

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

GIDA GÜVENLİĞİ AÇISINDAN BAL TAĞŞIŞININ AYDINLATILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Havanur GÜNEY

OCAK 2014

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

GIDA GÜVENLİĞİ AÇISINDAN BAL TAĞŞİŞİNİN AYDINLATILMASI

Havanur GÜNEY

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03.01.2014
Tezin Savunma Tarihi : 23.01.2014

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevgi KOLAYLI

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Havanur GÜNEY tarafından hazırlanan

GIDA GÜVENLİĞİ AÇISINDAN BAL TAĞŞİŞİNİN AYDINLATILMASI

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 07/01/2014 gün ve 1536 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınav sonunda

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Sevgi KOLAYLI

Üye : Yrd. Doç. Dr. Oktay YILDIZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Meltem MALKOÇ

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bir yüksek lisans tezi olarak tamamlanan bu çalışma “Gıda Güvenliği Açısından Bal Tağışının Aydınlatılması” KTUBAP-9701-2013 adlı proje tarafından desteklenmiştir. Projeyi destekleyen KTÜ Rektörlüğü’ne teşekkürü borç biliriz.

Projede arı kovanlarının gerek taşınmasında ve gerekse de bakımlarında her türlü yardımını esirgemeyen Trabzon Arıcılar Birliği (TRAYBİR) Başkanı sayın Zekeriya AYDIN’a çok teşekkür ederiz. Bal analizlerinin yapılmasında yardımlarını gördüğümüz Trabzon Kalite Kontrol Laboratuvarı müdürü sayın Esra Gül KARANİS’e ve tüm personeline çok teşekkür ederim. Projenin planlanmasında ve yürütülmesinde hiç bir desteğini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Sevgi KOLAYLI’ya çok teşekkür ederim. Projenin yürütülmesinde sonuçların yorumlanmasında her türlü desteğini gördüğüm sayın Yrd. Doç. Dr. Oktay YILDIZ’a çok teşekkür ederim. Laboratuvar arkadaşlarım Araş. Gör. Hüseyin ŞAHİN, Zehra CAN, Hilal HOTAMAN ve tüm biyokimya anabilim dalındaki hocalarıma çok teşekkür ederim.

Tüm lisans ve yüksek lisans çalışmalarım esnasında en büyük desteğini gördüğüm nişanlım Onur DORUK’ a ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Havanur GÜNEY
Trabzon, 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Gıda Güvenliği Açısından Bal Tağşişinin Aydınlatılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Sevgi KOLAYLI'nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri KTÜ Kimya ve Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Trabzon Gıda Kontrol Laboratuvarında yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 23/01/2014

Havanur GÜNEY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Bal	2
1.3. Sahte Bal	4
1.4. Balın Kimyasal Özellikleri	4
1.4.1. Karbon İzotop Oranı ..	4
1.4.2. Nem.....	6
1.4.3. Kül.....	7
1.4.4. Asidite (pH)	7
1.4.5. Diastaz Sayısı.....	7
1.4.6. Prolin Miktarı.....	8
1.4.7. Şeker Miktarı	8
1.5. Balın Fiziksel Özellikleri	9
1.5.1. Renk	9
1.5.2. Optik Çevirme.....	10
1.5.3. Elektriksel İletkenlik	10
1.6. Balın Biyolojik Aktif Özellikleri	10
1.6.1. Balın Antioksidan Aktivitesi ve Fenolik Madde İçeriği	10
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	12
2.1. Bal Örneklerinin Temin Edilmesi	12
2.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri	12

2.2.1.	Karbon İzotop ($\delta^{13}\text{C}$) Analizi ve %C ₄ Şeker Oranı	12
2.2.2.	Nem Miktarı.....	13
2.2.3.	Kül Miktarı.....	15
2.2.4.	Asidite (pH)	15
2.2.5.	Diastaz Sayısı.....	15
2.2.6.	Prolin Miktarı.....	16
2.2.7.	Şeker Analizleri	17
2.3.	Fiziksel Analiz Yöntemleri	18
2.3.1.	Renk	18
2.3.2.	Optik Çevirme.....	18
2.3.3.	Elektrik İletkenlik	18
2.4.	Balların Antioksidan Analizleri	19
2.4.1.	Bal Ekstrakların Hazırlanması	19
2.4.2.	Toplam Polifenol Madde Tayini	19
2.4.3.	FRAP Metodu ile Antioksidan Aktivite Tayini	20
2.4.4.	DPPH Metodu ile Antioksidan Aktivite Tayini.....	21
2.4.5.	SC ₅₀ Değerinin Bulunması.....	22
2.5.	İstatistikî Analizler.....	23
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	24
3.1.	Balların Kimyasal Özellikleri	24
3.1.1.	Karbon İzotop ($\delta^{13}\text{C}$) Analizi ve %C ₄ Şeker Oranı	24
3.1.2.	Nem Miktarı.....	25
3.1.3.	Kül Miktarı.....	26
3.1.4.	Asidite (pH)	27
3.1.5.	Diastaz Sayısı.....	28
3.1.6.	Prolin Miktarı.....	29
3.1.7.	Şeker Miktarları	30
3.2.	Balların Fiziksel Özellikleri.....	31
3.2.1.	Renk	31
3.2.2.	Optik Çevirme.....	32
3.2.3.	Elektriksel İletkenlik	33
3.3.	Antioksidan Analizleri	34
3.3.1.	Toplam Polifenol Madde Miktarı	34

3.3.2.	FRAP Metodu ile Antioksidan Aktivite	35
3.3.3.	Serbest Radikal Temizleme Aktivitesi (DPPH).....	36
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	38
5.	KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

GIDA GÜVENLİĞİ AÇISINDAN BAL TAĞŞIŞININ AYDINLATILMASI

Havanur GÜNEY

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Sevgi KOLAYLI
2014, 48 Sayfa

Bal oldukça kompleks yapısından dolayı hileye açık ve hilenin belirlenmesi oldukça zor olan doğal bir gıdadır. Planlanan çalışmanın amacı hileli ballardaki tağşışı ortaya çıkaracak parametrelerin belirlemesidir. Bu amaçla üç farklı şeker şurubu ile beslenen arılardan elde edilen ballar ile saf balın fiziksel, kimyasal ve biyolojik aktif özellikleri karşılaştırıldı. Dört farklı kovan 2013 yılında Erzurum'a yerleştirildi ve bal hasadı yapıldı. İlk kovana hasat boyunca hiçbir ek besin verilmedi. İkinci kovana nişasta bazlı şeker, üçüncü kovana sukroz ve dördüncü kovana invert şeker karışımından elde edilen şuruplar 15 gün boyunca ve günde 3 L/gün verildi. Balların fiziksel parametreleri olarak elektriksel iletkenlik, renk, optik çevirme değerleri ölçüldü. Kimyasal parametreler olarak pH, kül, nem, prolin, diyastaz aktivitesi, şeker (glukoz, fruktoz ve sukroz) miktarları tayin edildi. Toplam fenolik madde miktarı, demir(III) indirgeme yeteneği ve DPPH radikali temizleme aktivitesi ise antioksidan parametreler olarak test edildi. Analiz sonucunda sukroz şurubu ile üretilen hileli balların ayırt edilmesinde kullanılan tüm bal analiz parametrelerinin yetersiz olduğu ancak nişasta bazlı ve invert şeker şurupları ile oluşturulan ballarda prolin, kül, sukroz miktarı, toplam fenolik madde miktarı önemli bir ayırt edici faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Bal, Tağşış, Antioksidan, Fiziksel ve Kimyasal Parametreler

Master Thesis

SUMMARY

FOOD SAFETY IN TERMS OF HONEY ADULTURATION

Havanur GÜNEY

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Sevgi KOLAYLI
2014, 48 Pages

Honey is a highly complex mixture and it is very easy to adulterations. The adulterated honey leads to many nutritinal, healty and economical problems. The aim of the study to found some parameters that will be revealed fraudulent honeys. For this purpose, three different honey samples were produced in Erzurum at harvest time of honey in 2013. The first hive was pure honey sample that no additional sugars given to the bees. The second hive was starch-based sugars syrup and the third hive was sucrose syrup and the last was invert sugar syrup. The syrups were given to the bees for 3 L of each 15 day. Colour, rotation, conductivity, was measured as physical parameters, pH, ash, moisture, prolin, diastase, sugars (fructose, glucose, sucrose) was measured as chemical parameters, and total polyphenolic substances and ferric (III) reducing antioxidant capacity, and DPPH radical scavenging activity was measured to determined antioxidant capacity. The analysis results have indicated that the sucrose syrup honeys is not distinguished from the pure honey samples but, ash, proline, conductivity, sucrose and total phenolic content were also found as important parameters that can be used to distinguish natural honey from that produced by over-feeding of bees with starch-based sugars syrup and invert syrup honeys.

