha fazla hidroksil grubu içeren fenolik yapıya sahip bileşikler kuvvetli antioksidan özellik gösterirler. Fenolik asitler ve flavonoidler bitkilerde bulunan doğal antioksidanlar olup bol hidroksil grubu içerirler. Molekülde bulunan -OH gruplarının sayısı ve bağlandığı bağ ve diğer substitüentler arasındaki sterik etkileşimler bileşiğin antioksidan etkinliğini ortaya çıkarmaktadır. Oksidan etkili ajanları indirgeme yeteneğine sahip olup kendileri yükseltgenebilmektedirler (Şekil 3).



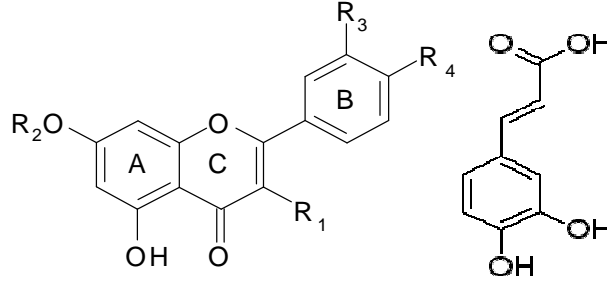
Şekil 2. DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil), Troloks® (a) ve BHT ve formülleri



Şekil 3. Ubikinon'un oksidasyon formülü

1.11. Antioksidan Etkiye Sahip Fenolik Yapılar

Bitkiler normal metabolizma sırasında ve yaralanma, enfeksiyon, uv radyasyonuna maruz kalma gibi stres durumlarında ikincil metabolitler olarak fenolik bileşikler sentezlerler. Fenolik bileşikler fenil alanin ve tirozinden türetilirler. Bitki fenolikleri arasında basit fenoller, fenolik asitler (benzoik asit ve sinamik asit türevleri), kumarinler, flavonoidler, stilbenler, hidrolizlenebilir kandanse taninler, lignanler ve ligninler bulunur. Bu bileşikler bitkide fitoaleksinler olarak, polen taşıyıcıları çekmek için, renklenme amacıyla, antioksidanlar olarak, ve uv ışık gibi zararlardan korunmada rol oynarlar. Gıdalarda tat, koku, renk belirleyen bileşiklerin başında gelmektedirler. Aşağıda çeşitli fenolik bileşiklere (Şekil 4) örnek verilmiştir.



Şekil 4. Flavanoidlerin genel formülleri ve bir fenolik asit bileşiği vanillin

Flavonoidler bitkilerden metanol, etanol veya su ile ekstrakte edilebilen biyolojik aktiviteleri en fazla çalışılmış olan bileşik grubudur. 1936 yılında limon kabuğundan elde edilen flavon bileşiklerin P-vitami adı altında kılcal damar geçirgenliği ve kırılgenliğini düşürmede kullanılması flavonoidlere verilen önemi arttırdı. Önceleri çiçeklerin sarı, kırmızı, turuncu, lacivert ve benzeri renklerinden sorumlu pigmentler olarak biliniyorlardı. Genellikle meyve, sebze, tohum, çiçek, yaprak ve dallarda bulunmaktadırlar.

Flavonlar, flavonoller, flavononlar, flavononoller, flavon-3-oller, flavon-3,4-dioller, antosiyanidinler, kalkonlar, dihidrokalkonlar, avronlar'dır. Son üç sınıf yapı benzerliğinden flavonoidler sınıfına dahil edilmiştir.

1.12. Antioksidan Aktivite Ölçümünde Kullanılan Metodlar

Oksidatif stress canlılarda ve gıdalarda her türlü bozunmadan sorumludur. Oksidasyonu yavaşlatan veya tamamen durduran maddelere antioksidanlar adı verilmektedir. Bir bileşiğin antioksidan olup olmadığını test edilmesinde çok değişik testler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin esasları ya serbest radikallerin temizlenmesine (scavenging) ya da Fe^{+3} , Cu^{+2} gibi metal iyonlarının indirgenme yeteneklerinin ölçümüne dayanmaktadır. En çok kullanılan antioksidan testler;

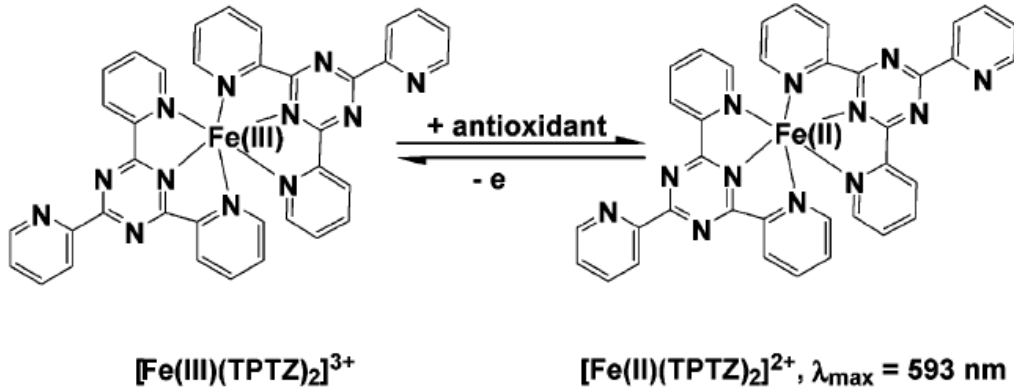
1.12.1. Toplam Fenolik Madde Miktarı

Metot, suda ve diğer organik çözücülerde çözülmüş olan fenolik yapıya sahip bileşiklerin folin reaktifi ile alkali ortamda renkli kompleks oluşturması esasına dayanır.

Oluşan mormenekşe renkli kompleks 700 nm'de maksimum absorbands oluşturur (Slinkard ve Singleton, 1977).

1.12.2. FRAP Yöntemi

Bu yöntemin ilkesi; antioksidan içeren bir örneğin eklenmesi sonucu, oksidan olarak kullanılan ferrik-tripiridiltriazin kompleksinin, renkli formdaki ferro (Fe²⁺) formuna indirgenmesine dayanmaktadır. Bu yöntem ile 1 mmol/L demir sülfata (FeSO₄) eşdeğer, ferrik indirgeme yeteneğine sahip antioksidanların konsantrasyonu belirlenir. FRAP yöntemi nispeten basit bir yöntem olup, kolaylıkla standardize edilebilmektedir. Bitkisel ekstraktlardaki antioksidan kapasitenin ölçülmesinde FRAP (Fe (III) indirgeme gücü (Ferric reducing antioksidan power)) metodu geçerli bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Benzie and Strains, 1996). Bu yöntemle ilişkin reaksiyon Şekil 5’de verilmiştir.



Şekil 5. Ferrik-tripiridyltriazine kompleksi ile antioksidan arasındaki reaksiyon

1.12.3. CUPRAC Metodu

FRAP’da olduğu gibi toplam antioksidan kapasitenin ölçülmesinde kullanılır ve bakır(II)-neocuprain kromofor kompleksindeki bakırın indirgenmesiyle renk değiştirmesi esasına dayanır ve absorbands değişimi 450 nm’de gözlenir. Neocuproin kararlı bir reaktif olup ve hem hidrofilik hem de lipofilik antioksidanlara cevap verir (Apak vd., 2004).

1.13. Literatür Özeti

Ülkemiz bal ve bal ürünleri bakımından nadir ülkeler arasında olmasına rağmen, ülkemizde üretilen ballar üzerine yapılan bilimsel araştırmalar yetersiz kalmaktadır. Balların otantik yapıları sadece polenlerin mikroskopik analizlerinden tespit edilebilmekte fakat bu yöntemin pek çok dezavantajı bulunmaktadır. Ballardaki sahteciliğinin ve sentetik balın tespit edilmesi oldukça zor bir işlem olup tek yapılan yöntem C¹³ izotopunun IR/MS ile tayinidir. Pahalı bir teknik olmakla birlikte bu tekniğinde sahteciliğinin yapıldığı basında bildirilmektedir. Bu teknik balların otantik yapısını değil sadece nektarlardan toplanıp toplanmadığını C¹³'in standardı kullanılarak tayin etmektedir (Korth ve Ralston, 2002). Balların otantik yapıları polen analizleri ve kromatografik tekniklerle tayin edilebilmektedir. HPLC, GC-MS ve sıvı kromatografisi/kütle spektrometresi (LC-MS) teknikleri kullanılarak bal bileşiminin % 1-2' lik kısmını oluşturan çeşitli uçucu ve fenolik maddelerin cinsinin tayini ile mümkün olabilmektedir. Ancak bu konudaki çalışmalar ülkemizde üretilen ballarda oldukça yetersizdir. Yeni Zelanda, Avusturalya, İspanya ve Brezilya bal üretimi bakımından bizden çok geride olmasına rağmen balların otantik yapıları üzerine çalışmaları bir hayli fazladır. Örneğin, Yeni Zelanda Manuka (*Leptospermum scoparium*) balında fenolik maddenin % 70'ini oluşturan metal siringat (Weston, 2000) varlığı, İspanya'da üretilen rosemary balında bir flavon bileşiği olan kampferol (Blazquez, vd., 1994), *heather* balında ise ellagik asit, kestane balında hidroksi sinamik asitler (Ferrerres, vd., 1997), ayçiçeği balında kuersetin (Martos, vd., 2001), çilek ağacı balında 2,5-dihidroksifenilasetik, homogenistik asit (Cabras, vd., 1999), limon çiçeği balında bir flavanon olan hesperidin (Giner, vd., 1994), okaliptüs balında ellagik asit ve absisik asit (Yao, vd., 2004), balların birer belirteci olarak kullanılabileceği bildirilmektedir.

Bal üzerinde daha çok yapılan çalışmalar balın antibakteriyal özelliği üzerine olup, bu konudaki ilk çalışma 1982 yılında yapılmıştır (Ketel, 1982). Bu çalışmalarda balın bazı bakteriler üzerine antibakteriyal, antifungal, aktiviteye sahip olduğu ve fakat bu aktivitelerin balın florasına ve içerdiği fenolik madde cinsine ve bileşimine bağlı olduğu bildirilmektedir (Popova, vd., 2005; Kartal, vd., 2003). Balın antioksidan aktivitesi üzerine yapılan çalışmalarda son yıllarda artış göstermekte olup bu konuda yapılan çalışmalarda balların antioksidan, antiradikal aktivitesinin yine balın toplandığı bitki florasına ve içerdiği fenolik maddelerin cinsine ve miktarına bağlı olduğu bazı çalışmalarda

bildirilmektedir (Küçük, vd., 2007; Al-Mamary, vd., 2002; Weston, 2000). Balın kalitesinin belirlenmesinde rutin kimyasal testler değil aynı zamanda biyolojik aktivitesine bağlı olduğunu Anklam, (1998) bildirmektedir. Bu bulgu bizim çalışmalarımızın önemini ortaya koymaktadır. Oysa değişik menşeli ballar üzerine biyolojik aktivite yönünden oldukça çalışma bulunmasına rağmen ülkemiz balları üzerine çalışmalar sınırlıdır. Litvanyada 35 değişik balın fenolik ekstraktlarının serbest radikal süpürme aktivitesi incelenmiş ve antioksidan kapasitenin balın tamamen üretildiği flora ya bağımlı olduğu bildirilmiş (Baltrušaitytė, vd., 2007). Ülkemizde üretilen ballar üzerine yapılan çalışmalarda en çok çalışılan bal orman gülü balıdır. Orman gülü Doğu Karadeniz yöresine endemik bir orman altı bitkisi olup, orman gülü balından fazla tüketilmesi halinde bal zehirlenmesine neden olmaktadır. Bunun sebebi balda bulunan uçucu ve diterpenoid yapıda olan Grayanatoxindir (Gunduz, vd., 2006; Yılmaz, vd., 2006).

Saf ballar ile sahte ballar üzerine yapılan çalışmalarda mevcuttur. Ahmed, vd., 2007 de yaptıkları çalışmada 7 değişik indian balın fizikokimyasal, termal, reolojik, ve dielektrik pH, kül ve renklerini karşılaştırdı. Bu fizikokimyasal özelliklerin floral kaynakları ile hazırlama ve depolamaya da bağlı olarak değişim gösterdiğini bildirdiler. HPLC ve HPAEC-PAD gibi çeşitli kromatografik yöntemler karbohidrat analizleri için kullanılmış ve balların %60-70 oranında oligosakkarit içerdiği, % 10 civarında disakkarit içerdiği bildirilmiştir (Morales, vd., 2008).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve satın alındıkları firma ve özellikleri Tablo 2’de verilmektedir. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup değişik firmalardan temin edilmiştir.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve satın alındıkları firmalar

Adı	Satın alındığı firma
Asetonitril	J.T.Baker, Holland
Metanol	J.T.Baker, Holland
Sakkaroz	Sigma-Aldrich, USA
D- Glukoz	Acros, Belgium
D-Fruktoz	Acros, USA
D-Arabinoz	Supelco, USA
D-Riboz	Supelco, USA
Maltoz Monohidrat	Supelco, USA
5-Hidroksimetil-2-Furfural	Fluka, Germany
Ninhidrin	Sigma-Aldrich, India
L-Prolin	Sigma-Aldrich, China
Formik asit	Sigma-Aldrich, Germany
2-Metoksi Etanol	Fluka Guarante, Germany
2-Propanol	Sigma Aldrich, Germany
Potasyum ferrosiyandırhidrat	Merck, Germany
Çinkoasetat dihidrat	Merck, Germany
5-Hidroksi-2-Furfural	Fluka, Germany
Asetik Asit	Sigma Aldrich, Germany
NaOH	Sigma Aldrich, Germany
TPTZ	Sigma Aldrich, Germany
HCl(%37’lik, 1.19g/L)	Merck, Germany
Etanol	Sigma Aldrich, Germany
FeCl ₃ .6H ₂ O	Merck, Germany
Askorbik Asit	Merck, Germany
Trolox	Merck, Germany
Na ₂ CO ₃	Merck, Germany

2.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan alet-cihazlar ve satın alındıkları firmalar Tablo 3’de gösterilmektedir.

Tablo 3. Çalışmada kullanılan alet-cihazlar ve satın alındıkları firmalar

Adı	Satın alındığı firma
HPLC	Shimadzu, Japan
Refraktometre	Atago
Polarimetre	Beta PPP7 Optical Activity, England
HPLC	Agilent, USA
Su banyosu	Şimşek Laborteknik Ltd. Şti.
Dijital termometre	Fluke, Germany
Mikro filtre (0,45µm)	Millex-HA
Etüv	Heraeus, Germany

2.3. Çalışmada Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan çözeltiler taze hazırlanmış olup pek çoğu buzdobında +4 °C’ de muhafaza edildi. Kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları, hazırlanış şekilleri, ne amaçla kullanıldıkları ve satın alındıkları firmalar Tablo 4’de verildi.

Tablo 4. Çalışmada kullanılan çözeltilerin hazırlanışı

Çözelti adı	Hazırlanışı
%80'lik Asetonitril	800 ml Asetonitril balon jodede saf su ile 1000ml'ye tamamlandı.
%50'lik Metanol	500ml Metanol balon jodede saf su ile 1000ml'ye tamamlandı.
%25'lik metanol	25ml Metanol balon jodede saf su ile 100ml'ye tamamlandı.
%3'lük ninhidrin	3g ninhidrin balon jodede 2-metoksietanol ile 100ml'ye tamamlandı.
Stok prolin çözeltisi	40mg prolin (kurutulmuş) balon jodede saf su ile 50ml'ye tamamlandı.
%50'lik 2-propanol	50ml 2-propanol balon jodede saf su ile 100ml'ye tamamlandı.
Carez I	10,6 g potasyum hekzasiyanoferrat(II) saf su ile çözülüp yine saf su ile balon jodede 100ml'ye tamamlandı.
Carez II	24 g çinko asetat dihidrat saf su ile çözülüp yine saf su ile balon jodede 100ml'ye tamamlandı.
%90'lık Metanol	900 ml Metanol balon jodede saf su ile 1000ml'ye tamamlandı.
10 mM TPTZ'nin 40 mM HCl deki çözeltisi	0.0468 g TPTZ / 5.5 mL 40 mM HCl hazırlandı, sonra üzerine 10.5 mL etanol ilave edildi.
40 mM HCl	% 37'lik 340 µl HCl destile su ile 100 ml'ye tamamlandı.
20 mM FeCl ₃	324,4 mg FeCl ₃ destile suyla 100 ml'ye tamamlandı.
10 mM TPTZ	7,8083 mg TPTZ 2,5 ml 40 mM HCl 'de çözüldü.
1000 µM Askorbik Asit	17,61 mg askorbik asit destile suyla 100 ml'ye tamamlanır. 500, 250 ve 100 µM'lık konsantrasyonlara destile su ile seyreltilerek kullanıldı.
1000 µM Troloks	250 ve (M _A :250,3 g/mol): 25,31 mg Troloks etanolle100 ml'ye tamamlanır. 500, 100 µM'lık konsantrasyonlara etanolle seyreltilerek kullanıldı.
1000 µM FeSO ₄ .7H ₂ O	(M _A :278 g/mol): 27,8 mg FeSO ₄ .7H ₂ O destile suyla 100 ml'ye tamamlanır. 500, 250 ve 100 µM'lık konsantrasyonlara destile su ile seyreltilerek kullanıldı.
Asetat Tamponu (pH 3,6 300 mM)	0,775 g NaCH ₃ COO.3H ₂ O (sodyum asetat trihidrat) ve 4 ml glacial asetik asit saf suyla 250 ml'ye tamamlandı.
FRAP Reaktifi	25 ml Asetat Tamponu : 2,5 ml TPTZ : 2,5 ml FeCl ₃ karıştırılarak ve taze olarak hazırlandı.

2.4. Bal Örneklerinin Alınması ve Saklanması

Çalışmada kullanılan bal örnekleri değişik yerlerden temin edilmiş olup, hepsi uygun laboratuvar şartlarında (20°C-25°C), karanlıkta muhafaza edildi. Kullanılan bal örnekleri, cinsleri, nerelerden ve ne zaman temin edildikleri Ek Tablo 1'de belirtildi.

2.5. Bal Numunelerinin Hazırlanması

Sıvı haldeki bal örnekleri deneyden önce iyice karıştırıldı. İçinde kristal oluşmuş ballardan alınan numuneler, kapalı bir kap içinde, sıcaklığı 60°C'nin altındaki bir su banyosunda yarım saati geçmeyecek şekilde ısıtılarak çözünme sağlandı. Hidroksimetil furfurool tayini için ballar kesinlikle ısıtılmadı (TS 3036, 2002).

2.6. Analiz Metodları

2.6.1. Nem Analizi

Balın nem içeriği, standart referans bir tablodan (Tablo 5) balın kırılma indisine karşın % nem içeriği olarak belirlendi (TS 3036, 2002). Ballarda nem, refraktometre ile tayin edildi. Refraktometrenin prizmaları temiz ve kuru olması sağlandı. Homojenize edilmiş olan bal numunesinden alınan yeteri kadar bal refraktometrenin prizmaları arasına konup kapağı kapatıldı. Gerekli su bağlantıları kurulup numunenin konulduğu bölgenin sıcaklığı 20°C 'a ayarlandı. Balın kırılma indisi okunup kaydedildi.

Kullanılan refraktometrede tam 20°C'de okuma yapmanın mümkün olmadığı durumlarda, okuma yapılan sıcaklık ölçüldü. 20°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta ölçme yapılmışsa, okunan kırılma indisi değerine her 1°C için 0,0002 eklenirken, 20°C'nin altındaki her 1°C için 0,0002 çıkarıldı. Böylece, 20°C'deki kırılma indisi değeri bulundu. Tablo 5'den, okunan kırılma indisi değerinin karşılığı olan yüzde nem okundu.

Tablo 5. Balın 20°C sıcaklıktaki kırılma indisi ile yüzde nem muhtevası arasındaki ilişki

Kırılma İndisi (20°C)	Rutubet Muhtevası (%)	Kırılma İndisi (20°C)	Rutubet Muhtevası (%)	Kırılma İndisi (20°C)	Rutubet Muhtevası (%)
1,5044	13,0	1,4940	17,0	1,4840	21,0
1,5038	13,2	1,4935	17,2	1,4835	21,2
1,5033	13,4	1,4930	17,4	1,4830	21,4
1,5028	13,6	1,4925	17,6	1,4825	21,6
1,5023	13,8	1,4920	17,8	1,4820	21,8
1,5018	14,0	1,4915	18,0	1,4815	22,0
1,5012	14,2	1,4910	18,2	1,4810	22,2
1,5009	14,4	1,4905	18,4	1,4805	22,4
1,5002	14,6	1,4900	18,6	1,4800	22,6
1,4997	14,8	1,4895	18,8	1,4795	22,8
1,4992	15,0	1,4890	19,0	1,4790	23,0
1,4987	15,2	1,4885	19,2	1,4785	23,2
1,4982	15,4	1,4880	19,4	1,4780	23,4
1,4976	15,6	1,4875	19,6	1,4775	23,6
1,4971	15,8	1,4870	19,8	1,4770	23,8
1,4966	16,0	1,4865	20,0	1,4765	24,0
1,4961	16,2	1,4860	20,2	1,4760	24,2
1,4956	16,4	1,4855	20,4	1,4755	24,4
1,4951	16,6	1,4850	20,6	1,4750	24,6
1,4946	16,8	1,4845	20,8	1,4745	24,8

2.6.2. HMF Analizi

HMF; UV detektörlü, ters faz HPLC kullanarak, sulu örneğin hazırlanması süzme işlemi ve saflaştırma işleri ile tayin edilmektedir. Sinyal bilinen konsantrasyondaki standartların karşılaştırılması ile gerçekleştirilir (Jeuring ve F. Koppers, 1980).

Standart çözeltiler: 5-Hidroksilmetil-2-Furfural 2,2 mg/L, 4,4 mg/L, 6,6 mg/L, 8,8 mg/L ve 11,0 mg/L konsantrasyonunda saf su içerisinde hazırlandı. Çözeltiler günlük hazırlanarak kullanıldı. Standart madde 4-8 °C'de (Azot altında) satın alındı.

5 g bal örneği hassas bir şekilde tartılarak 100 ml'lik balon jodede saf su ile çözülüp tamamlandı. Çözelti 0.45 µm filtreden geçilerek viallere alındı ve şartlanmış olan HPLC sistemine enjekte edildi.

Cihaz uygun şartlara geldiği zaman üst fazdan 100 µl alınarak enjekte edildi. Standartlara karşı miktar tayini yapıldı.

Numunenin HMF içeriği, HMF olarak mg/kg olarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı.

$$\text{HMF mg/kg} = \frac{V_1}{M} \times \frac{1}{V_2} \times (y - b_0) / m$$

Burada;

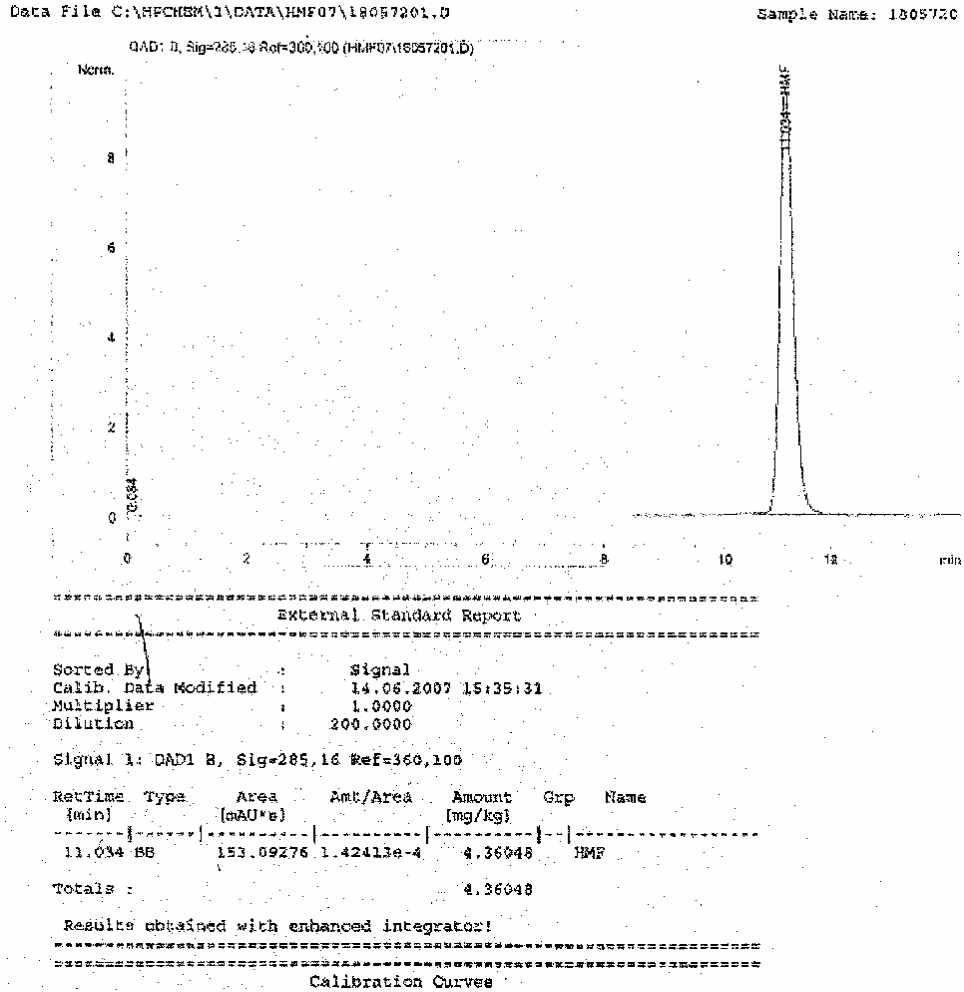
$V_1 = 5$ g numuneden naftalin ekstraksiyonu için kullanılan sikloheksanın hacmi, ml

$V_2 = \text{HPLC' ye enjekte edilen çözelti hacmi, ml}$

$m = \text{Numunesinin kütlesi, g}$

$(y - b_0) / m = \text{kalibrasyon sabiti}$

HMF 285 nm' de en büyük absorbans vermektedir. Söz konusu bu durum HMF için spesifiktir. Şekil 6'da HMF standardına ait pik gösterildi.



Şekil 6. HMF standartına ait pikin grafiği

Kalibrasyon çözeltisi hazırlamak için 110 mg HMF 100 ml'lik balon jøjeye tartıldı ve saf su ile 100 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan 110 mg / 100 ml'lik çözeltiden sırasıyla 10 µl, 20 µl, 30 µl, 40 µl ve 50 µl enjekte ettirildi. 2,2 mg/kg, 4,4 mg/kg, 6,6 mg/kg, 8,8 mg/kg ve 11,0 mg/kg kalibrasyon standartları enjekte edilmiş oldu. Verilen standartlara karşın elde edilen sonuçlara göre kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 11).

2.6.3. HPLC ile Şeker Analizleri

Bu metod ile ballarda fruktoz, glukoz, sakkaroz, turanos ve maltoz gibi şekerler tayin edilebilmektedir. Bunların yanı sıra diğer şekerler (melezitoz, erloz, izomaltoz, rafinoz) de bu yöntemle tespit edilebilmektedir. Bu yöntemin esası, filtre edilmiş bal çözeltisinin şeker içeriği RI-dedektör ile HPLC'de tayinine dayanmaktadır. Geliş zamanlarına göre pikler belirlenmektedir (Bogdanov, Baumann, 1998).

Çalışmada fruktoz, glukoz, sakkaroz, maltoz, riboz ve arabinoz şeker standartları ile çalışıldı. Öncelikle cihazın kalibrasyonu için bu şekerlerin standart çözeltileri hazırlandı. Bunun için; Fruktozdan 2.000 g, glukozdan 1.500 g, sakkarozdan 0.250 g tartılıp hepsi 100 ml'lik ölçülü balona aktarıldı. %25'lik Metanol ile çözülp işaret çizgisine kadar yine %25'lik metanol ile tamamlandı. Standart çözeltiden değişik konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı (Tablo 6). Böylece hazırlanmış olan standart çözeltileri 0,45 µm filtreden geçirilip viallere alındı. Bu standart çözeltileri HPLC cihazında RI- detektöründe okutarak geliş zamanlarına göre kalibrasyon grafikleri oluşturuldu (Şekil 7, 8, 9) .

Tablo 6. Fruktoz, glukoz, sakkaroz standart çözeltisinden hazırlanan kalibrasyon çözeltileri

Standart şeker çözeltileri	Hazırlanışı	Konsantrasyonları Fruktoz/Glukoz/Sakkaroz
Standart şeker çözeltisi 1	300 µl alıp 5 ml'lik balon jøjede işaret çizgisine kadar %25'lik metanolla tamamlandı.	0,012 / 0,009 / 0,002
Standart şeker çözeltisi 2	600 µl alıp 5 ml'lik balon jøjede işaret çizgisine kadar %25'lik metanolla tamamlandı.	0,026 / 0,018 / 0,003
Standart şeker çözeltisi 3	1200 µl alıp 5 ml'lik balon jøjede işaret çizgisine kadar %25'lik metanolla tamamlandı.	0,049 / 0,036 / 0,006
Standart şeker çözeltisi 4	2400 µl alıp 5 ml'lik balon jøjede işaret çizgisine kadar %25'lik metanolla tamamlandı.	0,099 / 0,074 / 0,013
Standart şeker çözeltisi 5	Standart şeker çözeltisinin kendisi direk kullanıldı.	0,198 / 0,148 / 0,025

Maltoz, riboz, arabinozdan sırayla hepsinden 0,500 g tartılıp 100 ml'lik balon jodede çizgiye kadar %25'lik metanol ile tamamlandı. Bundan değişik konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı (Tablo 7). Standart kalibrasyon çözeltileri 0,45 µm filtreden geçirilip viallere alındı. HPLC cihazında RI- detektöründe okutulurken geliş zamanlarına göre bir kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 10, 13, 14).