Key Word: Honey, Adulteration, Antioxidant, Physical and Chemical Parameters

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Toplam polifenol kalibrasyon grafiği	20
Şekil 2. FRAP testi için kalibrasyon grafiği	21
Şekil 3. DPPH tayininde kullanılan Troloks standartının SC ₅₀ grafiği	22

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Atago Refratometresi ile % nem oranı tayini.....	14
Tablo 2. Diastaz aktivitesi için pipetlemeler	16
Tablo 3. Toplam fenolik madde tayini için deney şartları	20
Tablo 4. FRAP yöntemi için deney şartları	21
Tablo 5. DPPH yöntemi için deney şartları.....	22
Tablo 6. Balların $\delta^{13}\text{C}$ ve $\%C_4$ miktarları	24
Tablo 7. Kontrol, saf çiçek balı ve hileli bal $\delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ değerleri	24
Tablo 8. Balların nem değerleri.....	26
Tablo 9. Balların kül miktarları.....	26
Tablo 10. Balların pH değerleri.....	27
Tablo 11. Balların diastaz sayısı.....	28
Tablo 12. Balların prolin miktarları	29
Tablo 13. Balların şeker miktarları.....	31
Tablo 14. Balların Hunter- L^* , a^* ve b^* değerleri	32
Tablo 15. Balların optik çevirme açıları.....	33
Tablo 16. Balın elektriksel iletkenlik değerleri (mS/cm).....	34
Tablo 17. Balların toplam polifenol madde miktarları.....	35
Tablo 18. Balların FRAP metoduyla antioksidan miktarları.....	36
Tablo 19. Balların DPPH metoduyla antioksidan miktarları	37

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bal, dünyanın bilinen en eski, en lezzetli, besin değeri en yüksek, en dayanıklı, yan etkisi en az olan bir doğal üründür. Bal, bal arıları (*Apis mellifera*) tarafından bitki nektarlarından salınan öz sulardan ve bazı böcek ifrazlarından toplanan öz suların arıların midelerinde değişime uğratılarak petek gözlerinde konsantre hale getirilen bir besindir. Balın içeriği, kalitesi ve tıbbi biyolojik özellikleri ise üretildikleri bölgenin coğrafik konumuna, rakımına, ısı değişimlerine, üretim biçimine, arının cinsine ve bitki florasına bağlı olarak değişim göstermektedir. Fakat balın bileşimini etkileyen en önemli etken nektarların toplandığı bitki türüdür (Crane, 1975). Bal arıları sadece bal üretimi için değil doğadaki tozlaşmadan sorumlu canlılar olduklarından dünyada en çok üretimi yapılan canlılardır. (Crane, 1975; Özdemir, 2000; Effem, 1988). Bal insanlar tarafından işleme tabi tutulmadan tüketilen tek tatlandırıcı üründür (Ahmed vd., 2007).

Tüketicilerin koruyucu ve katkı maddesi içermeyen ekolojik ürünlere olan talebi, giderek artmaktadır. Günümüzde, bal endüstrisi önemli bir ekonomik ve sosyal gelişme içindedir. Son yıllarda, arı biti (*varroa*) ve diğer arı hastalıkları bal üretimine ve endüstrisine sekte vurmakta, ciddi problemlere yol açmaktadır. Bu da hükümetleri, ithal edilen ürünlerde sahteciliği önlemek için katı kontrolleri yapmaya zorlamaktadır. Ek olarak, fiyat farkları ortaya çıktığında, dürüst olmayan üreticilerin para kazanmak adına maliyeti düşük olan ürünleri daha pahalıya satma ya da endüstriyel ürünler ekleyerek maliyeti düşürme potansiyelleri ortaya çıkmaktadır. Bal bileşimi oldukça kompleks bir yapı olduğundan hileli balların ayırt edilmesi kolay olmamaktadır. Sonuç olarak, insan sağlığına olumsuz etkileri olmamasına rağmen, balda sahtecilik tüketici güvenini sarsarak pazarın gelişimini olumsuz yönde etkilemektedir (Cabañero vd., 2006). Bazı üreticiler ise daha fazla bal veya daha fazla kazanç elde etmek için nektar akısının yoğun olduğu dönemlerde arılarına aşırı şeker şurubu yüklemesi yaparak, hileli bal elde etmekte ve bunu katkısız bal adı altında pazarlayabilmektedir (Alataş vd., 1996).

Ancak, sürekli şeker şurubu yüklemesi yapılarak, bir başka deyişle arıya sürekli şeker yedirerek, kolay şekilde bal üretimi kabul edilebilir bir uygulama değildir. Bu yolla üretilen bal, "sahte bal" sayılmaktadır (Alataş vd., 1996).

Balın kalitesi ağırlıklı olarak duyuşsal, fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik özellikleri tarafından belirlenir. Balın fizikokimyasal kalite kriterleri de EC Yönetmeliği 2001/110 (AB, 2001) ile belirtilir. Önemli kriterleri nem içeriği, elektriksel iletkenlik, kül içeriği, indirgeyici ve indirgeyici olmayan şekerler, serbest asitlik, diastaz aktivitesi ve hidroksimetil fulfural (HMF) ve prolin içeriğidir (Gheldof ve Engeseth, 2002). Balın kalite parametreleri olarak en çok ölçülen bu parametreler bunlar olmasına rağmen, hileli ballardaki tağışışı tam olarak ortaya çıkarmaya yeterli değildirler.

Bu nedenle planlanan bu çalışma ile hileli balların ayırt edilmesine imkân tanıyacak parametrelerin ortaya çıkartılması amaçlanmıştır. Bu amaçla kontrollü üç farklı türden şeker şurubu ile beslenen ve hiç şeker şurubu verilmeden beslenen arıların balları 2013 Haziran-Temmuz aylarında Erzurum da üretildi. Üretilen balların fiziksel, kimyasal ve biyolojik aktif özellikler itibarıyla karşılaştırıldı ve hileli balların ayırt edilmesine imkân sağlayacak parametreler arandı.

1.2. Bal

Türk Gıda Kodeksi 2012/58 sayılı Bal Tebliği'nde bal; bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşıyan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı (*Apis mellifera*) tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı "doğal ürün" olarak tanımlanmıştır.

Genel bir değerlendirme ile bal, "Bal arıları tarafından (*Apis mellifera* L., *Apis dorsata fabricius*) bitkilerin nektar ve tatlı salgılarından elde edilerek, değişime uğratılan ve peteklerde depolanan, su oranı % 25'i, kül oranı % 0,25'i sukroz miktarı % 8'i geçmeyen ve polarize ışığı sola çeviren bir maddedir" şeklinde tanımlanmaktadır (White vd., 1961).

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre ballar şu şekilde sınıflandırılmıştır. Kaynağına göre bal türleri iki çeşit olup bunlar;

- Çiçek balı: Bitki nektarından elde edilen bal (ıhlamur balı, yonca balı, kekik balı, funda balı gibi)
- Salgı balı: Bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşıyan bitki emici böceklerin -Hemiptera- salgılarından elde edilen baldır (çam balı, yaprak balı gibi).

Eğer balın kaynağı belirli bir çiçek veya bitki ise ve bal bu bitki veya çiçeğe ait duyuşal, fiziksel, kimyasal ve mikroskopik özellikleri belirgin şekilde taşıyorsa, ürün ismi "ayçiçeği balı, ihlamur balı" gibi orijin aldığı çiçek veya bitkinin adı verilir. Bu ballara aynı zamanda monofloral ballar adı da verilmektedir ve polen analizi sonucu baskın polen oranı % 45 den büyük ise bu bal monofloral bal olarak tanımlanmaktadır.

Üretim ve/veya Pazara Sunuluş Şekline Göre Bal türleri ise;

- Petekli bal: Kuluçka amaçlı kullanılmamış olan saf balmumundan hazırlanmış temel peteklerin veya arılar tarafından yapılmış peteklerin gözlerinde depolanmış ve tamamı veya büyük bölümü sırlanmış olarak satışı sunulan baldır.
- Süzme bal: Sırları alınan yavrusuz peteklerden santrifüj yolu ile elde edilen baldır.
- Petekli süzme bal: Süzme bal içerisinde petekli bal parçaları ile hazırlanmış baldır.
- Sızma bal: Süzme bal elde edilirken alınan sırlardan ve balı alınmış peteklerden sızdırılarak toplanan baldır.
- Pres bal: Yavrusuz peteklerin doğrudan veya 45 °C' yi aşmamak üzere ısıtılarak preslenmesi ile elde edilen baldır.
- Filtre edilmiş bal: Yabancı organik ve / veya inorganik maddelerin filtrasyon yolu ile uzaklaştırılması sırasında polen içeriği önemli ölçüde azalmış baldır.
- Fırıncılık balı: Kendine özgü doğal koku ve tada sahip olmayan, fermantasyona başlamış veya fermente olmuş, yüksek sıcaklıkta işlem görmüş, endüstriyel amaçlı kullanıma uygun ve diğer gıda maddelerinin üretiminde bileşen olarak kullanmaya uygun baldır.

Bir başka sınıflandırma ise; balın rengi ve nem oranına göre yapılmaktadır. Balın rengine göre sınıflandırılmasında altı standart bulunmakta olup ballar açık su beyazından siyah ambere kadar sınıflandırılmaktadır. Balın nemine göre sınıflandırılması üç bölümde yapılmakta olup 1., 2. ve 3. sınıf balların içerebileceği en yüksek su oranları sırasıyla % 17,8, % 18,6, % 20,0'dir (Genç ve Dodoloğlu, 2003).

1.3. Sahte Bal

Yüzyıllardır şifa dağıtan bal, teknolojik imkânların kötü amaçlarla kullanılması nedeniyle, üzerinde her türlü hilenin yapılabildiği bir gıda maddesi haline gelmiştir. Balın değerli ve talep edilen bir gıda maddesi olması, kovan başına verimliliğin doğal yollarla artırılmasının mümkün olmayışı, sahtecilik arayışlarını tetiklemiştir.