Tablo 7. Maltoz, riboz, arabinoz standart çözeltilerinden hazırlanan kalibrasyon çözeltileri

Standart şeker çözeltileri	Hazırlanışı	Konsantrasyonları Maltoz / Riboz / Arabinoz
Standart şeker çözeltisi 1	200 µl alıp 5 ml'lik balon jodede işaret çizgisine kadar %25'lik metanolle tamamlandı.	0,002/ 0,002/ 0,002
Standart şeker çözeltisi 2	400 µl alıp 5 ml'lik balon jodede işaret çizgisine kadar %25'lik metanolle tamamlandı.	0,004/ 0,004/ 0,004
Standart şeker çözeltisi 3	600 µl alıp 5 ml'lik balon jodede işaret çizgisine kadar %25'lik metanolle tamamlandı.	0,006/ 0,006/ 0,006
Standart şeker çözeltisi 4	800 µl alıp 5 ml'lik balon jodede işaret çizgisine kadar %25'lik metanolle tamamlandı.	0,008/ 0,008/ 0,008
Standart şeker çözeltisi 5	1000 µl alıp 5 ml'lik balon jodede işaret çizgisine kadar %25'lik metanolle tamamlandı.	0,010/ 0,010/ 0,010

Homojenize edilmiş bal numunelerinden alınan 5 g'lık tartımlar 40 ml saf suda çözüldükten sonra 100 ml'lik ölçülü balona aktarıldı. Üzerine 25 ml metanol ilave edildi. Saf su ile işaret çizgisine kadar tamalanıp ağzı kapatıldı. Hazırlanan çözeltiler 0,45 µm filtreden geçirilerek viallere alındı ve şartlanmış olan HPLC sistemine enjekte edildi.

2.6.4. Optik Çevirme

Bu metod tüm bal örneklerine uygulanabilmektedir. Bu yöntemle salgı ballarının optik çevirmesi pozitif değer verirken çiçek ballarının ki ise negatif değer vermektedir (Junk ve Pancoast; Battaglini ve G. Bosi, 1973). Optik çevirme polarimetre cihazı ile ölçülmektedir.

12 g bal tartılıp saf suda çözüldü ve 100 ml'lik ölçülü balona aktarıldı. Üzerine 10 ml Carrez I çözeltisi ilave edildi ve 30 dk boyunca çalkalandı. Sonra 10 ml Carrez II çözeltisi katıldı ve yine 30 dk boyunca çalkalandı. Saf su ile 100 ml'ye tamamlandı. Numune çözeltisi bir gün bekletildi. Ertesi gün çözeltiler süzüldü. Polarimetre tüpü saf su ile

dolduruldu ve cihaz sıfırlandı. Sonra polarimetre tüpü süzüntü ile çalkalandı. Polarimetre tüpü süzüntü ile dolduruldu ve optik çevirme okundu. Bu işlem bir kez daha tekrar edildi.

2.6.5. Prolin

Ballarda Prolin tayini, ürünlerin prolin miktarının tayinini amaçlamaktadır. Prolin miktarının belirli bir değerin altına düşmesi balın saflığının bozulduğuna işarettir. Prolin içeriği ninhidrin ile renk belirginleştirilerek, bir prolin standartına karşın tayin edildi.

Prolin ve ninhidrin renkli bileşiklerdir. 2-propanol ilavesinden sonra örnek çözelti etkisizleştirilir ve referans bir çözeltinin maksimum dalga boyu tayin edilmektedir. Prolin içeriği değerler arasındaki ilişkiyi tayin edilmektedir (Ough, 1960).

Kurutulmuş prolinin 40 mg'ı saf su ile çözülüp balon jodede 50 ml'ye tamamlandı. Hazırlanmış stok prolin çözeltisinden 0,5 ml, 1 ml ve 2 ml alınarak balon jodelerde 25 ml'ye seyreltilerek standart prolin çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden 0,5'er ml alınarak cam tüplere konuldu. Üzerlerine 1 ml formik asit ve 1 ml %3'lük ninhidrin çözeltisi ilave edilip tüpler dikkatlice ve kuvvetlice 15 dk çalkalandı. Çalkalama bitiminde kaynayan su banyosunda 15 dk tutuldu. Sonra 70°C'lik su banyosunda 10 dk tutuldu. Sürenin hemen bitiminde tüplere 5 ml %50'lik 2-propanol çözeltisi ilave edildi. Tüpler alt üst edilerek spektrofotometrede 510 nm'de okundu (Tablo 8).

Tablo 8. Standart prolin çözeltilerin 510 nm'deki okunan absorban ve konsantrasyonları

Konsantrasyon	Absorbans
0	0
320	0,251
640	0,422
1280	0,906

Standart prolin çözeltilerin 510 nm'de okunan absorban ve konsantrasyonlarına karşın kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 12).

5 g bal tartılıp 50 ml saf su ile çözülüp balon jøjeye aktarıldı ve 100 ml'ye saf su ile tamamlandı. Tüp alt üst edilerek çalkalandı. Bal çözeltilisinden 0,5 ml alınıp deney tüpüne konuldu. Bir de kör numune için 0,5 ml saf su deney tüpüne kondu. Üzerlerine 1 ml formik asit ve 1ml %3'lük ninhidrin çözeltilisi ilave edilip tüpler dikkatlice ve kuvvetlice 15 dk çalkalandı. Çalkalama bitiminde kaynayan su banyosunda 15 dk tutuldular. Sonra 70°C'lik su banyosunda 10 dk tutuldular. Sürenin hemen bitiminde tüplere 5 ml 2-propanol çözeltilisi ilave edildi. Tüpler alt üst edilerek spektrofotometrede 510 nm'de konsantrasyonları (mg/kg) okundu.

2.6.6. Renk Analizi

Ballarda renk analizinin esası, spektrofotometrede 560 nm'de balların absorbanlarının okunmasına dayanmaktadır.

Yüzde geçirgenliğin 10'luk tabanda logaritması alınıp 100'e bölünmesi ile optik yoğunluk elde edilir (White, 1984).

Spektrofotometre cihazı 560 nm'de glisine karşın sıfırlama yapıldı. Ballar 1cm'lik küvetlere dolduruldu. Küvetlerde hava kabarcığı olmamasına dikkat edildi. Kristalize olmuş ballar 60 °C'yi geçmeyecek şekilde ısıtılarak homojenize hale getirilerek küvetlere dolduruldu. Balların spektrofotometrede gliserine karşın 560 nm'de absorbanları okundu ve Tablo 9'dan renklerine bakıldı. Okunan optik yoğunluğa karşın gelen renge bakıldı.

Tablo 9. ABD'de bal gıda kodeksine göre balın rengi (White,1984).

Color Name	Pfund Scale, milimeters	Optical Density
Water White	<9	0,0945
Extra White	9 – 17	0,189
White	18 – 34	0,378
Extra Light Amber	35 – 50	0,595
Light Amber	51 – 85	1,389
Amber	86 – 114	3,008
Dark Amber	>114	-----

2.6.7. Toplam Fenolik Madde Tayini

Slinkard ve Singleton (1977) tarafından ileri sürülen metoda göre numunedeki toplam çözülebilir fenolik madde Folin-Ciocalteu reaktifi ile 760 nm'de maksimum absorbens veren renkli bir kompleks oluşturmaktadır. Gallik asit ile standart çalışma grafiği hazırlanarak tayin yapıldı. Cihaza verilen standarta karşı kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 15).

Tablo 10. Toplam polifenolik madde tayininde yapılan pipetleme işlemleri

	Kör	Standart	Test
Distile su	0.1 mL	-	-
Standart (değişik konsantrasyonlarda)	-	0.1 mL	-
Bal numunesi (0.2 g/mL)	-	-	0.1 mL
Distile su	5 mL	5 mL	5 mL
0.2 N Folin Reaktifi	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL
Tüpler vorteks ile karıştırılır ve 3 dakika sonra			
%2 Na ₂ CO ₃	1.5 mL	1.5 mL	1.5 mL
700 nm'de köre karşı absorbens okunur			

2.6.8. FRAP (Fe(III) İndirgeme Antioksidan Kapasite) Metodu ile Antioksidan Aktivite Tayini

FRAP metodu (Fe(III)-TPTZ-'2,4,6-tris (2-pyridly)-S-triazin) kompleksinin antioksidanlar varlığında indirgenerek mavi renkli kompleks Fe(II)-TPTZ oluşması ve bu kompleksin 593 nm'de maksimum absorbens vermesi esasına dayanmaktadır (Benzie and Strain, 1999). Bu amaçla 3 mL FRAP reaktifi [300 mM pH 3.6 asetat tamponu : 10 mM TPTZ : 20 mM FeCl₃ (10:1:1)] ile 100 µL numune karıştırıldı ve 4 dk sonra 593 nm'de absorbens okundu. Sonuçlar standart antioksidan C vitamini ile karşılaştırmalı olarak açıklandı.

Tablo 11. FRAP tayininde yapılan pipetleme işlemleri

	Kör _{met}	Test (Numune)	Renk Körü _{test(met)}	Renk Körü _{test(su)}	Troloks	FeSO ₄ .7H ₂ O
FRAP Reaktifi	3 ml	3 ml	-	-	3 ml	3 ml
Numune	-	100 µl	100 µl	100 µl	-	-
Askorbik Asit (Değişen kons)	-	-	-	-	-	-
Troloks (Değişen kons)	-	-	-	-	100 µl	-
FeSO ₄ .7H ₂ O (Değişen kons)	-	-	-	-	-	100 µl
Destile Su	-	-	-	3 ml	-	-
Etanol	-	-	-	-	-	-
Metanol	100 µl	-	3 ml	-	-	-
Aseton	-	-	-	-	-	-
0. dakikada ve 4. dakikada 593 nm'de absorbands okunur.						

met: metanol

et: etanol

ast: aseton

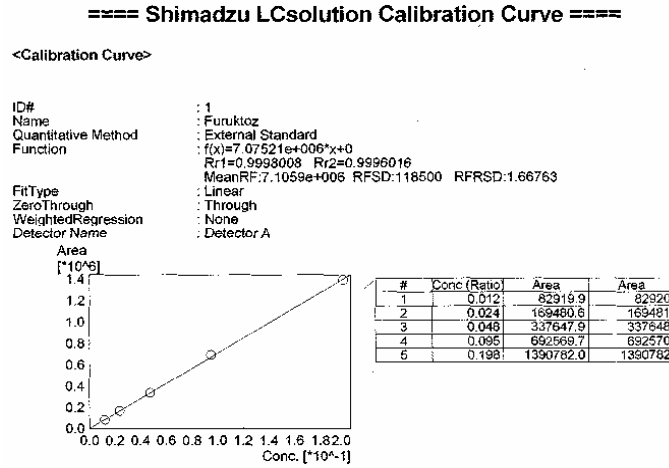
Renk Körü_{test(met)} : Metanolde çözünen numune için renk körüRenk Körü_{test(su)} : Suda çözünen numune için renk körüFRAP Değeri : $\Delta A_{593 \text{ nm}} \text{ test sample} / A_{593 \text{ nm}} \text{ standart} \times \text{FRAP Value of Standart (1000 } \mu\text{M)}$

3. BULGULAR

Şeker şurubu ile beslenmiş arıların ürettiği bal ile kaliteli balların kimyasal ve fiziksel özellikleri 12 ayrı parametreye göre ölçüldü ve karşılaştırılmalar yapıldı. Çalışmada 13 adet şekerli ve 37 adet kaliteli toplam 50 bal örneğinde 13 ayrı parametre ölçümü yapıldı. Çalışmada kullanılan kaliteli bal örnekleri kestane, karışık, çam, orman gülü, akasya ve yonca balından oluşmaktadır. Balların şeker analizleri ve HMF değerleri HPLC ile tayin edildi. Renk ve prolin amino asidi spektrofotometre ile, nem çevirme acısı ile refraktometre ile ölçüldü. Buna göre her bir parametre için elde edilen aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri aşağıda sırasıyla verilmektedir.

3.1. Fruktoz Analiz Sonuçları

Fruktoz tayininde HPLC cihazına verilen standartlara karşın kalibrasyon grafiği bulundu (Şekil 7).



Şekil 7. Fruktoz tayini için kalibrasyon grafiği

Tablo 12’de çalışılan ballarda bulunan fruktoz’un % aritmetik ortalama değerleri ile standart sapmaları verilmektedir. Ballarda % fruktoz miktarı % 30 ile % 41 arasında değişim göstermektedir. Şeker şerbeti ile beslenmiş arılardan elde edilen ballardaki fruktoz oranı kaliteli ballardan daha düşük olmasına rağmen bu fark istatistikî yönden anlamlı

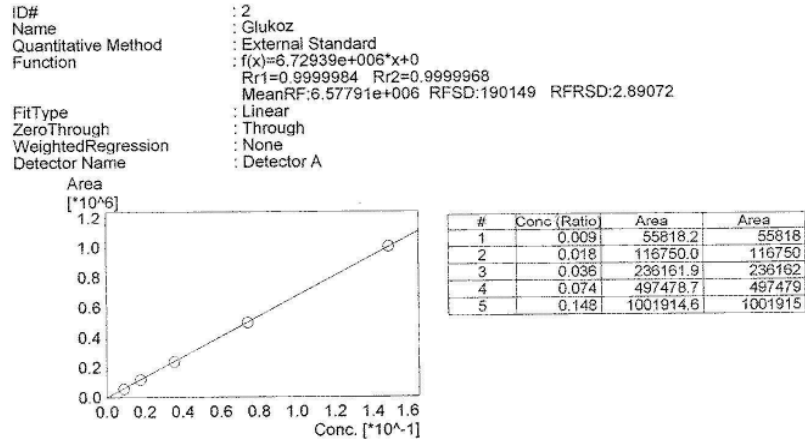
değildir ($p>0.05$). En düşük fruktoz oranına sahip bal çam balı iken akasya ve yonca balları en yüksek fruktoz değerine sahip bulundu. Kaliteli bal ile şeker balı arasında % Fruktoz değeri açısından anlamlı bir fark bulunmadı ($p = 0,784$).

Tablo 12. Ballarda ortalama % fruktoz değerleri ve standart sapma

Bal Türü	Ortalama Değer ± Standart Sapma	Bal Türü	Ortalama Değer ± Standart Sapma
Tüm ballar (n=50)	36,26 ±4,54	Karışık (n=30)	36,53±5,00
Şeker balı (n=13)	35,96±4,73	Orman gülü (n=3)	36,30±1,05
Kaliteli bal (n= 37)	36,37±4,54	Akasya (n=2)	41,80±1,12
Kestane (n=11)	36,21±3,50	Yonca (n=2)	40,48±1,25
Çam (n=4)	30,30±1,68		

3.2. Glukoz Analiz Sonuçları

Glukoz tayininde HPLC cihazına verilen standartlara karşın kalibrasyon grafiği bulundu (Şekil 8).



Şekil 8. Glukoz tayini için kalibrasyon grafiği

Tablo 13'de çalışılan ballarda bulunan % glukoz değerleri verilmektedir. Ballarda % glukoz miktarı % 20 ile % 30 arasında değişim göstermektedir. Şeker şerbeti ile beslenmiş arıların ürettiği bal ile yonca balının glukoz değeri en yüksek (%31), doğal yolla üretilen

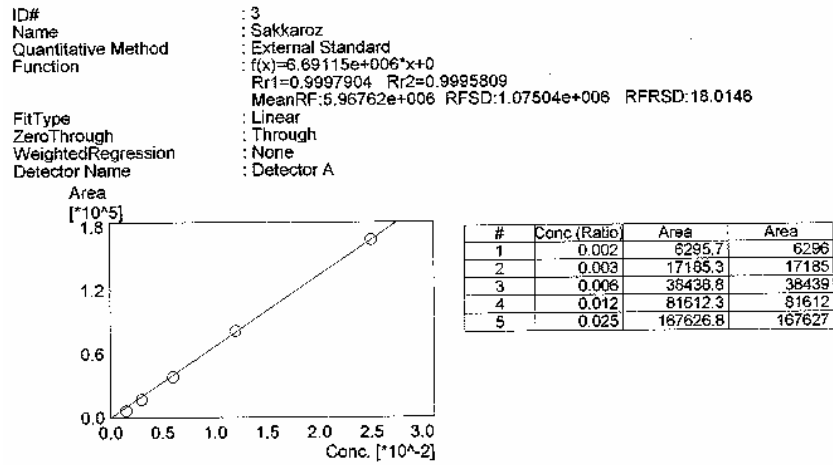
balların ve kestane ballarının glukoz oranı nispeten düşük (% 20-25) bulundu. Kaliteli bal ile şeker balı arasında % Glukoz değeri açısından anlamlı bir fark bulundu ($p = 0,000$).