Bal insan zincirinin önemli bir parametresini oluşturmaktadır fakat güvenli bala ulaşmak her geçen gün daha zor hale gelmektedir. Son yıllarda ballar neredeyse arı görmüş bal ve arı görmemiş bal olarak iki grup altında değerlendirilecek durumdadır. Arı tarafından üretilen ballarda bile usulsüzlüklere rastlanabilmektedir. Glukoz şurubu veya şeker şurupları ile beslenen arılardan elde edilen balın verimi çok yükselmektedir. Burada arı temel fonksiyonlarını yerine getirebilmekte, ancak oluşan balın özelliği nektar veya salgı balından farklı olmaktadır. Diğer bir ifade ile elde edilen ürün insan sağlığını riske atmasa da, tüketicinin bal yerine şeker tüketmesine neden olmaktadır. Öte yandan, süzme bal adı altında piyasaya verilen fakat tamamen laboratuvar koşullarında üretilmiş yani hiç arı görmemiş sahte ballar da piyasada yerini almıştır. Gıda mühendisliğinin kötü amaçlar için kullanıldığı ve glukoz, fruktoz, biraz polen, bal aroması ve renklendirici katılarak sahte bal üretilmektedir. Sahte bal üretiminde laboratuvar analizlerini şaşırtmak, hileyi örtmek için tüm imkânlar seferber edilmekte, Bakanlık yetkilileri ile sahteciler arasındaki kovalamaca yıllardır sürüp gitmektedir. Zaman içinde sahte bal teşhisi için yapılan analiz sayısı artırılıp, tespit için kademeli analizler uygulanmaya başlanmıştır.

1.4. Balın Kimyasal Özellikleri

1.4.1. Karbon İzotop Oranı

Uygun fiyatları ve aromalarından dolayı, şeker kamışı ve mısır şurubundan elde edilen şekerler balın tağşişinde sıklıkla kullanılmaktadır (White, 1992). Bu şekerlerin saf bala ilave edilmesi uluslararası bir problem haline gelmektedir ve tüm dünyada birçok laboratuvar balın saflığını ya da tağşişini belirlemek için farklı analitik teknikler denemektedirler. Bununla beraber kromatografik testler ve diğer analitik prosedürler çok düşük konsantrasyondaki ilave edilen şekerleri tespit etmek için yeteri kadar duyarlı değildirler (Padovan vd., 2007).

Baldaki kamış şekeri veya mısır bazlı şeker katkısının kanıtlanması için en yaygın kullanılan yöntem $\delta^{13}\text{C}$ analizidir. Bu yöntem ilk kez 1978 yılında uygulanmıştır (Kerkvliet ve Meijer, 2000). Bu amaçla baldaki ve balın protein fraksiyonu arasındaki karbon izotop farkı ($\% \text{ }^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) balın saflığının kalitatif ve kantitatif bir göstergesidir. Karbon izotop analizi için AOAC tarafından da kabul edilen kütle spektroskopisi yöntemi uygulanmaktadır (Padovan, 2003; Padovan vd., 2007).

Bitkilerde en çok rastlanan fotosentez sistemi 3 karbonlu sistemdir. İlk oluşan bileşik 3 karbonlu olduğu için bu sisteme 3 karbonlu sistem ve bu sistemle fotosentez yapan bitkiler de C3 bitkileri denir. Bu bitkilere örnek olarak; buğday, arpa, pamuk, şeker pancarı, yonca ve korunga gösterilebilir. Genellikle dünyanın sıcak bölgelerindeki bitkilerde ilk oluşan bileşik 4 karbonlu olduğu için bu sisteme 4 karbonlu fotosentez sistemi, bu bitkilere de C4 bitkileri denir. C4 bitkilerin başlıca örnekleri mısır, sorgum, sudan otu, şeker kamışı ve darıdır (Türk ve Çelik, 2006).

Stabil karbon izotop analizi, karbon izotoplarının miktarını ve doğada daha fazla bulunan ($\% 99$ oranda) ^{12}C izotopu ile düşük miktarda bulunan ($\% 1$ oranda) ^{13}C izotopu arasındaki oranın belirlenmesi sağlamaktadır. Bu oran farklı bitkiler tarafından CO_2 'nin tutulması ve fotosentez sırasında kullanılması ile ilgili döngüyü yansıtır. Bitkiler tarafından CO_2 'nin tutulması birbirini izleyen üç yoldan birine göre olur. Hatch-Slack ve Johnson'a (1967, 1979) göre birçok bitkide meydana gelen Calvin-Benson döngüsü ya da C3 döngüsünde $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranı $\delta\%$ -22 ile $\delta\%$ -33 arasında değişmektedir. Bitkilerin daha az miktarında meydana gelen Slack ya da C4 döngüsünde $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranı $\delta\%$ -10 ile $\delta\%$ -20 arasındadır ve Crassulacean Asit metabolizması (CAM) bitkileri için (kaktüs ve ananas gibi) CO_2 'nin tutulması her iki döngüye göre gerçekleşebilmekte ve $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranı $\delta\%$ -11 ile $\delta\%$ -13,5 arasında bulunmaktadır (Padovan vd., 2007).

White (1992) karbon izotop oranının farklı nektar kaynaklarından elde edilen ballarda farklı olabildiğini ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) bildirmiştir. Arılar bal yaparken genellikle C3 döngüsüne ait bitkilerden nektar toplarlar, C4 ve CAM bitkilerine ise daha az uğrarlar. Eğer arılar şeker kamışı gibi C4 bitkisinden ya da CAM bitkilerinden daha fazla nektar toplarsa $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ değeri $\delta\%$ -23.5'ten fazla çıkar. Ancak bu balın tağşişe uğradığı anlamına gelmez. Stabil karbon izotop oranının, balın ve protein ekstraktının $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ değerinin ölçülmesi ile hesaplanması gerekmektedir (Padovan vd., 2007).

Bu yöntemde saf baldan ekstrakte edilen proteinin $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) değeri standart olarak alınır ve test edilen balın $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ değeri bu standartla karşılaştırılır. Saf bala mısır ve

şeker kamışı şurubu katılması durumunda balın karbon izotop oranı değişecek, fakat protein değişmeden kalacaktır (White vd., 1986; White ve Winters, 1989; Gonzalaz-Martin vd., 1998; Padovan vd., 2007).

Arılar, nektar ve enzimler arasındaki reaksiyonla bal proteinini oluşturduğu için saf balın izotop oranı ile proteinlerinin izotop oranı sabit olacaktır. Bu yüzden de balın karbon izotop oranı ve ekstrakte edilen proteinin karbon izotop oranı, minimum düzeydeki taşışın bile kanıtlanmasını sağlayacaktır (Padovan vd., 2007).

1.4.2. Nem

Balın nem içeriği iklim koşulları ile ilişkili bir parametre olup, üretim yılı veya üretim mevsimi ve olgunluk derecesine bağlıdır (White, 1978). Balın nem içeriği, depolama sırasında fermantasyon olayının önlenmesi ve balın stabilitesinin devamı açısından önemlidir. Bazı mayalar (ozmofilik maya), yüksek oranda nem içeren ballarda canlı kalabilmekte, balın bozulmasına neden olmaktadır. Buna karşın, olgunlaşmış balın nem içeriği herhangi bir mikroorganizmanın gelişimine olanak vermeyecek kadar düşüktür. Balın nem içeriği % 17'den düşük ise hiç bir şekilde fermantasyon gerçekleşmemektedir (Amor, 1978; Molan, 1992; Singh ve Bath, 1997).

Çiçek balları ortalama % 17,2, salgı balları ise ortalama % 16,3 su içermektedir. Belirtilen oranlarda veya daha düşük oranlarda nem içermesi halinde balın artan şeker yoğunluğu nedeni ile zararlı mikroorganizmaların etkinliği önlenir ve fermantasyon durur (Doğaroğlu, 1999).

Balın fermantasyonu; mayalanması veya bozulması anlamına gelir. Su oranı yüksek olan ballarda şekere dayanıklı mayalar, şekeri parçalayarak alkol ve karbondioksit oluşturur ve bal köpürür. Fermantasyonu önlemenin en önemli yolu balın olgunlaştıktan sonra hasat edilmesidir. Çünkü, sırlanmış ve olgunlaşmış balların su oranı daha az ve şeker oranı yüksek olduğu için fermantasyonu daha zordur (Doğaroğlu, 1999).

Bal üzerine yapılan ulusal ve uluslararası çalışmalarda ortalama nem oranının % 16-22 arasında olduğu görülmektedir (Anupama vd., 2003; Küçük vd., 2007; Yardibi, 2008; Andrade vd., 2009; Vural vd., 2010; Sharma vd., 2010; Estevinho vd., 2010).

1.4.3. Kül

Balın kül içerikleri arıların yararlandığı floranın çeşitliliğine bağlı olarak değişim göstermektedir (Abu-Tarboush vd., 1993; Singh ve Bath, 1997). Ancak mineral madde içeriği yüksek ballarda kül oranı da yükselmektedir. Balın rengi ile içerdiği kül miktarı arasında pozitif bir korelasyon bulunmakta ve genellikle koyu renkli ballarda kül oranı daha fazla olmaktadır (Şahinler vd., 2001). Kül içeriği yüksek olan koyu renkli balların tadı da genellikle acıdır (Güler, 2005).

1.4.4. Asidite (pH)

Bal, nispeten asidik bir ortam olup, genel olarak pH değeri 3,20-4,50 arasında değişmektedir. Bu asitlik temel olarak, nektarın olgunlaşması sırasında enzimin etkisinin sonucunda meydana gelen gluktonlakton/glukonik asit içeriğinden ve çeşitli organik asitlerden ileri gelmektedir (White, 1975; Tezcan vd., 2011).

Balın pH değerinin düşük olması, birçok bakteri türünün ve özellikle hayvansal kökenli patojen bakterilerin gelişimini engellemede etkilidir. Çünkü bu tür bakterilerin optimum gelişim pH değerleri genel olarak 7,2-7,4 arasında değişmektedir (Molan, 1992). Balın pH değeri, içindeki farklı asitlerin miktarı ve mineral (kalsiyum, sodyum, potasyum ve diğer kül bileşikleri) içeriği ile ilişkilidir. Mineral tuzlar ile zengin ballar genel olarak yüksek pH değerlerine sahiptir (Lawless vd., 1996). Balın pH değerinin, balın ekstraksiyon ve depolama üzerine büyük önemi vardır. Çünkü pH değeri, tekstür, stabilite ve raf ömrü üzerinde etkilidir (Terrab vd., 2004).

1.4.5. Diastaz Sayısı

Diastaz enzimi (α -amilaz), nişastanın maltoza dönüşmesini sağlamaktadır. Diastaz aktivitesi, depolamadan etkilenmekte olup sıcaklığın artmasına karşı duyarlıdır. Bu nedenle, balın tazeliğinin bir işareti ve ne kadar ve hangi koşullarda depolandığının da bir göstergesidir. Arıların midelerinden bala nüfuz eden diastaz enzimi ısıtılmış ballarda ve uzun süre bekletilmiş ballarda düşük bulunmaktadır. Bitkisel kaynağına bağlı olarak ballarda farklı düzeylerde bulunmakla birlikte diastaz aktivitesinin beklenen

düzeyinden az çıkması, ballarda kalitenin önemli bir işaretidir. Narenciye balları ile sıcak iklimlerde üretilen ballar doğal olarak düşük miktarlarda diastaz aktivitesi içermektedir (La Grange ve Sanders, 1988).

Balda diastaz kaybı istenmeyen kalite kriterlerinden olmasına rağmen balda çok yüksek düzeyde diastaz bulunması da istenmeyen bir durumdur. Balda yüksek düzeyde diastaz bulunması, yüksek asit oluşumuna dolayısıyla fermantasyona neden olmaktadır (Tolan, 1999; Crane, 1975; Keskin, 1982).

1.4.6. Prolin Miktarı

Balda tüm amino asitler değişen oranlarda bulunmaktadır, fakat prolin balda en yüksek oranda bulunan amino asittir (Von der Ohe vd., 1991). Balda bulunan aminoasitlerin % 50-85'ini prolin oluşturmaktadır (Bogdanov, 2002; Hermosin vd., 2003) ve prolin değeri bal türleri arasında da oldukça farklılık göstermektedir (Meda vd., 2005).

Prolin içeriğinin özellikle diğer kriterlerle birlikte, doğal bal ve şurup ballarının birbirinden ayrılmasında, balın tipinin ve olgunluğunun belirlenmesinde yararlı ve önemli olabileceği belirtilmektedir. Saf balların sahte ballardan daha yüksek düzeyde prolin ve potasyum içerdiği saptanmıştır (Başoğlu vd., 1996).

Prolin değeri bal için önemli bir kriter olup bal kodekslerinde balda bulunması gereken alt limit 150 mg/kg olarak kabul edilmektedir (Hermosin vd., 2003), ancak TSE ye göre kabul edilen 300 mg/kg olup Türkiye de hileli bal üretimini sınırlamak için artırılmıştır.

1.4.7. Şeker Miktarı

Şekerler baldaki kuru madde miktarının % 95-99'luk kısmını oluşturmaktadır. Bunların büyük çoğunluğu fruktoz ve glukozdur ve toplam şekerlerin % 85-95'ini oluşturmaktadırlar. Genellikle fruktoz glukozdan daha fazla miktarda bulunmaktadır. Glukoz ve fruktozun büyük çoğunluğu oluşturması ve fruktozun yüksek oranda olması balın birçok fiziksel ve beslenme ile ilgili karakteristiklerini etkilemektedir (Krell, 1996).

Az miktarda diğer şekerler de bulunmaktadır. Bunlar disakkaritler (sukroz, maltoz ve izomaltoz) ve az miktarda, trisakkaritler ve oligosakkaritlerdir. Bu şekerler az miktarlarda

bulunsalar da varlıkları yapılan hileler hakkında ve balın botanik kökeni ile ilgili bilgiler vermektedir (Krell, 1996).

Bala, genellikle sukrozun asitlerle inversiyonuyla oluşan şeker şurubu ve nişastanın parçalanması sonucu elde edilen nişasta şurubu katılarak tağşiş yapılabilmektedir. Bazı bal üreticileri ise fazla çiçek bulunmayan yerlerde kovanların çevresine kaplar içinde şerbet gibi tatlı çözeltiler dizerek arıların bunlarla beslenmesini sağlarlar. Bu şekilde beslenmiş arıların yaptıkları bal tabii olmayıp, tadı yavan, rengi açık, sukroz miktarı yüksektir (Keskin, 1975).

Çok çeşitli olan bal şekerlerinin, özellikle glukoz ve fruktozun belirlenmesinde, gaz-sıvı kromatografisi, HPLC ve enzimatik analiz yöntemleri kullanılır (Wood vd., 1975).

1.5. Balın Fiziksel Özellikleri

1.5.1. Renk

Balın sınıflandırılmasında önemli kalite kriterlerinden biri de rengidir (Castro vd., 1992). Balın rengi aroma ve lezzetten hariç olarak, balın orijinini belirlemede kullanılan özelliklerinden biridir. Balın rengi onun en önemli değişken özelliklerindedir (González-Miret vd., 2007). Balın rengi çok açık sarıdan, amber ve siyaha yakın koyu kırmızıya kadar geniş bir yelpaze kapsamaktadır (Castro, 1992; Terrab, 2004). Balın rengi mineral, polen ve fenolik içeriği ile balın floral orijini ile ilişkilidir (Baltrusaityte vd., 2007; González-Miret, 2005).

Balın depolama boyunca renginin koyulaşması Maillard reaksiyonundan, fruktozun karamelizasyonundan ve polifenollerin reaksiyonlarından ileri gelmektedir. Koyulaşmanın derecesi depolama sıcaklığına ve zamanına bağlı olarak değişmektedir (Pereyne Gonzales, 1999).

Koyu renkli ballarda aminoasitler ve şekerler arasında yoğun bir etkileşim olduğu öne sürülmektedir. Ayrıca balın rengi ile içerdiği kül miktarı arasında pozitif bir korelasyon bulunmaktadır (Tolon, 1999; Şahinler vd., 2001). Balın rengi ile içerdiği fenolik maddeler ve mineral madde miktarı arasında da yakından ilişki bulunmaktadır (Tezcan vd., 2011).

1.5.2. Optik Çevirme

Balın polarize ışığı çevirme yönü ve miktarı, bal çeşidine ve içerdiği şeker miktarına göre değişmektedir. Çiçek balları polarize ışığı sola, salgı balları ise sağa çevirdiğinden bu özellikten faydalanarak balın botanik kaynağı ve tağşişi ayırt edilebilmektedir (Piazza vd., 1991; Sanchez vd., 2001). Bu özellik, çiçek balının içeriğindeki negatif spesifik rotasyonu fruktozun balda baskın olarak bulunmasının normal bir sonucudur (Ivanov, 1986).

1.5.3. Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenlik, balların çeşidinin belirlenmesinde yararlanılan önemli kriterlerden biridir. Elektriksel iletkenlik ile kül miktarı arasında doğrusal bir korelasyon vardır (Piazza vd., 1991). Genellikle salgı ballarının elektriksel iletkenliğinin çiçek ballarından daha fazla olduğu bildirilmektedir (Bogdanov vd., 1996).

1.6. Balın Biyolojik Aktif Özellikleri

1.6.1. Balın Antioksidan Aktivitesi ve Fenolik Madde İçeriği

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).

Fenolik bileşikler bitkilerin meyve, yaprak, kök ve kabuk gibi değişik kısımlarında bulunabilirler (Roginsky ve Lissi, 2005). Gıdalardaki fenolik maddeler gıda maddesinin kendine has tadını renklerin oluşumu ve değişmesini, antioksidan ve antimikrobiyal etken, enzim inhibitörü, değişik gıdalarda saflık kontrol kriterleri olarak önem taşımaktadır (Ekşi ve Karadeniz, 2002).