Tablo 13. Ballarda ortalama % glukoz değerleri ve standart sapma

Bal Türü	Ortalama Değer ± Standart Sapma	Bal Türü	Ortalama Değer ± Standart Sapma
Tüm ballar (n=50)	26,27±4,95	Karışık (n=30)	28,81±4,01
Şeker balı (n=13)	30,53±2,24	Orman gülü (n=3)	23,70±1,97
Kaliteli bal (n= 37)	24,79±4,78	Akasya (n=2)	25,67±0,54
Kestane (n=11)	20,78±2,87	Yonca (n=2)	31,40±0,66
Çam (n=4)	25,07±0,76		

3.3. Sakkaroz Analiz Sonuçları

Sakkaroz tayininde HPLC cihazına verilen standartlara karşın kalibrasyon grafiği bulundu (Şekil 9).



Şekil 9. Sakkaroz tayini için kalibrasyon grafiği

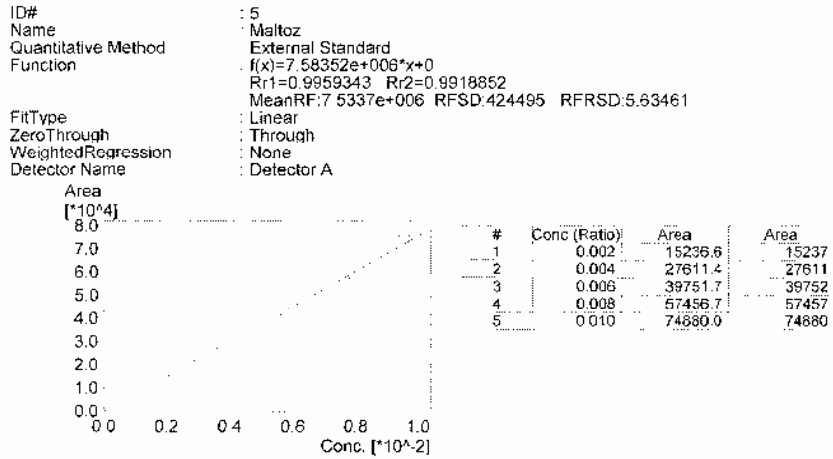
Şeker şerbeti ile beslenmiş ve doğal yolla üretilmiş balların sakkaroz değerleri % 1.0 in altında bulundu. Şeker balları ile diğer ballar arasında anlamlı bir fark bulunmadı (Tablo 14). Kaliteli bal ile şeker balı arasında % Sakkaroz değeri açısından anlamlı bir fark yoktur ($p = 0,625$).

Tablo 14. Balların ortalama % sakkaroz değerleri ve standart sapma

Bal Türü	Ortalama Değer ± Standart Sapma	Bal Türü	Ortalama Değer ± Standart Sapma
Tüm ballar (n=46)	0,18±0,39	Karışık (n=27)	0,15±0,26
Şeker balı (n=12)	0,19±0,34	Orman gülü (n=3)	0,83±1,35
Kaliteli bal (n= 34)	0,18±0,41	Akasya (n=2)	0,19±0,05
Kestane (n=11)	0,05±0,03	Yonca (n=2)	0,17±0,03
Çam (n=4)	0,21±0,11		

3.4. Maltoz Analiz Sonuçları

Maltoz tayininde HPLC cihazına verilen standartlara karşın kalibrasyon grafiği bulundu (Şekil 10).



Şekil 10. Maltoz tayini için kalibrasyon grafiği

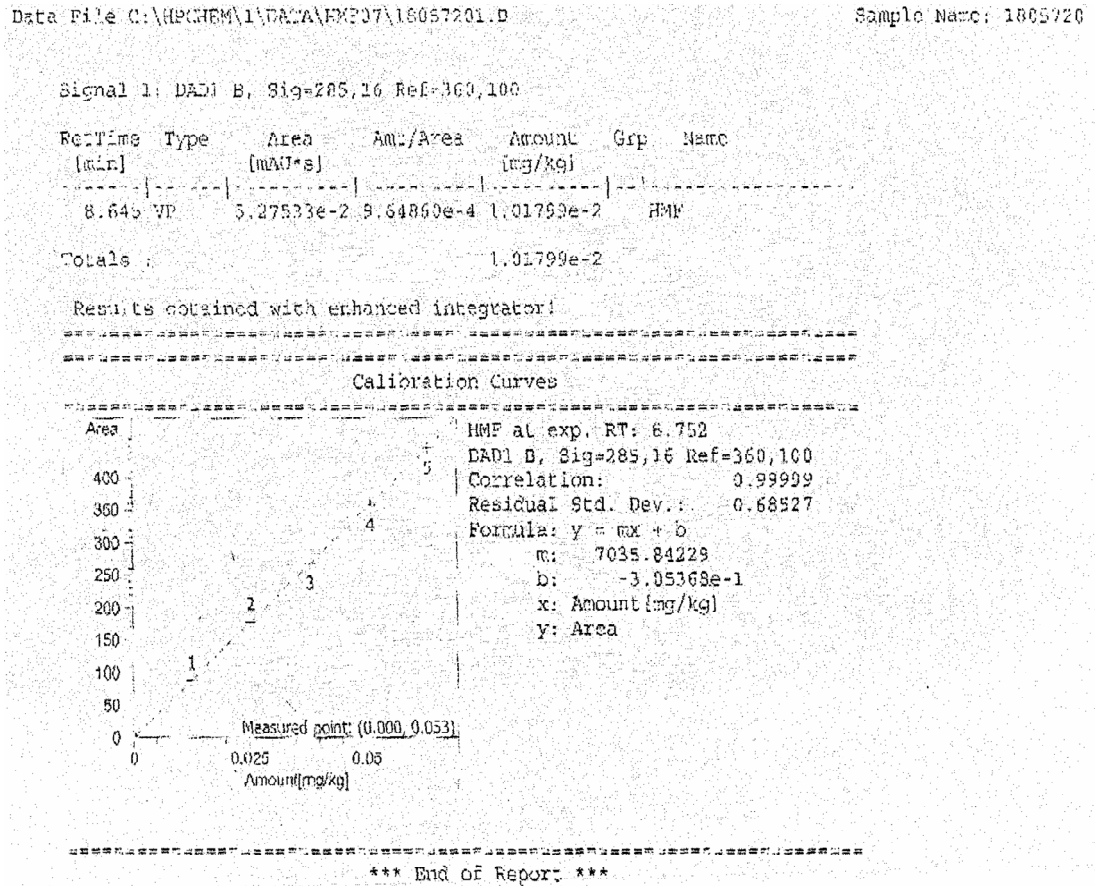
En yüksek maltoz değerine sahip bal çam balı olup onu yonca balı ve şeker balı takip etmektedir (Tablo 15). Kaliteli balların maltoz oranı şeker ballarından daha düşük bulunmasına rağmen arasındaki farklılık istatistik olarak anlamlı değildir ($p > 0.05$). Kestane balı ile orman gülü balı en düşük maltoz değerine sahip bal olarak bulundular.

Tablo 15. Balların ortalama % maltoz değerleri ve standart sapma

Bal türü	Ortalama değer ± Standart sapma	Bal türü	Ortalama değer ± Standart sapma
Tüm ballar (n=50)	1,32±1,58	Karışık (n=29)	1,61±0,84
Şeker balı (n=13)	1,89±0,64	Orman gülü (n=3)	0,76±1,04
Kaliteli bal (n= 36)	1,11±1,24	Akasya (n=2)	1,15±0,04
Kestane (n=11)	0,07±0,03	Yonca (n=2)	2,13±0,05
Çam (n=4)	2,15±1,75		

3.5. HMF Analiz Sonuçları

HMF tayininde HPLC cihazına verilen standartlara karşın kalibrasyon grafiği bulundu (Şekil 11).



Şekil 11. HMF tayini için kalibrasyon grafiği

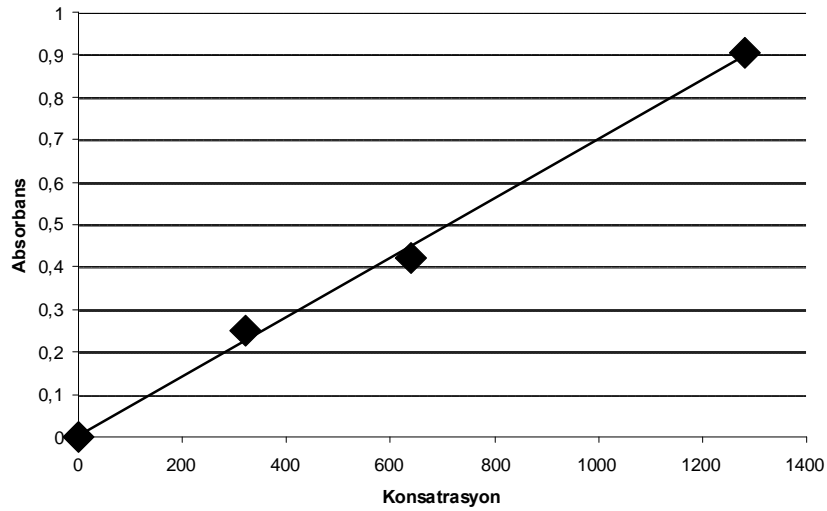
Şeker şerbeti ile beslenmiş ballar ile normal balların HMF değerleri arasında anlamlı bir farklılık gözlenmedi. En düşük HMF değerine sahip bal akasya balı ve en yüksek orman gülü balı bulundu (Tablo 16). Balların ortalama değerlerine ait standart sapma değerlerinin oldukça yüksek olması balların HMF değerlerinin çok değişken olduğunu göstermektedir. Kaliteli bal ile şeker balı arasında HMF (mg/kg) değeri açısından anlamlı bir fark bulunmadı ($p = 0,974$).

Tablo 16. Balların ortalama HMF (mg/kg) değerleri ve standart sapma

Bal türü	Ortalama değer \pm Standart sapma	Bal türü	Ortalama değer \pm Standart sapma
Tüm ballar (n=50)	14,57 \pm 18,58	Karışık (n=30)	11,11 \pm 15,97
Şeker balı (n=13)	9,86 \pm 7,79	Orman gülü (n=3)	24,05 \pm 26,75
Kaliteli bal (n= 37)	16,23 \pm 17,82	Akasya (n=2)	2,84 \pm 0,80
Kestane (n=7)	21,15 \pm 23,32	Yonca (n=2)	45,02 \pm 1,81
Çam (n=4)	7,06 \pm 11,38		

3.6. Prolin Analiz Sonuçları

Prolin tayininde spektrofotometrede standart prolin çözeltilerine karşın kalibrasyon grafiği bulundu (Şekil 12).



Şekil 12. Prolin tayini için kalibrasyon grafiği

Çalışılan balların prolin amino asidi değerleri 296 ile 742 (mg/kg) arasında değişim göstermekte olup saf balların prolin değerlerinin 2-3 kat daha yüksek olduğu bulundu (Tablo 17). Bu fark istatistiki olarak da anlamlı bulundu ($p = 0,000$).

Tablo 17. Balların ortalama prolin (mg/kg) değerleri ve standart sapma

Bal Türü	Ortalama Değer ± Standart Sapma	Bal Türü	Ortalama Değer ± Standart Sapma
Tüm ballar (n=47)	543,67±257,18	Karışık (n=30)	492,12±257,96
Şeker balı (n=13)	296,76±94,27	Orman gülü (n=3)	675,45±244,84
Kaliteli bal (n= 34)	638,07±236,15	Akasya (n=2)	602,3±78,66
Kestane (n=8)	742,23±242,62	Yonca (n=2)	602,94±54,31
Çam (n=4)	391,29±153,62		

3.7. Polarize Işığın Çevirme Açısı ²⁰ [α] D Sonuçları

Çalışılan balların optik çevirme açıları (²⁰ [α] D) şeker balları ve çam balında pozitif yönde ve diğer ballarda negatif yönde değişim göstermektedir (Tablo 18). Akasya balı en yüksek negatif çevirme açısına, çam balı ise en yüksek pozitif çevirme açısına sahip bal bulundu. Saf bal ile şeker balı arasında polarize ışığın çevirme açısı arasındaki fark istatistiki olarak anlamlı bulundu ($p = 0,023$).

Tablo 18. Balların ortalama optik çevirme değerleri ve standart sapma

Bal Türü	Ortalama Değer ± Standart Sapma	Bal Türü	Ortalama Değer ± Standart Sapma
Tüm ballar (n=50)	-0,79±2,53	Karışık (n=30)	-0,68±2,76
Şeker balı (n=13)	0,28±3,19	Orman gülü (n=3)	-1,02±0,635
Kaliteli bal (n= 37)	-1,16±2,19	Akasya (n=2)	-3,88±0,71
Kestane (n=11)	-1,86±1,33	Yonca (n=2)	-1,73±0,65
Çam (n=4)	1,95±0,84		

3.8. Nem Analiz Sonuçları

Ballardaki nem oranı % 16 ile 17 arasında değişim göstermekle birlikte nem bakımından aralarında anlamlı bir farklılık bulunmamaktadır (Tablo 19). Kaliteli bal ile şeker balı arasında % nem değeri açısından fark anlamlı derecededir ($p = 0,04$).

Tablo 19. Balların ortalama nem değerleri ve standart sapma

Bal Türü	Ortalama Değer \pm Standart Sapma	Bal Türü	Ortalama Değer \pm Standart Sapma
Tüm ballar (n=50)	17,33 \pm 1,38	Karışık (n=30)	17,22 \pm 1,60
Şeker balı (n=13)	16,66 \pm 1,11	Orman gülü (n=3)	17,64 \pm 1,88
Kaliteli bal (n= 37)	17,57 \pm 1,40	Akasya (n=2)	17,8 \pm 1,11
Kestane (n=11)	17,60 \pm 0,89	Yonca (n=2)	16,88 \pm 2,23
Çam (n=4)	17,51 \pm 0,88		

3.9. Renk Absorbansı Analiz Sonuçları

Karamel-glisin standardı kullanılarak 560 nm’de absorbansın ölçümü ile elde edilen absorbans değerlerinden yola çıkılarak hazırlanan Pfund skalasına (Tablo 9) göre balların renkleri absorbans cinsine göre 0.28 ile 1.20 arasında değişmektedir (Tablo 20). Elde edilen absorbans değerlerine göre kestane ve çam balları koyu renkte (amber renginde) ve akasya, yonca balları çok açık renkli bal olarak tespit edildi. Balların gözle görünen renklerine göre de kestane ve çam balları koyu renkli ballardan, karışık yayla çiçeklerinden oluşan ballar ise amber renginde idi. Yani balın rengi ile absorbansı arasında lineer bir ilişki bulunmaktadır. Genelde çiçek ballarının rengi açık, çam ve kestane ballarının rengi koyu bulundu. Fakat kaliteli bal ile şeker balı arasında renk bakımından farklılık anlamlı değildir ($p = 0,192$).