Balın antioksidan özelliği nektarın toplandığı bitkisel kaynağa, mevsimsel ve çevresel faktörlere bağlıdır (Bertocelj vd., 2007; Lachman vd., 2010). Bala antioksidan özelliğini veren başlıca bileşikler; Flavonoidler (apigenin, pinobanksin, pinosembrin, kaempferol, galangin, luteolin, hesperetin vb.) ve fenolik asitler (kafeik, ferulik, ellagik, klorogenik asit vb.) gibi polifenoller, tiamin, riboflavin, α - tokoferol, askorbik asit gibi vitaminler, salisilik asit, sülfidril grupları, karotenoid türevleri, glukoz oksidaz, katalaz, peroksidaz gibi enzimler, organik asitler (glukonik, sitrik, malik asit vb.), Maillard reaksiyonu ürünleri, amino asitler ve proteinlerdir (Aljadi ve Kamaruddin, 2004; Alvarez-Suarez vd., 2010; Bertocelj vd., 2007; Brudzynski ve Miotto, 2011; Doğan ve Kolankaya, 2005; Gheldof vd., 2002; Korkmaz ve Kolankaya, 2009; Mandal, 2011; Türkmen vd., 2006).

Balın antioksidan aktivitesi ve toplam fenolik içeriği arasında anlamlı bir ilişki bulunmaktadır ve antioksidan aktivite esas olarak fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Koyu renkli ballarda bol miktarda bulunan fenolik bileşiklerin bala güçlü antioksidan özelliği kazandırdığı anlaşılmaktadır (Aljadi ve Kumaruddin, 2004; Haroun 2006). Isıl işlem uygulanan ballarda B1, B2 ve C vitaminlerinin parçalanması, katalaz ve peroksidaz enzimlerinin yıkımı ile antioksidan aktivitesi hızla azalmaktadır (Nagai, 2001).

Balın, yaraların, diyabetik ülserin, mide ülseri ve mide-bağırsak ülseri gibi birçok hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir. Balın tedavi edici işlevi daha çok antimikrobiyal ve antioksidan madde içermesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü bu hastalıkların bir kısmının, serbest radikallerin verdiği zarar sonucu ortaya çıktığı bilinmektedir (Aljadi ve Kumaruddin, 2004). Ayrıca endüstride meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında oluşan enzimatik esmerleşmenin olumsuz etkilerin azaltmak için balın doğal antioksidan olarak kullanılabilceğini belirtilmektedir (Chen vd., 2000).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Bal örneklerinin temin edilmesi

Hileli ve kaliteli bal örnekleri üretimi için Trabzon Arıcılar Birliği (Traybir) işbirliği ile bal üretildi. Bu amaçla projeden satın alınan 4 adet arı kovanı Haziran-Temmuz ayında Erzurum'a yerleştirildi. Dört adet kovanın gücü birbirine yakındı ve 6-8 adet çerçeve bulunmakta idi.

Üretilen ballardaki tağşişi ortaya çıkarmak için tasarlanan modele göre 3'er kovandan oluşan aşağıdaki gruplar ile üretim yapıldı.

1. Grup Kovanlar: Saf bal üretimi yapılan kovan olup kovana hiçbir şeker beslemesi yapılmadı. Bu grup kovanlar tamamen doğadan gelen nektar akışı ile üretime tabi tutuldu.

2. Grup Kovanlar: Nişasta bazlı şeker beslemesi yapılan grup olup, 40 Brix'e sulandırılan şurup 3 L/gün olacak şekilde 15 gün kovanlara verildi.

Kullanılan Nişasta bazlı şeker (Sunar nişasta, İsoqlikoz Srf-30; 70 Brix, % 29 Dekstroz, % 21 Fruktöz)

3. Grup Kovanlar: Sukroz veya sakkaroz olarak bilinen çay şekeri ile besleme yapılan kovan olup günde 40 Brix'e ayarlanmış şuruptan 3 L/gün olarak 15 gün verildi.

4. Grup Kovanlar: İvert şeker beslemesi yapılan grup olup, sukrozun invertaz ile hidrolizi ile elde edilen invert şeker kovanlara 3 L/gün olarak 15 gün verildi.

Hasat zamanı sonunda kovanlar Trabzon Arıcılar Birliği (Traybir) yardımı ile Trabzon'a taşındı ve tüm süzme işlemleri onarım tesislerinde yapıldı. Elde edilen bal örnekleri cam kavanozlara alındı ve analiz edilmek üzere laboratuvarında saklandı.

2.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri

2.2.1. Karbon İzotop ($\delta^{13}\text{C}$) Analizi ve %C₄ Şeker Oranı

Dört farklı bal örneklerinden yaklaşık 100'er g kadar numune C¹³/C⁴ analizleri yapılmak üzere Ankara Gıda Kontrol Laboratuvarına gönderildi. Elemental Analysis - Isotope Ratio Mass Spectrometry (EA-IRMS) cihazı ile yapılan ¹³C/¹²C oranı ile balda

bulunan C4 şeker miktarının tespit edilmektedir. Ölçüm için gerekli olan cihaz sayılı laboratuvarlarda bulunuyor ve analiz Tarım ve Köyişleri Bakanlığı bünyesindeki Ankara Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğünde yapıldı.

Dışarıdan C4 şeker katılarak üretilen veya C4 şeker ile beslenen arılardan elde edilen ballarda hileyi tespit etmeye yarayan bu analiz yönteminde, ham bal ile bu baldan elde edilen protein çözeltisi tam olarak yakıldıktan sonra ortaya çıkan CO₂ gazının bünyesindeki C atomunun ¹³C/¹²C oranının kütle spektroskopisi ile tespit edilmesine dayanır ve bu değerden % C₄ şeker oranı hesaplanır.

$$\% C_4 \text{ şeker} = \frac{(^{13}\text{C}_{\text{protein}} - ^{13}\text{C}_{\text{bal}})}{(^{13}\text{C}_{\text{protein}} - (-9,7))} \times 100$$

% C₄ şeker = Bal içerisindeki C₄ şeker yüzdesi

¹³C_{bal} = Bal numunelerinin düzeltilmiş ¹³C/¹²C değerinin ortalaması

¹³C_{protein} = Protein numunelerinin düzeltilmiş ¹³C/¹²C değerinin ortalaması

(-9,7) = Mısır şurubunun ortalaması ¹³C/¹²C değerinin ortalaması

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (2012/58)'ne göre, çiçek balında, protein ve ham bal δ¹³C değerleri arasındaki fark -1 veya daha pozitif; protein ve ham bal δ¹³C değerlerinden hesaplanan C₄ şekerleri oranı (en fazla) % 7 olmalıdır. Bu değerlerin dışına çıkan ballarda yukarıda saydığımız herhangi bir yöntemle taklit tağşiş yapıldığı anlaşılmaktadır.

Arıların nektar kaynaklarından elde ettikleri nektarları işleyerek ürettikleri ballar ile ticari şekerleri işleyerek ürettikleri balları ayırmak için kullanılan bir analiz yöntemidir. ¹³C analizi şeker beslemeli balların tespitinde kullanılan izotopik teknik olup; bitkilerin bünyelerinde doğal olarak fotosentez sebebiyle bulundurduğu C3 ve C4 arasındaki izotop oranı farklılıklarına dayanır.

2.2.2. Nem Miktarı

Balın nem içeriği, refraktometre ile 20 °C' de elde edilen kırılma indisi kullanılarak ve nem hesaplama çizelgesinden yararlanılarak belirlendi (TS 13365, 2008). Bunun için her numuneden bir miktar alınıp refraktometrenin prizması üzerine konuldu, hava

kabarcığı kalmayacak şekilde kapağı kapatıldı ve 20 °C' de okuma yapıldı. Okunan kırılma indisinin karşılığı % nem miktarı çizelgeden okundu.

Kullanılan refraktometrede tam olarak 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'de ki kırılma indisi değeri bulundu. Tablo 1'de refraktometre de okunan değere karşı % nem miktarına ait değerler gösterilmektedir.

Tablo 1. Atago Refratometresi ile % nem oranı tayini

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

2.2.3. Kül Miktarı

Kapsüller 550 °C'ye ayarlanmış kül fırınında yaklaşık bir saat süreyle ısıtıldı. Kapsüller desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 0,5 mg duyarlılıkta tartıldı (m_1) (TS 2131, ISO 928).

Yaklaşık 2 g numune yukarıda bahsedildiği gibi hazırlanan ve darası alınan krozenin içine 0,001 gr duyarlılıkta tartıldı (m_2). Numune tamamen yanıncaya (karbonlaşıncaya) kadar kroze metal yüzeyli ısıtıcı üzerinde ısıtıldı ardından 550 °C'ye ayarlanmış kül fırınında yakıldı. Yaklaşık iki saat sonra kroze dışarı alınıp soğutulduktan sonra içerisindeki kül suyla nemlendirilip önce su banyosunda daha sonra elektrikli ısıtıcıda kurutuldu. Daha sonra 550 °C'ye ayarlanmış elektrikli kül fırınında yakılıp, desikatörde soğutulup, 0,0001g duyarlılıkta tartıldı (m_3). Burada amaç, örneğin 550 °C'de sabit kütleyle ulaşıncaya kadar ısıtılarak organik maddelerinin yakılmasıdır.

$$\% \text{ Kül miktarı} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}$$

2.2.4. Asidite (pH)

Her numuneden 10 g bal alındı ve 50 mL saf su ile seyreltikten sonra Mettler Toledo SevenMulti pH metre ile ölçüm yapıldı.