Tablo 20. Balların ortalama renk değerleri ve standart sapma

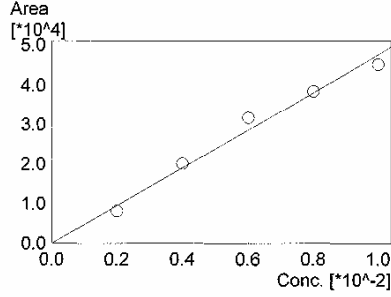
Bal Türü	Ortalama Absorbans ± Standart Sapma	Bal Türü	Ortalama Absorbans ± Standart Sapma
Tüm ballar (n=50)	0,74±0,53	Karışık (n=30)	0,54±0,43
Şeker balı (n=13)	0,58±0,56	Orman gülü (n=3)	0,92±0,73
Kaliteli bal (n= 37)	0,81±0,52	Akasya (n=2)	0,47±0,04
Kestane (n=11)	1,20±0,52	Yonca (n=2)	0,28±0,05
Çam (n=4)	1,01±0,38		

3.10. Riboz Analiz Sonuçları

Riboz tayininde HPLC cihazına verilen standartlara karşın kalibrasyon grafiği bulundu (Şekil 13).

<Calibration Curve>

ID# : 1
 Name : Riboz
 Quantitative Method : External Standard
 Function : f(x)=4.76019e+006*x+0
 Rr1=0.9895659 Rr2=0.9792408
 MeanRF:4.75038e+006 RFS:463253 RFRSD:9.75191
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Through
 WeightedRegression : None
 Detector Name : Detector A



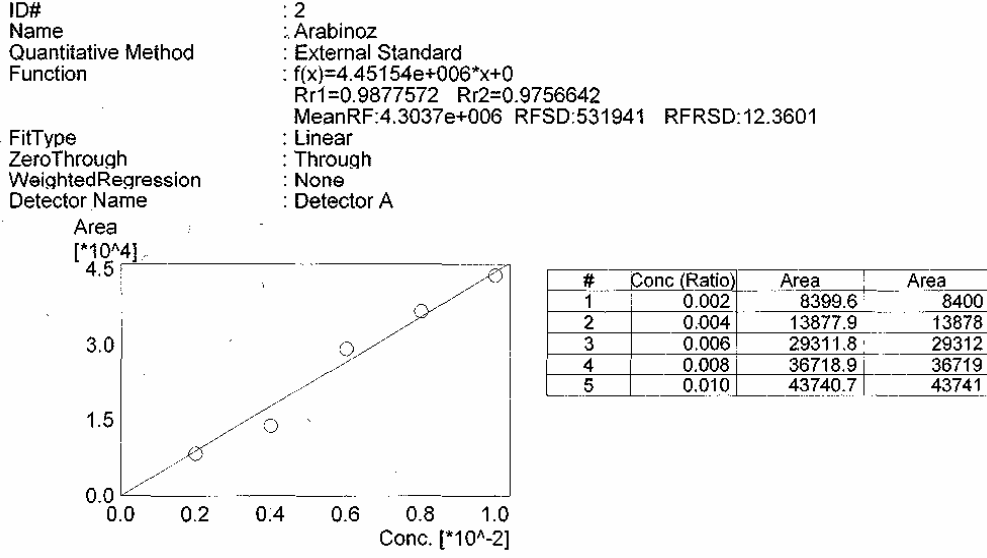
#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.002	8191.3	8191
2	0.004	20141.8	20142
3	0.006	31739.6	31740
4	0.008	38495.7	38496
5	0.010	45188.8	45189

Şekil 13. Riboz tayini için kalibrasyon grafiği

Çalışılan balların sadece kestane ve çam ballarında riboz şekeri görüldü ve miktarı %1' in altında bulundu. Kestane ballarında riboz oranı, $0,3838 \pm$ ve çam ballarında $0,2324 \pm$ olarak bulundu.

3.11. Arabinoz Analiz Sonuçları

Arabinoz tayininde HPLC cihazına verilen standartlara karşın kalibrasyon grafiği bulundu (Şekil 14).

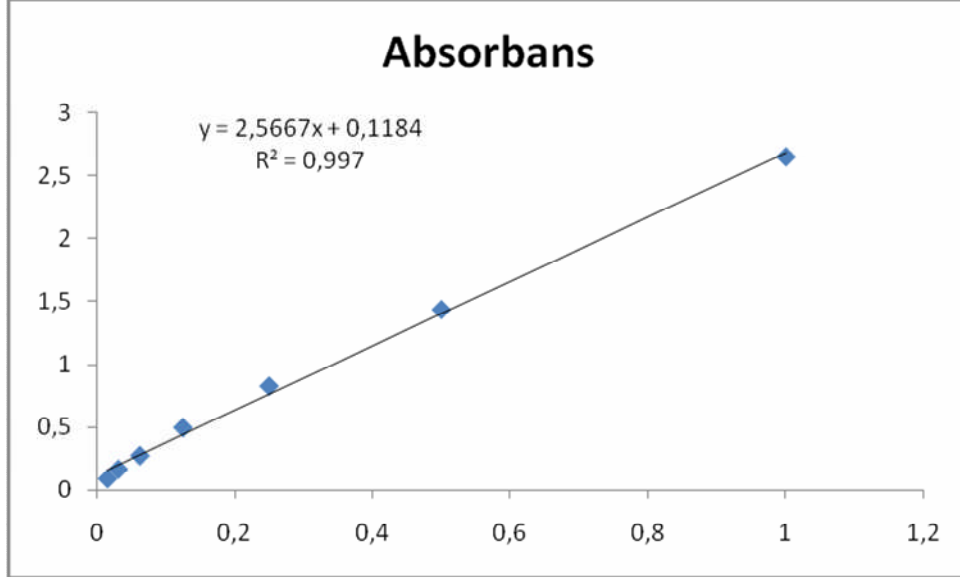


Şekil 14. Arabinoz tayini için kalibrasyon grafiği

Çalışılan 50 adet bal numunesinde arabinoz 10 adet bal örneğinde ve % 0.01 ile % 0.129 arasında ve karışık çiçek ballarında ortalama 0.0774 g/100 g bal olarak bulundu. Diğer ballarda ise tayin limitinin altında olduğunda arabinoza rastlanmadı.

3.12. Polifenol ve FRAP Analiz Sonuçları

Polifenol tayininde spektrofotometreye verilen standartlara karşın kalibrasyon grafiği bulundu (Şekil 15).



Şekil 15. Toplam polifenol tayini için kalibrasyon grafiği

Balların toplam polifenol içerikleri kaliteli ballarda şeker şurubu ile beslenmiş arılardan elde edilen ballardan daha yüksek bulundu (Tablo 21). Yonca ve akasya ballarında bulunan polifenol miktarı şeker ballarından daha düşük bulundu. En yüksek polifenol miktarına sahip bal kestane balı ve onu orman gülü balı takip etmektedir. Balların toplam antioksidan kapasitesi gösteren FRAP değeri yüksek bal olan kestane balı en yüksek antioksidan güce sahip bal türü bulundu. Ayrıca kaliteli balların FRAP aktiviteleri şeker ballarından anlamlı olarak yüksek bulundu. Kaliteli bal ile şeker balı arasında polifenol değeri açısından fark istatistik olarak anlamlı bulundu ($p = 0,000$). Benzer şekilde kaliteli ballar ile şeker balları arasında FRAP değerleri arasındaki fark anlamlı ($p = 0,003$) bulundu. Balların polifenol miktarları ile FRAP değerleri arasında anlamlı lineer ilişki bulundu ($r^2 : 0,68$, $p : 0,000$).

Tablo 21. Balların toplam polifenol ve FRAP değerleri

Bal türü	Ortalama Polifenol (mg gallic asit/ 100 g bal)	FRAP ($\mu\text{molFe}+2/\text{g}$ bal)	Bal türü	Ortalama Polifenol (mg gallic asit/ 100 g bal)	FRAP ($\mu\text{molFe}+2/\text{g}$ bal)
Tüm ballar (n=50)	49,67 \pm 39,13	277,61 \pm 157,38	Karışık (n=30)	31,11 \pm 303,47	217,01 \pm 118,18
Şeker balı (n=13)	12,35 \pm 9,77	170,02 \pm 106,55	Orman gülü (n=3)	56,34 \pm 393,97	387,08 \pm 104,22
Kaliteli bal (n= 39)	59,56 \pm 39,88	315,42 \pm 155,82	Akasya (n=2)	22,6 \pm 3,12	34,25 \pm 2,78
Kestane (n=11)	96,97 \pm 25,98	473,46 \pm 76,65	Yonca (n=2)	14,81 \pm 2,64	199,39 \pm 13,45
Çam (n=4)	34,32 \pm 28,35	206,29 \pm 177,38			

3.13. İstatistiki Değerlendirmelerin Sonucu

Balın türü dikkate alınmaksızın şeker balları ile kaliteli ballar arasında farklılık olup olmadığını anlamak için parametrik olmayan farklılık testi olan Mann-Whitney U testi, Anova ve Kruskal Wallis testleri SPSS- Office programını kullanılarak uygulandı. Tablo 22’de kaliteli bal ve şeker balları arasındaki çalışılan tüm parametreler açısından farklılığı gösteren istatistiki değerler verilmektedir. Şeker balları ile saf ballar arasında istatistiki olarak glukoz, maltoz, prolin, polarize ışığı çevirme açısı, polifenol, FRAP değerleri arasında anlamlı farklılıklar bulunmaktadır.

Tablo 22. Saf bal ile şeker ballarında incelenen parametreler yönünden istatistiksel karşılaştırma

	Glukoz (%)	Maltoz (%)	Prolin (mg/kg)	Polarize ışığı çevirme.	Polifenol	FRAP
İstatistiksel Fark	Var p=0,000	Var p = 0,013	Var p = 0,000	Var p = 0,023	Var p =0,000	Var p = 0,003
Tür	Şeker balı	Şeker balı	Saf bal	Şeker balı	Saf Bal	Saf bal

3.14. Bal Türleri Arasındaki Farklılıkların İncelenmesine Ait Bulgular

Saf ballar arasında fakat balın türü dikkate alındığında orman gülü, kestane ve çam balları ve karışık çiçek balları arasında yapılan değerlendirme sonucunda bulunan ortalama değerler ve standart sapmalar ile bunların istatistiki yönden anlamlı olup olmadıkları incelendi. En yüksek fruktoz kestane balında, en yüksek glukoz çam balında, en yüksek sakkaroz orman gülü balında, en yüksek maltoz çam balında, en yüksek prolin amino asidi kestane balında bulundu. Çam balının polarize ışığı çevirme açısı pozitif iken diğer balların negatif bulundu. Balların nem oranları arasında anlamlı bir farklılık görülmezken, koyu renkli bal sırası ile kestane, çam ve orman gülü bulundu. Polifenol miktarı açısından kestane balları diğer ballardan yaklaşık iki kat daha yüksek bulunurken buna bağlı olarak toplam antioksidan aktivite değeri FRAP'da kestane ballarında yüksek bulundu.

3.15. Ölçülen Tüm Parametreler Arasında Korrelasyonlar

Çalışılan 13 parametre bakımında 50 adet bal numunesine arasında korrelasyon (ilişki) olup olmadığını belirlemek için SPSS office programı kullanılarak Pearson korrelasyon testi yapıldı ve r değeri ile anlamlılık p değerleri bulundu. r değeri 0.0'a yaklaştıkça korrelasyon azalmakta, 1.0'a yaklaştıkça artmaktadır. Fakat bu yine de p değerine bağlıdır. Yani r değeri yüksek bulunan bir korrelasyonun tesadüf olup olmadığı p değerinden anlaşılmaktadır. P değeri sıfıra yaklaştıkça korrelasyonun anlamlılığı artar. Çalışılan tüm parametreler açısından elde edilen korrelasyon değerleri r ve anlamlılık sonuçları p değerleri Tablo 23'de verilmektedir. Buna göre fruktoz ile optik çevirme, glukoz ile maltoz arında ve polifenol ile FRAP ve renk arasında anlamlı korrelasyon bulundu.

Tablo 23. Ölçülen parametrelerin korrelasyonları, istatistiki p ve r değerleri

	1. Fruktoz	2. Glukoz	3. Sakkaroz	4. Maltoz	5. HMF	6. Prolin	7. Opt. Çev.	8. Nem	9. RenkAbs	10. Polifenol	11. FRAP
Fruktoz		Yok r=0,251 p=0,079	Yok r=0,281 p=0,053	Yok r=0,094 p=0,520	Yok r=0,076 p=0,599	Yok r=0,085 p=0,572	Kuvvetli (-) r=-0,53 p=0,00	Yok r=-0,178 p=0,217	Yok r=-0,116 p=0,423	Yok r=0,170 p=0,237	Yok r=0,02 p=0,990
Glukoz	Yok r=0,251 p=0,079		Yok r=0,190 p=0,196	Kuvvetli (+) r=0,53 p=0,00	Yok r=0,04 p=0,782	Zayıf (-) r=-0,393 p=0,006	Yok r=0,056 p=0,697	Yok r=-0,172 p=0,234	Kuvvetli(-) r=-0,56 p=0,00	Kuvvetli(-) r=-0,54 p=0,00	Kuvvetli(-) r=-0,54 p=0,000
Sakkaroz	Yok r=0,281 p=0,053	Yok r=0,190 p=0,196		Yok r=-0,009 p=0,951	Yok r=-0,038 p=0,046	Yok r=-0,038 p=0,046	Yok r=0,078 p=0,599	Yok r=-0,227 p=0,120	Yok r=0,176 p=0,231	Yok r=-0,191 p=0,192	Yok r=-0,087 p=0,556
Maltoz	Yok r=0,094 p=0,520	Kuvvetli (+) r=0,53 p=0,00	Yok r=-0,009 p=0,951		Yok r=-0,003 p=0,986	Zayıf(-) r=-0,435 p=0,002	Zayıf(+) r=0,294 p=0,04	Yok r=-0,277 p=0,054	Yok r=-0,132 p=0,367	Zayıf(-) r=-0,373 p=0,008	Kuvvetli(-) r=-0,583 p=0,000
HMF	Yok r=0,076 p=0,599	Yok r=0,04 p=0,782	Yok r=-0,038 p=0,046	Yok r=-0,003 p=0,986		Yok r=-0,112 p=0,455	Yok r=-0,036 p=0,802	Yok r=0,114 p=0,430	Yok r=0,047 p=0,746	Yok r=0,166 p=0,250	Yok r=0,011 p=0,938
Prolin	Yok r=0,085 p=0,572	Zayıf(-) r=-0,393 p=0,006	Yok r=-0,038 p=0,046	Zayıf(-) r=-0,435 p=0,002	Yok r=-0,112 p=0,455		Zayıf(-) r=-0,356 p=0,014	Zayıf(+) r=0,293 p=0,046	Yok r=-0,356 p=0,014	Zayıf(+) r=0,481 p=0,001	Yok r=-0,067 p=0,655
Optik Çev.	Kuvvetli(-) r=-0,527 p=0,000	Yok r=0,056 p=0,697	Yok r=0,078 p=0,599	Zayıf(+) r=0,294 p=0,04	Yok r=-0,036 p=0,802	Zayıf(-) r=-0,356 p=0,014		Yok r=-0,268 p=0,059	Yok r=0,023 p=0,872	Zayıf(-) r=-0,333 p=0,018	Yok r=-0,201 p=0,163