2.2.5. Diastaz Sayısı

Kullanılan Reaktifler:

- Stok iyot çözeltisi: 2,2 g iyot ve 4,4 g KI 40 mL saf suda çözülür (24 saat karanlıkta bekletilir) daha sonra saf suyla 100 mL tamamlanır.
- Seyreltik iyot çözeltisi: 2 g KI ve 300 µL stok çözeltisi saf su ile 50 mL tamamlanır (taze hazırlanır).
- Nişasta çözeltisi: Kaynamış olan 90 mL saf suya 2 g nişasta ilave edilir (soğumaya bırakılır). Üzerine 2,5 mL pH:5,3 Asetat tamponu eklenerek saf suyla 100 mL'ye tamamlanır.
- Sodyum Klorür (0,5M): 14,5 g NaCl saf su ile 500 mL'ye tamamlanır.

- pH: 5,3 Asetat tamponu: 87 g sodyum asetat 400 mL saf suda çözülür. Üzerine 10,5 mL glasiyel asetik asit ilave edilerek saf su ile 500 mL'ye tamamlanır.

Numunelerin hazırlanması: Numunelerden 1 g bal alındı ve 2 mL saf suda çözüldü. Üzerine 0,5 mL asetat tamponu, 0,3 mL NaCl eklenerek saf suyla 5 mL'ye tamamlandı.

Analizin yapılışı: 40 °C'de su banyosuna ayrı ayrı tüplerde 2 mL bal ve 1 mL nişasta çözeltisi konularak 15 dakika bekletildi. Çözeltilerden 1 mL bal, 0,5 mL nişasta çözeltisi alınarak bir karışım elde edildi. Tablo 2'de zamana karşı pipetlemeler gösterilmektedir.

Tablo 2. Diastaz aktivitesi için pipetlemeler

Zaman (dakika)	Karışım (µL)	Seyreltik iyot çözeltisi	Saf su (mL)
0	50	0,5	2
3	50	0,5	2
5	50	0,5	2
10	50	0,5	2
15	50	0,5	2

Her bir numune için yukarıdaki işlem ayrı ayrı yapıldı ve 660 nm'de ki absorbansları spektrofotometrede ölçüldü. Ölçümü yapılan dakikalar ile bulunan absorbans değerleri arasında bir grafik oluşturuldu. Bu grafik üzerinde absorbansın 0,235'e denk geldiği dakika işaretlendi ve hesaplamada kullanıldı.

$$\text{Diastaz sayısı} = \frac{300}{t_x} \quad t_x = \text{Analiz sonucunda 0,235 absorbansa denk gelen dakika}$$

2.2.6. Prolin Miktarı

Prolin tayini spektrofotometrik olarak yapıldı ve yöntem prolinin ninhidrin ile renkli 510 nm de absorbans veren kompleks oluşmasına dayanmaktadır (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 (TS 13357, 2008).

5 g bal tartılıp 50 mL saf su ile çözülüp balon jöjeye aktarıldı ve 100 mL'ye saf su ile tamamlandı. Tüp alt üst edilerek çalkalandı. Bal çözeltisinden 0,5 mL alınıp deney tüpüne konuldu. Bir de kör numune için 0,5 mL saf su deney tüpüne kondu. Üzerlerine 1mL formik asit ve 1mL % 3'lük ninhidrin çözeltisi 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 çözeltisi ilave edildi. Tüpler alt üst edilerek 510 nm'de konsantrasyonları (mg/kg) okundu.

2.2.7. Şeker Analizleri

Bu yöntemin esası, filtre edilmiş bal çözeltisinin şeker içeriği RI-dedektör ile HPLC'de tayinine dayanmaktadır. Geliş zamanlarına göre pikler belirlenmektedir (Bogdanov ve Baumann, 1998).

Çalışmada fruktoz, glukoz, sukroz şeker standartları ile çalışıldı. Öncelikle cihazın kalibrasyonu için bu şekerlerin standart çözeltileri hazırlandı. Bunun için; fruktozdan 2,000 g, glukozdan 1,500 g, sukrozdan 0,250 g tartılıp hepsi 100 mL'lik ölçülü balona aktarıldı. % 25'lik metanol ile çözülüp işaret çizgisine kadar yine % 25'lik metanol ile tamamlandı. Standart çözeltiden değişik konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı. 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.

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 tamamlanıp ağzı kapatıldı. Hazırlanan çözeltiler 0,45 µm filtreden geçirilerek viallere alındı ve şartlanmış olan HPLC sistemine enjekte edildi. Standart çözeltideki şekerlerin çıkış zamanı ve pik alanları ile karşılaştırılarak baldaki şekerlerin tanısı yapıldı ve miktarları hesaplandı.

2.3. Fiziksel Analiz Yöntemleri

2.3.1. Renk

Bal numunelerinin rengi, Hunter (L, a, b) renk ölçüm sisteminde Konica Minolta aygıtı ile ölçüldü. Bal numunesi küvete konulmadan önce, 50 °C sıcaklıktaki su banyosunda 30-45 dk ısıtıldı (Anupama vd., 2003). Bu işlemin amacı şeker kristallerini çözündürmek ve balın viskozitesini düşürmektir. Üç okuma değerinin ortalaması alınıp renk değerleri belirlendi.

2.3.2. Optik Çevirme

Balların optik çevirme açısı polimetre (beta PPP7 optical activity england) kullanılarak tayin edildi.

12 g bal tartılıp saf suda çözüldü ve 100 mL' lik balon jojeye aktarıldı. Üzerine 10 mL Carrez I çözeltisi ilave edildi ve 30 dk boyunca çalkalandı. Sonra 10 mL Carrez II çözeltisi ilave edildi ve yine 30 dk boyunca çalkalandı. Saf su ile 100 mL' ye tamamlandı. Numune çözeltisi bir gün bekletildi. Ertesi gün çözelti 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 üç kez tekrarlandı ve ortalamaları alınarak kaydedildi.

2.3.3. Elektriksel İletkenlik

Ballarda elektrik iletkenliği tayini, TS 13366' ya göre yapıldı. Analize başlamadan önce; 20 g kuru bala eşdeğer olan bal kütlesi saf suda çözülüp, çözelti 100 mL' ye saf su ile tamamlandı.

Hazırlanan bu çözeltiden 40 mL alınarak bir erlene aktarıldı ve referans sıcaklık olan 20 °C' ye getirilip su banyosuna kondu. Geri kalan analiz numunesi dikkatli bir şekilde bal çözeltisi iletkenliğinin ölçülmesinde kullanılan iletkenlik hücresinin yıkanması için kullanıldı. Elektrot iletkenlik ölçere bağlanarak, çözelti içine daldırılıp kararlı hale gelinceye kadar bekletildi. Daha sonra çözeltinin iletkenliği (mS) cinsinden okundu.

20 g kuru bal ihtiva eden bal çözeltisinin öz iletkenliği, γ_B , ($mS.cm^{-1}$ olarak) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır:

$$\gamma_B = K.G$$

K= Hücre sabiti

G= Numune çözeltisinin elektrik iletkenliği, mS

Sonuçlar iki ondalıklı olarak $mS.cm^{-1}$ cinsinden verilir.

2.4. Balların Antioksidan Analizleri

2.4.1. Bal Ekstraklarının Hazırlanması

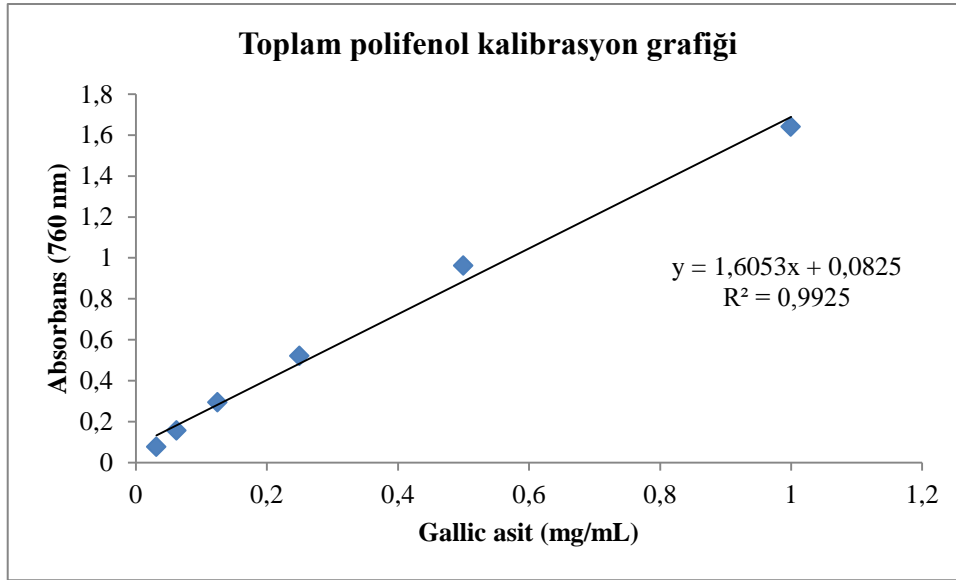
Her bir baldan 5 g alındı ve üzerine 100 mL metanol ilave edilerek 24 saat çalkalandı. Ele edilen çözelti süzöldü ve süzöntü evaporatörde kurutuldu.

2.4.2. Toplam Polifenol Madde Tayini

Metot, suda ve diğer organik çözücülerde çözünmüş olan fenolik yapıya sahip bileşiklerin folin reaktifi ile alkali ortamda renkli kompleks oluşturması esasına dayanır (Slinkard ve Singleton, 1977). Yönteme göre numunedeki toplam çözünebilir fenolik madde Folin-Ciocalteu reaktifi ile 760 nm'de maksimum absorbans veren renkli bir kompleks oluşturur. Gallik asit ile standart çalışma grafiği hazırlanarak tayin yapıldı. Cihaza verilen standarta karşı kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Analizi için gerekli olan pipetleme işlemleri Tablo 3'de verilmektedir. Elde edilen standart çalışma grafiği ise Şekil 1'de gösterilmektedir.