Tabalo 23'ün devamı

Nem	Yok r=-0,178 p=0,217	Yok r=-0,172 p=0,234	Yok r=-0,227 p=0,120	Yok r=-0,277 p=0,054	Yok r=0,114 p=0,430	Zayıf(+) r=0,293 p=0,046	Yok r=-0,268 p=0,059		Yok r=-,018 p=0,902	Yok r=0,192 p=0,183	Yok r=0,197 p=0,170
Renk. Abs.	Yok r=-0,116 p=0,423	Kuvvetli(-) r=-0,564 p=0,000	Yok r=0,176 p=0,231	Yok r=-0,132 p=0,367	Yok r=0,047 p=0,746	Yok r=-0,356 p=0,014	Yok r=0,023 p=0,872	Yok r=-,018 p=0,902		Kuvvetli (+) r=0,503 p=0,000	Zayıf(+) r=0,017 p=0,025
Polifenol	Yok r=0,170 p=0,237	Kuvvetli(-) r=-0,540 p=0,000	Yok r=-0,191 p=0,192	Zayıf(-) r=-0,373 p=0,008	Yok r=0,166 p=0,250	Zayıf(+) r=0,481 p=0,001	Zayıf(-) r=-0,333 p=0,018	Yok r=0,192 p=0,183	Kuvvetli (+) r=0,503 p=0,000		Kuvvetli(+) r=0,68 p=0,00
FRAP	Yok r=0,02 p=0,990	Zayıf(-) r=-0,540 p=0,000	Yok r=-0,087 p=0,556	Kuvvetli(-) r=-0,583 p=0,000	Yok r=0,011 p=0,938	Yok r=-0,067 p=0,655	Yok r=-0,201 p=0,163	Yok r=0,197 p=0,170	Zayıf(+) r=0,017 p=0,025	Kuvvetli(+) r=0,68 p=0,00	

3.16. Isıl İşleme Maruz Bırakılan Balın HMF, Renk, FRAP ve Polifenol Değerleri ve Aralarındaki Korrelasyon

HMF' nin antioksidan etkisinin olup olmadığını ve kristalize balın çözünürlüğünün artırılması amacıyla ısıtılarak HMF oluşumunun izlenmesi için deneysel çalışma yapıldı. Çalışılan 50 adet baldan seçilen 10 adet balın karıştırılmasıyla elde edilen tek bir bal numunesinin üç değişik zaman diliminde (30, 60 ve 120 dk) ve dört farklı sıcaklıkta (30, 40, 60 ve 80 °C) bekletildi ve hemen arkasından HMF, polifenol ve FRAP değerleri ile renk şiddeti ölçüldü. Tablo 24' de bulunan değerler verildi. Sıcaklık artışına ve zamana bağlı olarak HMF miktarında ve FRAP aktivitesinde herhangi bir artma ya da azalma bulunmadı. Ayrıca sıcaklık artışına bağlı olarak balların renginde de anlamlı bir artma gözlenmedi.

Tablo 24. Deneysel ısı işleme maruz bırakılan balın polifenol, FRAP ve HMF değerleri

Sıcaklık	İnkübasyon Süresi	Polifenol	FRAP μmolFe+2/100 g bal	HMF (mg/kg)	Renk
30 °C	30 dk	38,82±1,73	582,11±10,00	60,93	0,818
	60 dk	35,24±1,66	623,69±5,60	62,23	0,852
	120 dk	35,91±1,83	510,83±5,60	59,13	0,839
40 °C	30 dk	37,17±3,75	537,56±4,20	56,42	0,710
	60 dk	38,54±1,82	484,10±4,20	56,77	0,686
	120 dk	35,25±1,12	524,69±14,00	54,69	0,727
60 °C	30 dk	39,01±1,40	545,48±4,20	55,42	0,747
	60 dk	42,57±1,92	581,12±4,20	54,01	0,735
	120 dk	39,97±2,83	550,43±2,80	55,12	0,708
80 °C	30 dk	38,44±1,84	498,95±5,60	58,20	0,637
	60 dk	40,32±3,75	499,94±7,00	59,58	0,642
	120 dk	34,18±2,63	521,72±4,20	60,83	0,733

4. TARTIŞMA

Bal çok eski çağlardan günümüze kadar değeri bilinmiş, çok kıymetli bir gıda olup, tağşiş'i en kolay yapılan bir gıdadır. Saf bal hiçbir katkı maddesi kullanılmaksızın arıların çiçek nektarlarından ürettiği baldır. Ancak verimi artırmak amacıyla çeşitli şeker şurupları kullanılmak suretiyle de bal üretilmektedir. Daha çok sakkarozdan oluşan şeker şurupları arının midesinden geçtikten sonra inversiyona uğrayarak petek gözlerine doldurulmaktadır. Halk dilinde şeker balı olarak da adlandırılan bu balı duyuşal ve kimyasal yollarla saf baldan ayırt etmek oldukça zordur. Ballar başta glukoz ve fruktoz olmak üzere karbohidratlardan oluşmaktadır, fakat bu şekerler yapay olarak da bala eklenebilmekte ve balı tağşiş edebilmektedirler. Balın sahteciliğini (adulteration) belirlemek için çeşitli kimyasal çözümler geliştirilmiştir. En yaygın kullanılan teknik HPLC'dir, fakat bu metot da düşük seviyede sahteciliği belirlemede yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle daha geliştirilmiş teknik ve metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Gaz kromatografi tekniğı hassas bir metot olup ancak yüksek sahtekarlığı düşük seviyede algılayabilir. Son yıllarda karbon 12 ve karbon 13 izotoplarının varlığı FT- Raman Spektroskopisi (Paradkar ve Irudayaraj, 2001) tekniğı ile tayin edilmek suretiyle tağşiş belirlenmeye çalışılmaktadır. Karbon stabil izotop oranı analizi (SIRA) metodunu kullanılarak balların üretiminde kullanılan farklı şeker türlerini (şeker kamışı ve mısır) ortaya çıkartmak suretiyle ballardaki sahteciliğı ortaya çıkarmaya çalışıldı (Martin vd, 1998; White vd.,1998). Karbon izotoplarının farklı oranı farklı fotosentez çevrimlerine bağılı olarak değışim gösterir. Bu stabil karbon izotop oranlarındaki değışimin yüzdesi sahteciliğın yüzdesini belirlemede kullanılabilir. Anklam, (1998)' e göre SIRA yöntemi C4 şekerlerinin (şeker kamışı ve mısır) C3 şekerlerinden (şeker pancarı) ayrılmasında kullanılır, ancak balın gerçek sahteciliğini ortaya çıkarmada yetersiz olduğunu söyler. Arılara farklı şeker şurupları verildikçe karbon izotop oranlarının belirlenmeside yetersiz kalmaktadır (Morales vd., 2008). Buna benzer şekilde balın sahteciliğının ortaya çıkarılmasında yapılan bir çalışmada saf ballar ile şeker şurubu ile üretilmiş ballar arasında en önemli ayırt edici faktörün prolin miktarı olduğu bildirilmektedir (Guler vd., 2007).

Bu nedenle yapılan çalışmada bal üreticilerinden toplanan sakkaroz şurubu ile beslenmiş ve nisbeten saf ballar arasında şeker türleri, prolin, polarize ışığı çevirme açısı,

HMF, polifenol, antioksidan kapasiteler karşılaştırıldı ve iki grup bal arasındaki farklılıklar ortaya konmaya amaçlandı.

Kaliteli ballar ile sahte balların pek çok kimyasal ve fizikokimyasal parametreleri karşılaştırılarak yapılan pek çok çalışma literatürde bulunmaktadır. Nitekim Abdel vd., 1993' de yaptıkları çalışmada balların şeker kompozisyonları ile nem, kül, prolin, mineral ve HMF'leri arasında istatistiki anlamlı ilişkiler belirlediler. Ancak saf ballarla sahte ballardan ayırt edilmesinde tam bir marker bulamadılar. Prolin miktarının sahte ballarda anlamlı derece düşük çıktığını gösterdiler. Yapılan bir çalışmada sukroz ve mısır şurubundan elde edilmiş yüksek fruktoz şurubu ile oluşturulmuş sahte ballarda ¹³ C ve ¹² C izotoplarının varlığı ölçülmüş ve (¹³ C/ ¹² C=% delta (δ)) oranı %' 1 den farklı değildir. Kısacası ballarda yapılan tağşişi belirlemek için günümüzde doğrudan kullanılan bir metot mevcut değildir. Karbon 13 izotop yöntemi yapılan çalışmalarda ancak % 20'nin üzerinde sahtekarlığın ortaya çıkarılmasında kullanılabilir (Cotte vd., 2007).

Bu nedenle yapılan çalışmanın amacı şeker şurubu ile beslenmiş arıların ürettiği ballar ile nisbeten kaliteli balların bazı kimyasal ve fiziksel analizlerinin yapılması suretiyle aralarındaki farklılıkları ortaya koyabilmek ve saf bal türleri arasındaki farklılıkları belirlemektir. Bu amaçla çalışmada güvenilir bal üreticilerinden saf ballar (TRAYBİR, ZAYBİR gibi) ve çeşitli arıcılardan temin edilen yaklaşık 50 adet balın 13 tanesi şeker balı ve geri kalanı kaliteli ballardan oluştu ve çalışma yapıldı.

Balın esas bileşimi sakkaritlerden oluşur. Başta glukoz ve fruktoz monosakkaritleri olmak üzere balda 25 adet oligosakkarit (mono-, di- tri ve tetrasakkaritler) bulunmaktadır. Çalışmada glukoz, fruktoz, sakkaroz, maltoz, arabinoz ve riboz olmak üzere 6 ayrı monosakkarit HPLC ile tayin edildi. Balın bileşiminin yaklaşık olarak % 80'i glukoz ve fruktozdan oluşmaktadır. Balda sakkaroz oranı TSE'ye göre % 5'in altında bulunmalıdır. Nitekim yapılan çalışmada tüm ballardaki sakkaroz oranının % 5'in altında olduğu tespit edildi. Şeker şurubu ile beslenmiş ballardaki sakkaroz oranı ile kaliteli ballardaki sakkaroz oranları birbirine çok yakın (% 0,19 ve 0,18) bulundu. Bunu ancak şöyle açıklamak mümkün; şeker şurubu saf sakkarozdan oluşmaktadır ve şeker şurubunu midelerine alan arılar onu midelerinde bulunan invertaz enzimi ile inversiyona uğratarak kovana bırakmaktadır ve bu nedenden dolayı hileli ballardaki sakkaroz oranı beklenenin altındadır. Ayrıca arının salyasından bala geçen ve bal bileşiminde bulunan invertaz enzimi uzun süre aktivitesini koruduğu için bekletilen ballardaki sakkaroz oranı zaman geçtikçe daha da düşük bulunmaktadır. Çalışmamıza benzer biçimde yapılan bir çalışmada, 15 adet kaliteli

bal ile şeker şurubu ile beslenmiş arılardan elde edilen ballarda bazı glukoz, fruktoz, maltoz şekerleri, prolin, vitamin C, HMF ile nem, asidite, ve $\delta^{13}\text{C}(\text{bal})$ ve $\delta^{13}\text{C}(\text{protein})$ miktarlarını tespit ederek ballar arasında ayırt edici bir özelliği ortaya çıkarabilmek istediler. Yapılan bu çalışmada da kimyasal ve fizikokimyasal parametreleri ölçerek ballar arasında ayırt edici bir özellik ortaya çıkarmak istediler. Çalışma sonucunda sahte ballar ile gerçek ballar arasında prolin ve elektriksel iletkenlik yönünden farklılıklar bulundu. Aynı çalışmada iki bal grubu arasında yapılan ^{13}C izotoplarının miktarları arasında ise anlamlı bir farklılık bulunmadı (Guler vd., 2007).

Bir disakkarit olan maltoz'un kaliteli ballardaki miktarı şeker ballarındaki miktarından istatistiki olarak düşük bulundu, fakat bu fark bal türleri dikkate alındığında anlamlı değildi. Çünkü saf bal olan çam ve yonca ballarında da maltoz oranları yüksek bulundu. Sadece kestane balındaki maltoz oranı diğer ballarda çok düşük bulundu ($p < 0.05$).

Riboz, ketopentoz olup doğada serbest olarak bulunmayıp pentoz fosfat metabolik yolu ile biyosentez reaksiyonlarında gerekli olduğu zaman üretilen ve daha çok nükleik asitlerin yapısında bulunan bir monosakkarittir. Yapılan bir araştırmada oral yolla riboz verilen hastalarda kronik yorgunluk sendromunu azalttığı bildirilmiştir (Teitel ve Johnson, 2006). HPLC ile yapılan tayinde çalışılan 50 adet bal numunesinin 22 tanesinde riboz şekeri görüldü ve miktarları % 1'in altında bulundu. Riboz şekeri en yüksek olan bal çam ve kestane balı olup şeker şurubu verilen arıların ürettiği ballardan sadece 3 tanesinde ve binde 1'in altında görüldü.

Maltoz bir disakkaroz olup arpa gibi tahılların kısmi hidrolizi ile elde edilmektedir. Yapılan çalışmada maltoz, şeker ballarında saf ballara göre daha yüksek bulundu fakat tüm ballar incelendiğinde saf çam balındaki maltoz değeri şeker ballarından daha yüksekti. Maltoz oranı en düşük bal kestane balı olarak bulundu. Nitekim balın sahtekarlığını ortaya çıkarmak üzere yapılan bir çalışmada saf çiçek balları ile şeker ile beslenmiş ballarda maltoz ile sakkaroz miktarı saf ballara göre daha yüksek bulundu (Güler vd., 2007).

Bir monosakkarit olan ve aldopentoz yapıya sahip arabinoz, çalışılan 50 adet balın sadece 10 tanesinde tespit edildi ve % 0.01 ile % 0.129 oranında heterofloral yapıya sahip çiçek ballarında bulundu. Diğer ballarda ise tayin limitinin altında olduğundan arabinoza rastlanmadı.

Hidroksimetil furfural (HMF) gıda maddelerinde oluşan ve enzimatik olmayan bir karamelizasyon reaksiyonu olup bir Maillard reaksiyonu ürünü (MRÜ) olup oluşumu çeşitli faktörlere bağlıdır. Geçmişte birçok bilimsel çalışma Maillard reaksiyonlarının

olumsuz biyolojik etkileri üzerine yoğunlaştı. MRÜ'nin gıdaların besin değerini azaltıcı ve sitotoksik etkisinin olduğu bildirilmektedir (Yen vd., 1993; Vagnarelli vd., 199). Bazı çalışmalarda ise MRÜ'lerin savunulanın aksine faydalı bileşikler olduğu da bilinmektedir (Jing ve Kitts, 2004).

Ballarda HMF'nin miktarı balın tazeliğini ve ısı işleme maruz bırakılıp bırakılmadığının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Ballarda ise bir MRÜ ürünü olan HMF konsantrasyonu zamana ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı bildirilmektedir. Çalışmamızda HMF'nin oluşumunun sıcaklıkla ilişkisini ve HMF antioksidan etkisinin olup olmadığını test etmek için deneysel çalışma yapıldı. 4 farklı sıcaklık ve değişik zaman dilimlerinde yapılan çalışma sonucunda sıcaklık artışına bağlı olarak HMF miktarında herhangi bir artma gözlenmemişken, toplam antioksidan aktivite yönünden de ballarda bir artış gözlenmedi. Oysa ballardaki HMF miktarının sıcaklığa ve zamana bağlı arttığı bildirilmektedir (Spana, 2006). Deneysel çalışma sonucu bulunan değerler istatistikî olarak incelendiğinde sıcaklıkla HMF miktarı da anlamlı bir değişim oluşturmadı ($p < 0.05$). Sıcaklık etkisine göre HMF miktarına artış olmazken toplam antioksidan kapasite olan FRAP değerinde de anlamlı bir değişim gözlenmedi. Maillard reaksiyon ürünü olan HMF balın rengini de koyulaştıran bir bileşik olup ısıya maruz kalmış ballarda HMF miktarında artış olmadığı gibi balların renginde de anlamlı bir değişim gözlenmedi. Deneysel çalışmaya dayanarak balın 30, 40, 60 ve 80°C'ye ısıtılması sonucu HMF'de artış gözlenmemesinin çeşitli sebepleri olabilir. Bunlardan biri enzimatik olmayan bu reaksiyonun çok yavaş olmasından dolayı HMF artışı çok yavaş olabilir ve bunu 30, 60 ve 120 dakikalık sürelerde tespit etmemiş olabiliriz. Çalışmayı daha uzun zaman dilimlerinde tekrarlamak daha anlamlı sonuçlar verecektir.

Balların biyolojik yönden tağışının ortaya çıkartılması amacıyla toplanan balların polifenol içerikleri ile FRAP antioksidan aktiviteleri incelendi. Balın şifa kaynağı olmasının önemli bir nedeni bileşiminde bulunan sekonder metabolit bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerden polifenolik yapıya sahip fenolik asitler, flavanoller ve polifenolik bileşikler polenlerden ballara taşınmaktadırlar. Balın toplam fenolik madde miktarı balın toplam antioksidan kapasitesinden de sorumludur. Bu bakımından çalışmada Folin-Ciocalteu reaktifi ile fenolik bileşiklerin oluşturdukları renkli kompleks 760 nm'de absorpsiyon oluşturmaktadır (Singleton ve Rossi, 1965). Yapılan çalışmada saf balların toplam fenolik madde miktarları şeker şurubu ile beslenmiş arılardan üretilen ballardan yaklaşık 3 kat fazla bulundu. Kaliteli bal ile şeker balı arasında polifenol değeri açısından

fark istatistiki olarak anlamlı bulundu ($p=0,000$). Ayrıca kestane balının en yüksek fenolik madde içeriğine sahip bal olduğu ve yonca ve akasya ballarında polifenol miktarlarının şeker ballarından bile daha düşük oranda polifenol içerdikleri bulundu. Balların toplam antioksidan kapasitesi gösteren FRAP değeri en yüksek bal kestane balı bulunurken şeker ballarının antioksidan kapasitelerinin düşük olduğu da bulundu ($p=0.003$). Ayrıca kaliteli balların FRAP aktivitelerinin şeker ballarından anlamlı olarak yüksek bulundu. Balların polifenol miktarları ile FRAP değerleri arasında anlamlı lineer ilişki bulundu ($r^2=0.98$, $p<0.05$). Daha önce ballar üzerine yapılan çalışmalarda balın fenolik madde miktarı ile toplam antioksidan kapasiteleri arasında lineer pozitif ilişkinin olduğu bildirilmektedir (Sarıkaya vd., 2009; Küçük vd., 2007; Kolaylı vd., 2008).

Balın rengi içerdiği bitki florasına bağlı olarak değişim gösterir. Çalışmada kullanılan balların renklerini White, (1984) de geliştirdiği 560 nm'de absorbanslarına göre tespit edildi. Kestane balları ile çam balları koyu renkli akasya, yonca ve şeker balları açık renkli ballar olarak bulundu. Saf ballar şeker ballarına göre daha koyu renkli ancak, balların renkleri arasındaki standart sapmanın büyük olmasından dolayı bu farklı istatistiki olarak anlamlı bulunmadı. Balın rengi ile mineral madde miktarı arasında doğru orantı olduğunu Baroni, vd., (2009) da bildirdiler. Koyu renkli ballardaki mineral madde içeriğinin fazla olduğunu (Anklam, 1998) bildirdiler. Balların rengi ile HMF arasında ve toplam fenolik madde arasında daha önce yapılan çalışmalarda pozitif korrelasyon olduğu bildirilmektedir. Nitekim yapılan çalışmada balların rengi ile içerdikleri polifenol madde miktarları arasında pozitif kuvvetli bir ilişki ($r=0.53$, $p=0.000$), polifenol ile FRAP arasında kuvvetli pozitif ilişki ($r= 0.57$, $p=0.000$), renk ile FRAP değeri arasında çok zayıf korrelasyon ($r= 0.017$) bulundu.

Bal karbohidrat bileşimi yanında amino asit ve proteince de zengin bir üründür. Yapılan çalışmalarda bal da 20 esansiyel amino asit mevcut olup prolin, fenil alanin, tirozin, lizin, arginin, glutamik asit, histidin ve valin en bol bulunan amino asitlerdir (Hermosin, vd., 2003). Bu amino asitler yanında prolin amino asidinin balların sahteciliğinin belirlenmesinde kullanılabileceği bazı çalışmalarda bildirilmektedir (Meda vd., 2005; Hermosin, vd., 2003; Guler, vd., 2007). Burkina Fasan ballarında yapılan analiz sonucu prolin seviyesi 600 mg/kg ile 2100 mg/kg arasında değişim gösterdiği bulundu (Meda, vd. 2005). Yaptığımız çalışmada şeker balları prolin oranlarının diğer ballardan anlamlı olarak düşük bulunduğu tespit edildi, saf ballarda ki prolin miktarı $638,07 \pm 236,16$

ve şeker ballarında da $296,7646 \pm 94,27$ mg/kg olarak tespit edildi. Kestane ve orman gülü balların prolin oranının diğer ballardan daha yüksek olduğu tespit edildi.

Balın polarize ışığı çevirme açısı $[\alpha]_{D_{20}}$ şeker balları ile kaliteli ballar arasında anlamlı olarak farklı bulundu. Şeker ballarında çevirme açısı pozitif ve diğer ballarda ise negatif bulundu. Ayrıca polarize çevirme açısı sadece kaliteli çam balında da pozitif olarak bulundu. Nitekim yapılan çalışmalarda çam balı gibi salgı ballarında polarize çevirme açısının pozitif, çiçek ballarının ise negatif olduğu bildirilmektedir. Nitekim çalışmamızda da bir salgı balı olan çam balının polarize çevirme açısının negatif değer sahip olduğunu, kestane, orman gülü, yayla çiçek balları ile yonca ve akasya ballarının negatif değere sahip olduğunu belirledik. Şeker ballarında negatif polarize çevirme açısı değeri eğer bal salgı balı değilse, balın taşışının ortaya çıkartılmasında bir parametre olabilir.

Yapılan çalışmada sadece şeker balları ile kaliteli ballar karşılaştırılmadı, aynı zamanda bal türleri arasındaki farklılıklarda incelendi. Kestane balı sakkaroz oranı en düşük, çam balı maltozca diğer ballardan zengin, riboz şekeri bakımından kestane ve çam balı zengin bulundu. Prolince en zengin bal kestane balı bulundu. Çiçek ve salgı balları arasındaki farklılığı ortaya çıkarmak amacıyla yapılan bir çalışmada çiçek ballarında melesitoz şekerinin % 0.2 ve salgı ballarında % 5.1 olduğunu % 97 doğrulukta ve ayrıca salgı ballarındaki kondüktüvitenin (iletkenlik) çiçek ballarından anlamlı olarak farklı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu çalışma sadece balın salgı veya çiçek balı olup olmadığının belirlenmesinde dikkate alınacak bir parametredir (Bogdanov and Gfeller, 2006).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada 13 adet şeker şurubu ile beslenmiş arıların ürettiği ve 37 adet normal yollarla üretilen kestane, çam, yayla, yonca ve akasya ballarının glukoz, fruktoz, sakkaroz, maltoz, arabinoz ve riboz monosakkaritleri ile prolin, HMF, toplam fenolik madde ve toplam antioksidan kapasiteleri ile nem, renk ve polarize ışığı çevirme açıları incelendi ve karşılaştırmalar yapıldı. Çalışmanın iki temel amacı vardı; -şeker balları ve saf ballar çalışılan parametreler bakımından arasında farklılık olup olmadığı belirlenmesi, - balda zamanla oluşan enzimatik olmayan karamelizasyon reaksiyonu ürünü olan HMF'nin balın toplam antioksidan kapasitesine katkısının incelenmesi.

Sonuç olarak kaliteli ve kalitesiz ballar arasında riboz şekeri, prolin ve polarize çevirme açısı bakımından önemli farklılık tespit edildi. Kaliteli ballardaki prolin ve riboz ve arabinoz monosakkaritlerinin şeker ballarından daha yüksek bulunduğu, sakkaroz, glukoz, fruktoz değerlerine bakılarak balların kalitelerinin tespit edilemeyeceği görülmektedir. Saf çiçek ballarının polarize ışığı çevirme açısı negatif değere sahiptir. Şeker ballarının polarize ışığı çevirme açıları açısına bakılarak balın sahteciliğini belirlemek mümkün gibi görünmektedir, ancak, bal salgı balı veya karışımı olmayacak. Balda zamanla oluşan ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyon ürünü olan HMF'nin balın toplam antioksidan kapasitesine etkisinin incelenmesi amacıyla çalışma yapıldı. Kristalize baldaki şekerlenmeyi gidermek amacıyla kısa süreli ısıtımlarda HMF miktarında ki anlamlı bir değişim olmadığı görüldü. Buna bağlı olarak baldaki toplam polifenol madde miktarı ile toplam antioksidan kapasitesinde de anlamlı bir değişim gözlenmedi. Bunun önemli bir nedeni de enzimatik olmayan bu karamelleşme reaksiyonunun çok yavaş ilerlemesinden ve HMF'nin dışında başka ürünlerin oluşabileceğinden kaynaklanıyor olmasıdır. Bu kısa analiz sonucundan yola çıkarak HMF'nin antioksidan etkili bir madde olup olmadığına karar vermek doğru değildir. Daha başka antioksidan testler kullanılarak tespit etmek mümkündür.

Sonuç olarak, balın kimyasal analizi floral kaynaklara göre değişim göstermekle birlikte baldaki sahteciliği ortaya belirlemek için prolin, polarize ışığı döndürme açısı dışında şeker, HMF, nem ve diğer fizikokimyasal teknikler oldukça yetersiz kalmaktadırlar. Baldaki sahteciliği ve taşıdığı kolaylıkla belirleyebilmek için daha ileri teknikler ve araştırmalar yapılması gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abdel-Aal, E., S., M., Ziena, H., M. ve Youssef, M., M., 1993. Adulteration of honey with high-fructose corn syrup: Detection by different methods , Food Chem., 48, 2, 209-212.
- Ahmed, J., Prabhu, S., T., Raghavan, G., S., V. ve Ngadi, M., 2007. Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey, Journal of Food Engineering, 79, 1207–1213.
- Al-Mamary, M., A., Al-Meeri ve Al-Habori, M., Nutrition Res., 22 (2002) 1041–1047.
- Anklam, E., 1998. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey, Food Chem., 63, 4, 549-62.
- Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M. ve Karademir, S., E., 2004. Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, Using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC Method, J. Agric. Food Chem., 52, 7970–7981.
- Baltrušaitytė, V., Venskutonis, P., R. ve Čeksterytė, V., 2007. Food Chem., 101, 502-514.
- Baroni, M., V., Arrua, C., Nores, M., L., Fayé, P., Pilar Díaz, M., Chiabrando, G., A. ve Wunderlin, D., A., 2009. Composition of honey from Córdoba (Argentina): Assessment of North/South provenance by chemometrics, Food Chem., 114, 727–733.
- Battaglini and Bosi, G., 1973. Caratterizzazio chimico-fisica dei mieli monoflora sulla base dello spettro glucidico e del potere rotatorio specifico, Scienza e tecnologia degli Alimenti, 3, 4, 217-221.
- Benzie, J., F., F. ve Strain, J., J., 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power. The FRAP assay. Analytical Biochemistry, 239, 70-76.
- Benzie, J., F., F. ve Strain, J., J., 1999. Methods in Enzymology, 299, 15-27.
- Beratta, G., Granata, P., Ferrero, M., Orioli, M. ve Facino, R., M., 2005. Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric / fluorimetric assays and chemometrics, Anal. Chim. Acta, 533, 185-191.
- Blazquez, F., M., A., Gil, F., A. ve Tomás-Barberán, 1994. J. Chrom. A., 669, 268–274.
- Bogdanov, S. ve Gfeller, M., 2006. Classification of honeydew and blossom honeys by discriminant analysis, ALP science.

- Bogdanov, S. ve Baumann, S., E., 1998. Bestimmung von Honigzucker mit HPLC, Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 79, 198-206.
- Borrelli, R., C., Mennella, C., Barba, F., Russo, M., Russo, G.,L., Krome, K., Erbersdobler, H., F., Faist, V. ve Fogliano, V., 2003. Food Chem. Toxicol., 41, 3, 1367–1374.
- Brownlee, M., Vlassara, H. ve Cerami, A., 1984. Ann. Intern. Med., 101, 527–537.
- Burdurlu, H., S. ve Karadeniz, F., 2003. Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates, Food Chem., 80, 91–97.
- Cabras, P., Angioni, A., Tuberoso, C., Floris, F., Reniero, C. ve Guillou, S., 1999. J. Agric. Food Chem., 47, 4064.
- Cotte, J., F., Casabianca, H., Lhéritier, J., Perrucchiotti, C., Sanglar, C., Waton, H. ve Grenier-Loustalot, M., F., 2007. Study and validity of ¹³C stable carbon isotopic ratio analysis by massspectrometry and ²H site-specific natural isotopic fractionation by nuclear magnetic resonance isotopic measurements to characterize and control the authenticity of honey, Analytica Chimica Acta, 582, 125–136.
- Crane, E., 1975. Crane Russak and Co, New York
- Cuendet, M., Hostettmann, K. ve Potterat, O., 1997. Iridoid glucosides with free radical scavenging properties from *Fagraea blume*, Helv. Chim. Acta., 80, 1144-1152.
- Ferreres, P., F. ve Amaral, M., T., 1997. J. Liquid Chrom. Rel. Technol., 20, 14, 2281–2288.
- Frankel, S., Robinson, G.,E. ve Berenbaum, M., R., 1998. Antioxidant capacity and correlated characteristics of 14 unifloral honeys, J. Apic Res., 37, 1, 27-31.
- Friedmann, M., 1996. J. Agric. Food Chem., 44, 631–653.
- Giner, F. ve Tomás-Barberán, F., A., 1994. J. Scien Food Agric., 65, 371–372.
- Guler, A., Bakan, A., Nisbet., C. ve Yavuz, O., 2007. Determination of important biochemical properties of honeyto discriminate pure and adulterated honey with sucrose (*Saccharum officinarum* L.) syrup, Food Chemistry, 105, 1119–1125
- Gunduz, A., Tyredi, S., Uzun, H. ve Topbas, M., 2006. Am. J. Emerg. Medic., 24, 595-598.
- Halliwell, B., Gutteridge, J., M. ve Cross, E., C., 1992. J. Lab. Clin. Med., 119, 598-620.
- Hermosin, I., Chicò, R., M. ve Cabezudo, M., D., 2003. Free amino acid composition and botanical origin of honey, Food Chem., 83, 263–268.
- Jeuring, J. ve Kupper, F., 1980. High Performance Liquid Chromatography of Furfural and Hydroxymethylfurfural in Spirits and Honey, J. Ass. Off. Anal. Chem., 63, 1215.