Tablo 3. Toplam fenolik madde tayini için deney şartları

	Reaktif Kör	Standart	Deney
Standart (değişik konsantrasyonlarda)	-	20 µL	-
Numune	-	-	20 µL
Destile su	700 µL	480 µL	680 µL
0,5 N Folin reaktifi	400 µL	400 µL	400 µL
Tüpler vorteks ile karıştırılır.			
% 10 Na ₂ CO ₃	400 µL	400 µL	400 µL
760 nm'de tanık deneye karşı absorbands okunur.			



Şekil 1. Toplam polifenol kalibrasyon grafiği

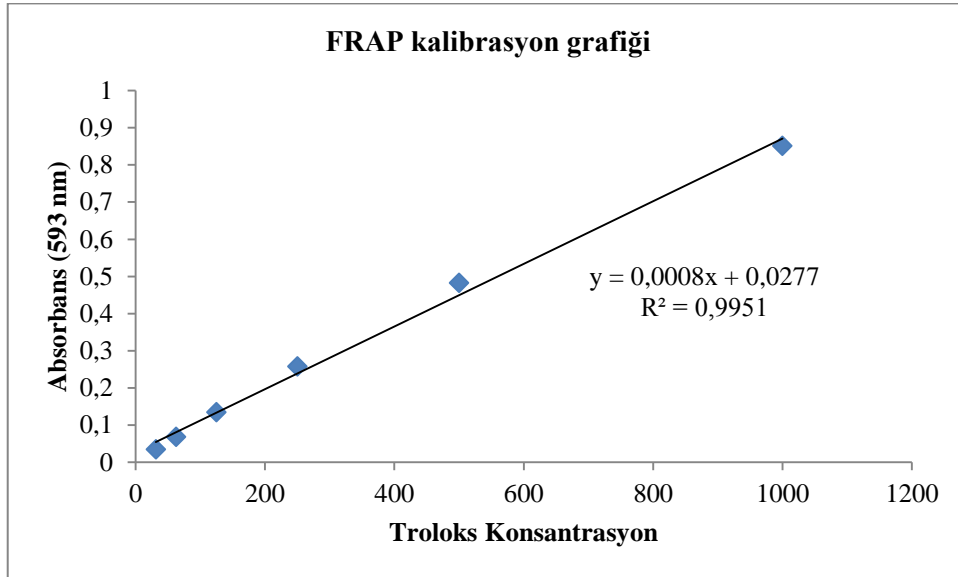
2.4.3. FRAP Metodu ile Antioksidan Aktivite Tayini

FRAP metodu (Fe(III)-TPTZ-2,4,6-tris(2-pyridlyl)-S-triazin) kompleksinin antioksidanlar varlığında indirgenerek mavi renkli kompleks Fe(II)-TPTZ oluşması ve bu kompleksin 593 nm'de maksimum absorbands vermesi esasına dayanır (Benzie ve 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 absorbands okundu. Sonuçlar standart antioksidan FeSO₄ ile karşılaştırılmalı olarak verildi. Çözücüden ve numuneden gelen renklilik absorbandsını belirleme ve bunları numune absorbandsından

çıkarma amacıyla tanık deneyler yapıldı. Tayin için yapılan pipetmeler Tablo 4’de ve standart FRAP değerleri Şekil 2’de özetlendi.

Tablo 4. FRAP yöntemi için deney şartları

	Reaktif Kör	Standart	Numune
FRAP reaktifi	3 mL	3 mL	3 mL
Numune	-	-	100 µL
FeSO ₄ .7H ₂ O	-	100 µL	-
Metanol	100 µL	-	-



Şekil 2. FRAP testi için kalibrasyon grafiği

2.4.4. DPPH Metodu ile Antioksidan Aktivite Tayini

DPPH' radikali (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) ticari olarak satın alınabilen bir radikal olup denemelerde satın alınan bu radikalin 100 µM'lık metanolik çözeltisi kullanıldı. Elde edilen özütler değişik konsantrasyonlarda hazırlandı. Eşit hacimde (750 µL) DPPH' çözeltisi ve numune çözeltileri karıştırılıp oda sıcaklığında 50 dk inkübasyona bırakıldı. Süre sonunda DPPH''ın maksimum absorbans verdiği 517 nm'de absorbanslar okundu. Kör olarak DPPH' çözeltisi ve numunenin çözüldüğü çözücü kullanıldı. Bulunan

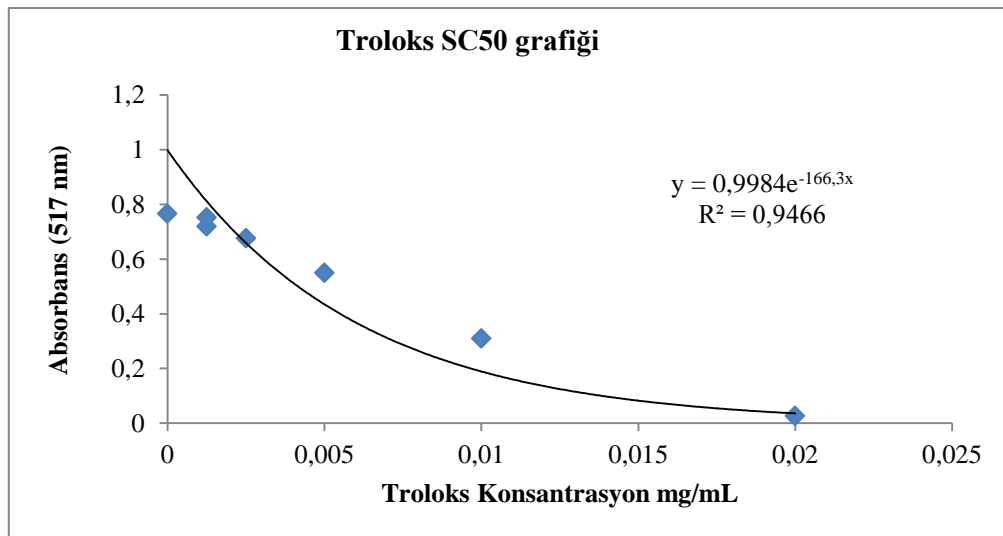
absorbanslara karşılık gelen konsantrasyonlar grafiğe geçirilerek SC₅₀ değerleri mg/ml cinsinden hesaplandı (Potterat vd., 1997). Tablo 5’de DPPH radikalinin tayin edilen için gerekli pipetlemeler gösterilmektedir.

Tablo 5. DPPH yöntemi için deney şartları

	Reaktif K�r	Numune
Standant ve Numune (Değişen konsantrasyonlarda)	-	750 µL
DPPH	750 µL	750 µL
Çözücü	750 µL	-

2.4.5. SC₅₀ Değerinin Bulunması

SC₅₀ radikalini (DPPH') % 50 sini temizleyen numune miktarı olup SC₅₀ değerinin bulunması için en az 3 farklı konsantrasyonlarda çalışmak gerekir. Bu nedenle çalışmalarda 5 farklı konsantrasyonda ölçüm yapıldı. Numunelerin yeterli miktarda farklı konsantrasyonu hazırlanıp absorbans ölçümleri yapıldı ve absorbanslar konsantrasyona karşı grafiğe geçirildi. Maksimum absorbansın yarısına karşılık gelen konsantrasyon miktarı SC₅₀ değerini vermektedir. SC₅₀ değeri mg/mL veya mM gibi birimlerde ifade edilmektedir.



Şekil 3. DPPH tayininde kullanılan Troloks standartının SC₅₀ grafiği

2.5. İstatistiki Analizler

Analizler en az üç testin ortalaması alınarak yapıldı ve sonuçlar ortalama değer ve standart sapma cinsinden (Ortamala değer \pm SD) hesaplandı. Tüm istatistiki testler SPSS (version 9.0 for Windows 98, SPSS Inc.) programı yardımıyla yapıldı. Gruplar arasında istatistiki olarak anlamlı fark olup olmadığını test etmek için Kruskal-Wallis non-parametrik testi kullanıldı. İki bağımsız grup arasında korelasyon olup olmadığı Pearson korelasyon testine göre $p < 0.05$ seviyesinde incelendi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Erzurum bölgesinden elde edilen üç farklı şeker şurubu ile beslenen arıların ürettiği ballar ile hiç şeker şurubu ile beslenmemiş arıların elde ettiği balın fiziksel, kimyasal ve biyolojik aktif özellikleri 13 ayrı parametreye göre ölçüldü ve karşılaştırmalar yapıldı. Ballarda yapılan inceleme ve analiz sonuçları aşağıda sunuldu ve değerlendirildi.

3.1. Balların Kimyasal Özellikleri

3.1.1. Karbon İzotop ($\delta^{13}\text{C}$) Analizi ve %C₄ Şeker Oranı

Erzurum bölgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda ölçülen % $\delta^{13}\text{C}$ ve % C₄ miktarları Tablo 6'da verildi.