- Jing, H. ve Kitts, D., D., 2004. Antioxidant activity of sugar–lysine Maillard reaction products in cell free and cell culture systems, Arch Biochem. Biophys., 429, 154–163.
- Junk and Pancoast, H., M., 1973. Handbook of sugars. Avi Publ. Co. Inc., Westport, Connecticut, USA: 295-296
- Kartal, M., Yıldız, S., Kaya, S., Kurucu, S. ve Topçu, G., 2003. Journal of Ethnopharmacology, 69-73.
- Ketel, V., B., A., 1982. Bevoring der Pharmacie, 67-96.
- Kolayli, S., Kongur, N., Gündoğdu, A., Kemer, B., Duran, C., Aliyazıcıoğlu, R. ve Küçük, M., 2008. Mineral composition of selected honeys from Turkey, Asian J. Chem., 20, 3, 2421-24.
- Korth, W. ve Ralston, J., 2002. Techniques for the dedection of adulterated honey, A report for Rural Industries Research and Development Corporation, National Residue Survey Agriculture Fisheries and Forestry-Australia.
- Küçük, M., Kolayli, S., Karaoglu, Ş., Ulusoy, E., Baltacı, C. ve Candan, F., 2007. Food Chem., 100, 526-534.
- Liviu Al, M., Daniel, D., Moise, A., Bobis, O., Laslo, L. ve Bogdanov, S., 2009. Physico chemical and bioactive properties of different floral origin honeys from Romania, Food Chemistry, 112, 863-867.
- Lusby, P., E., A., Coombes, J., M. ve Wilkinson, 2002. Honey: A Potent Agent for Wound Healing?, J.Wocn., S., 295–300.
- Mann, C., M. ve Markham, J., L., 1998. J. Appl. Microbiol., 84, 538-544.
- Martin, I., G., Macias, E., M., Sanchez, J.,S. ve Rivera, B., G., 1998. Detection of honey adulteration with beet sugar using stable isotope methodology, Food Chem., 61, 3, 281–286.
- Martos, F., A., I., Ferreres, F., Radovic, B., S. ve Anklam, E., 2001. J. Sci. Food Agricul., 81, 5, 485–496.
- Mato, I., Huidobro, J., Simal-Lozano, J. ve Sancho, M.T., Rapid Determination of Nonaromatic Organic Acids in Honey by Capillary Zone Electrophoresis with Direct Ultraviolet Detection, J. Agric. Food Chem., 54 (2006) 1541-1550.
- Meda, A., Lamien, C., E., Romito, M., Millogo, J. ve Nacoulma, O., G., 2005. Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Fasan honey, as well as their radical scavenging activity, Food Chem., 91, 571–577.

- Morales, F., J., Romero, C. ve Jimenez-Perez, S., 1997. Chromatographic determination of bound hydroxymethylfurfural as an index of milk protein glycosylation, J. Agric. Food Chem., 45, 1570-1573.
- Morales, V., Corzo, N. ve Sanz, M., L., 2008. HPAEC-PAD oligosaccharide analysis to detect adulterations of honey with sugar syrups, Food Chem., 107, 922-928.
- Orhan, F., Sekerel, B., E., Kocabas, C., N., Sackesen, C., Adalioğlu, G. ve Tuncer, A., 2003. An Aller. Asthm. Immun., 90, 611-615.
- Ough, C., 1960. Rapid determination of proline in grapes and wines, J. Food Science, 34, 228-230.
- Paradkar, M., M. ve Irudayaraj, J., 2001. Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy, Food Chem., 76, 231-239.
- Popova, M., Silici, S., Kaftanoglu, O. ve Bankova, V., 2005. Phytomedicine, 12, 221-228.
- Rice-Evans, C., A., Miller, N., J. ve Paganga, 1997. Trends Plant Sciences, 2, 152-159.
- Sarıkaya, A., O., Ulusoy, E., Öztürk, N., Tuncel, M. ve Kolaylı, S., 2009. Antioxidant activity and phenolic acid content of chestnut honey and propolis, Journal of Food Biochemistry, 33, 470-481.
- Singleton, V., L. ve Rossi, J., L., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents, American Journal of Enology and Viticulture, 16, 144-158.
- Socha, R., Juszczak, L., Pietryzk, S., ve Fortuna, T., 2009. Antioxidant activity and phenolic composition of herbhoneys, Food Chemistry, 113, 568-574.
- Spana, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M., I. ve Piu, P., C., 2006. An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey The case of strawberry tree honey, Talanta, 68, 1390-1395.
- Slinkard, K. ve Singleton, V., L., 1977. Total phenol analyses: automation and comparison with manual methods, American Journal of Enology and Viticulture, 28, 49-55.
- Storz, G. ve Imlay, J., 1999. Oxidative stress, Curr. Opin. Microbiol., 2, 188-194.
- Teitelbaum, J., E., Johnson, C. ve St., Cyr., J., 2006. The use of D-ribose in chronic fatigue syndrome and fibromyalgia: a pilot study, J Altern Complement Med., 12, 9, 857-62.
- Tosi, E., Ciappini, M., Ré, E. ve Lucero, H., 2002. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content, Food Chemistry, 77, 71-74.

T.S.E., 2002. Bal, TS-3036, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Vagnarelli, P., Sario, A., D., Cuzzoni, M., T., Mazza, P. ve Carli, L., D., 1991. J. Agric. Food Chem., 39, 237–2239.

Weston, J., R., Brocklebank, L., K. ve Lu, Y., 2000. Food Chem., 70, 427-435.

White, J. W., 1979. A Comprehensive survey, Heinemann, London. 157–158

White, J., W., 1984. Instrumental color classification of honey: Collaborative study, Journal of the AOAC, 67, 6 ,1129

White, J., W., J., Winters, K., Martin, P. ve Rossmann, A., 1998. Stable carbon isotope ratio analysis of honey: Validation of internal Standard procedure for worldwide application, J. Assoc Offic Anal Chem, 81, 610–619.

Yao, L., Yueming, J., Singanusong, R., Data, N. ve Raymont, K., 2004. Food Chem., 86, 169-177.

Yen, G., C., Chau, C., F. ve Lii, D., J., 1993. J. Agric. Food Chem. 41, 771–776.

Yılmaz, O., Eser, M., Sahiner, A., Altıntop, L. ve Yesildağ, O., 2006. Resuscitation, 68, 3, 405-488

Ek Tablo 1. Bal türleri, cinsleri ve yapılan analiz parametrelerin sonuçları

Numune Kodu	Tür	Florası	Fruktoz (%)	Glukoz (%)	Sakkaroz (%)	Arabinoz (%)	Riboz (%)	Maltoz (%)	HMF (mg/kg)	Prolin (mg/kg)	Optik çevirme	Nem (%)	Renk (abs)	Polifenol mg gallic asit/ 100 g bal	FRAP
1	Şekerli	Karışık	37,406	29,829	0,056			2,452	5,704	341,1	-1	17,32	0,414	61,56	33,86
2	Şekerli	Karışık	36,042	28,553	0,038			2,079	10,588	286,92	-0,46	16,16	0,174	201,82	176,82
3	Şekerli	Karışık	36,877	30,884	0,025	0,245		2,42	0,99	201,84	-0,46	15,8	1,735	38,18	125,4
4	Şekerli	Karışık	28,648	31,332	0,018			0,857	21,989	213,33	5,49	17,4	0,168	137,53	156,13
5	Şekerli	Karışık	23,661	2525,568	0,011			0,901	16,111	178,39	8,82	17,4	0,128	118,85	85,28
6	Şekerli	Karışık	36,864	29,553	0,03		0,018	2,53	3,001	245,83	-0,49	14,8	0,176	55,71	208,17
7	Şekerli	Karışık	37,108	35,158	0,163	0,024		1,169	6,784	402,23	-1,64	19,16	0,912	260,26	267,74
8	Şekerli	Karışık	41,304	31,073	0,01			2,153	5,627	341,53	-2,53	16,72	0,413	357,66	104,71
9	Şekerli	Karışık	37,256	29,899				2,181	4,535	164,64	-0,73	15,72	0,075	57,66	131,67
10	Şekerli	Karışık	36,184	32,384	0,082	0,01		2,636	14,44	259,91	-0,59	15,96	0,328	40,13	135,44
11	Saf	Karışık	40,151	35,303	0,087	0,076		1,898	7,441	570,76	-2,21	16,88	0,088	155,06	294,07
12	Saf	Karışık	43,025	29,509	0,236			1,878	83,689	321,2	-4,24	15,72	0,736	940,12	148,6
13	Saf	Yonca	40,477	31,395	0,167	0,145		2,128	45,022	602,94	-1,73	16,88	0,284	14,81	199,39
14	Saf	Karışık	38,88	32,232	0,101			2,535	9,474	524,18	-2,37	18,2	0,296	597,26	370,57
15	Saf	Karışık	39,985	27,25	0,025	0,024		2,151	6,023	688,34	-2,75	18,72	0,378	536,88	75,24
16	Saf	Karışık	38,338	31,17	0,131	0,031		2,188	35,976	563,48	-1,87	17,04	0,414	225,19	460,24
17	Saf	Karışık	36,973	26,261	0	0,045		2,252	0,86	500,73	-1,8	17,48	0,286	497,92	331,7
18	Saf	Karışık	37,154	29,497	0,06	0,129		1,135	4,496	1161,2	-2,08	20,6	0,248	451,16	344,24
19	Saf	Karışık	38,154	28,516	0,054			1,128	1,98	944,36	-2,59	19,08	0,348	632,33	167,42
20	Saf	Karışık	37,422	31,281	0,099		0,33	2,155	7,49	793,46	-1,83	17,04	0,891	961,55	311
21	Saf	Karışık	39,998	28,526	0,083	0,048		2,49	13,8	458,19	2,28	17,04	0,256	73,25	84,02
22	Saf	Karışık	39,834	29,999	0,058		0,097	0,179	10,492	913,31	-2,26	16,16	0,417	723,89	266,48
23	Saf	Orman Gülü	35,251	22,47	0,081		0,212	0,057	4,355	517,06	-0,37	17	0,342	118,05	339,22
24	Saf	Orman Gülü	37,352	25,977	2,394			1,962	13,295	551,83	-1,04	16,16	1,741	745,31	315,39

Ek Tablo 1'in devamı

25	Saf	Orman Gülü	36,307	22,661	0,016			0,25	54,508	957,46	-1,64	19,76	0,67	844,66	506,63
26	Saf	Kestane	35,537	19,131	0,045		0,086	0,073	20,401	875,79	-0,82	17,72	0,727	760,9	517,29
27	Saf	Kestane	31,838	20,317	0,01		0,917	0,132	34,481	759,66	1,41	17,12	2,223	1129,08	484,69
28	Saf	Kestane	41,438	20,699	0,038		3,252	0,074	2,291		-2,29	16,16	0,865	996,61	415,09
29	Saf	Kestane	40,276	20,525	0,099		0,096	0,078	6,29		-2,95	17,36	1,027	1166,09	490,33
30	Saf	Kestane	38,616	19,894	0,023		0,081	0,069	4,69		-2,56	18	1,004	1039,47	581,25
31	Saf	Kestane	35,695	18,036	0,097		0,058	0,042	9,71	606,02	-1,37	18,6	1,151	1199,21	464,62
32	Saf	Kestane	35,38	18,845	0,015		0,231	0,039	11,72	804,79	-1,07	18,28	1,909	1372,58	438,29
33	Saf	Kestane	37,314	19,275	0,101		0,272	0,053	69,64	401,58	-2,33	19,32	1,735	982,97	371,82
34	Saf	Kestane	40,678	19,36	0,041		1,98	0,077	1,91	646,77	-3,04	17,04	0,941	1086,22	311
35	Saf	Kestane	38,813	24,858	0,053		0,058	0,087	0,3	915,41	-3,1	16,88	0,635	682,98	618,24
36	Saf	Kestane	33,009	27,667	0,052			0,103	58,17	454,63	-2,86	17,2	0,934	554,41	440,8
37	Saf	Çam	28,565	24,673	0,123		0,129	3,384	20,2	229,5	1,02	18,52	1,45	659,6	122,27
38	Saf	Çam	36,808	18,075			0,182	4,94	21,37	445,25	4,38	16,2	1,384	753,11	148,6
39	Şekerli	Karışık	39,439	30,958	1,227		0,356	2,206	25,41	417,76	-0,7	16,56	0,573	65,45	89,66
40	Şekerli	Karışık	36,802	32,263	0,206		0,33	1,146	1,09	442,02	-1,42	17,56	0,747	192,08	449,58
41	Şekerli	Karışık	39,906	29,438	0,374		0,007	1,87	11,89	362,44	-0,66	16	1,699	55,71	245,79
42	Saf	Kestane	30,357	19,397	0,035		0,029	0,071	14,96	1120	-2,52	17	1,008	741,42	385,62
43	Saf	Çam	30,46	25,951	0,333		0,2	0,147	0,21	409,19	2,65	17	0,772	102,47	410,07
44	Saf	Çam	31,889	24,585	0,177		0,427	2,933	0,77	535,18	2,18	17	0,817	273,89	86,53
45	Saf	Karışık	42,619	29,586	0,726			0,179	0,14	537,76	2,69	17	0,607	281,68	270,25
46	Saf	Akasya	41,81	25,672	0,187			1,153	2,84	602,3	-3,88	17,8	0,474	22,6	34,25
47	Saf	Karışık	29,26	19,26	0,09			0,52	1,39	1009,7	-0,43	15,84	1,18	195,6	148,23
48	Saf	Karışık	24,72	20,34	0,13			1,25	1,55	487,3	3,51	15,84	0,89	150,2	370,52
49	Saf	Karışık	34,63	23,51	0,05			0,08	15,15	316,35	-3,62	17,8	0,12	59,7	68,3
50	Saf	Karışık	26,61	25,72	0			.	3,42	468,7	-1,52	22,6	0,59	122,7	278,23

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 1994 yılında Trabzon Affan Kitapçıoğlu Lisesinden mezun oldu. 1994 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Haziran 1998 yılında Kimyager ünvanı ile mezun oldu. Eylül 1998 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi'nde 1 yıl pedagojik formasyon eğitimi alarak Haziran 1999'da sınıf öğretmenliği sertifikası alarak mezun oldu. Kasım 1999'da Kocaeli Pirelli İlköğretim Okulu'na sınıf öğretmeni olarak atandı. Aynı yıl eş durumundan Trabzon'a gelerek Araklı Erenler Beldesi'nin Erenler İlköğretim Okulunda sınıf öğretmeni olarak Eylül 2002'ye kadar görev yaptı. Ekim 2002'de Tarım Bakanlığı'nın Trabzon İl Kontrol Laboratuvarında Kimyager olarak göreve başladı. Aynı zamanda 2006-2009 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Biyokimya Anabilim Dalında Kaliteli balların ayırt edilmesi alanında Yüksek Lisans öğrenimine devam etti. Evli ve iki çocuk annesi olup, halen Trabzon İl Kontrol Laboratuvarında Fiziksel, Kimyasal ve Yem Analiz Biriminde Kimyager olarak görevini sürdürmekte, yabancı dil olarak iyi derecede İngilizce bilmektedir.