Tablo 6. Balların $\delta^{13}\text{C}$ ve % C₄ miktarları

Balın Türü	$\delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}$ (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ (%)	Fark	% C ₄
Saf bal	-25,49 ^a	-25,26	0,23	-1,48
Nişasta bazlı şeker şurubu	-25,27 ^a	-25,40	-0,13	0,83
Sukroz şurubu	-25,43 ^a	-25,77	-0,34	2,12
İnvert şeker şurubu	-25,17 ^a	-23,93	1,24	-8,71

Güler vd., (2007) yılında yapmış olduğu çalışmada farklı metotlar kullanarak; kontrol, saf çiçek balı ve sukroz şuruplu hileli bal elde etti ve bu balların değerleri aşağıdaki Tablo 7' de verilmektedir.

Tablo 7. Kontrol, saf çiçek balı ve hileli balın $\delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ değerleri (Güler vd., 2007)

	Kontrol	Saf çiçek balı	Hileli bal
$\delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}$ (%)	-25,58±0,054	-25,20±0,027	-25,72±0,072
$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ (%)	-25,34±0,077	-25,39±0,102	-25,74±0,026

Tablo 7’de görüldüğü gibi bütün değerler % -25,00’in altındadır. White (1979) ve Anklam (1998) hileli (mısır ya da şeker kamışı) balların sınırlarını % -21,5 ve % -23,5 olduğunu bildirmiştir. Padovan vd., (2007) göre, C3 döngüsünde $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranı ya da $\delta^{13}\text{C}$ bal değerleri % -22 ile % -33, C4 döngüsünde ise % -10 ile % -20 arasında değişim göstermiştir. Çınar (2010) yılında yaptığı çalışmada çam balı için belirlenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}$ değeri % -23.7 ile % -26.6, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ değeri ise % -22.7 ile % -27.4 arasında, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ ve $\delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}$ farkı ortalama -0.2 ve bu değer yardımı ile hesaplanan C₄ şeker içeriği ortalama % 2.3 olduğunu bulduğunu belirtmiştir. Çalışmamızda bulduğumuz değerler literatürdeki değerler ile uyumlu olup (Güler vd., 2007; Çınar, 2010; Padovan vd., 2007) C3 döngüsünde elde edilmiş değerler arasındadır. Ancak White (1979) ve Anklam (1998)’in belirtmiş olduğu değerlerin üzerindedir. Gıda kodeksine göre C₄ şeker oranı %7’nin üzerinde bulunan ballar hileli ballar olarak nitelendirilmektedir. Çalışmamızda elde ettiğimiz değerler % 7’nin altında olup kodekse uygun ballar olarak nitelendirilebilir. Oysa şeker şurubu ile besleme yapılan ballardaki C4 değerinin bulunan değer üzerinde çıkması beklenirdi. Bunun sebebi sukroz şekeri C4 döngüsüne dahil olmamasından ve bulunan farkın % 7 nin altında olmasına neden olmuştur. Ayrıca nişasta bazlı şeker üretiminde şeker kamışı kullanılsa idi C4 oranları değişecekti ancak şeker pancarı bu değerleri değiştirmektedir.

Sonuç olarak çalışma sonuçları, balda şeker şurubu ile besleme yapılan arılardan elde edilen balların $\delta^{13}\text{C}$ analizi sonuçları bize balın hilesi hakkında kesin hüküm vermemektedir.

3.1.2. Nem Miktarı

Erzurum bölgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda ölçülen nem miktarları Tablo 8’de verildi. Tablo da görüldüğü gibi, ballarda ki nem miktarı % 15,4 ile % 16,6 arasında değişmektedir.

Tablo 8. Balların nem değerleri

Balın Türü	Nem değerleri (%)
Saf bal	16,6±0,02 ^a
Nişasta bazlı şeker şurubu	15,4±0,01 ^a
Sukroz şurubu	16,6±0,01 ^a
İnvert şeker şurubu	15,6±0,01 ^a

Crane (1975) çiçek ballarıyla yaptığı çalışmada nem miktarlarını % 13,4 ile % 22,9 arasında ortalama % 17,2, Sorkun vd., (2002) çiçek ballarına ait nem oranını % 4 ile % 21,8 arasında, ortalama % 17,35, şahinler vd., (2001), Hatay yöresinde toplanan 50 bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda örneklere ortama nem miktarını % 16,03, Sunay ve Boyacıoğlu (2008), yaptıkları çalışmada ise % 16,10 ile % 21,53 arasında ortalama % 18,31, Sing ve Both (1997), % 18,7 ile % 21,8, Escuredo vd., (2012), balların nem miktarını % 15 ile % 19,80 arasında bulmuştur. Çalışmamızda bulduğumuz ballara ait değerler Crane (1975), Sorkun vd., (2002), şahinler vd., (2001) ve Escuredo vd., (2012) ile benzer sonuç göstermekte olup Sunay ve Boyacıoğlu'nun (2008) bulmuş olduğu değerlere yakın Sing ve Both'un (1997) yapmış olduğu çalışmanın nem oranlarından dūřüktür. Çalışma verilerimiz, 27 Temmuz 2012 tarihli Türk Gıda Kodeksi Bal Teblięinde nem için belirtilen üst sınır olan % 20'den aşağıda bulunmuş olup standart limitine uygun olduğu belirlendi.

3.1.3. Kül Miktarı

Erzurum bölgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda ölçülen kül miktarları Tablo 9'da verildi. Tabloda görüldüğü gibi, ballarda ki kül miktarı % 0,03 ile % 0,12 arasında değişmektedir.

Tablo 9. Balların kül miktarları

Balın Türü	Kül miktarı (%)
Saf bal	0,12±0,03 ^a
Nişasta bazlı şeker şurubu	0,03±0,01 ^b
Sukroz şurubu	0,08±0,02 ^a
İnvert şeker şurubu	0,12±0,02 ^a

Finola vd., (2007) yılında Arjantin de yapmış oldukları çalışmada balların kül miktarlarını % 0,02 ile % 0,18 arasında olduğu bildirmişler. Cimpoiou vd., (2013) yılında çiçek ballarıyla yapmış oldukları çalışmada kül miktarlarını % 0,02 ile % 0,28 olduğunu bildirmişler. Feás vd., (2010) ballarda ki kül miktarları % 0,17 ile % 0,43 ve Khan vd., (2006) balların kül miktarlarını % 0,03 ile % 0,21 olduğu rapor etmişler. Ahmed vd., (2007) balların kül miktarlarını % 0,08 ile % 0,39 arasında bulmuştur. Çalışmamızda elde ettiğimiz değerler literatürde verilen değerlerle uyumlu olduğunu ve bal gıda kodeksine uygun veriler olduğunu göstermektedir (Finola vd., 2007; Cimpoiou vd., 2013; Khan vd., 2007). Çalışmamızda ki ballarımıza ait kül değerleri, 27 Temmuz 2012 tarihli Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde en fazla bulunması gereken limit olan % 0,6'dan düşük olup, standarda uygun olduğu görülmektedir.

3.1.4. Asidite (pH)

Erzurum bölgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda ölçülen pH değerleri Tablo 10'da verilmektedir. Balların pH değerleri 3,82 ile 4,00 arasında olduğu bulundu.

Tablo 10. Balların pH değerleri

Balın Türü	pH
Saf bal	3,82±001 ^a
Nişasta bazlı şeker şurubu	4,00±0,02 ^a
Sukroz şurubu	3,86±0,01 ^a
İnvert şeker şurubu (glukoz+fruktoz)	3,95±0,03 ^a

Saxena vd., (2010) yaptıkları çalışmada balların pH'larını 3,7 ile 4,4 arasında bulunduğunu belirtmişlerdir. Balın değişen coğrafik kökenine bakılmaksızın bal asidiktir. Cezayir, Brezilya, İspanya ve Türk ballarının pH değerleri sırasıyla 3,49 ile 4,53, 3,10 ile 4,05, 3,63 ile 5,01, 3,67 ile 4,57 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Azeredo vd., 2003; Kayacier ve Karaman, 2008; Ouchemoukh vd., 2007). Yapılmış olan bu çalışmalarla bizim bulduğumuz pH değerleri benzerlik göstermektedir. Fakat ballar arasında herhangi bir farklılık tespit edilmemiştir.

3.1.5. Diastaz Sayısı

Erzurum bölgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda ölçülen diastaz sayıları tablo 11’de verildi. Tabloda görüldüğü gibi, ballarda ki diastaz sayısı 7,3 ile 20,4 arasında değişmektedir. Saf balın en yüksek diastaz aktivitesine sahip olduğu ve nişasta bazlı şeker şurubu ile invert şeker şurubunun düşük diastaz aktivitesine sahip oldukları belirlendi. Diastaz nişastanın hidrolizini gerçekleştiren bir enzim olup ticari arının midesinin bir sindirim enzimidir. Enzim balın tazeliği ve ısı işleme maruz bırakılıp bırakılmadığının da bir ölçüsüdür. Nitekim kristalize olmuş balların çözünmesi için ısı işleme maruz bırakılan balda aktivite düşmektedir. Bu enzimin aktivitesi ticari şeker şuruplarında düşüş göstermektedir. 27 Temmuz 2012 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde belirtilen diastaz sayısı için en düşük bulunması gereken değer 8 olarak belirtilmiştir. Bu ifadeye göre glukoz şurubu ve invert şeker şurubu standart limite uygun değildir.

Tablo 11. Balların diastaz sayısı

Balın Türü	Diastaz (DU)
Saf bal	20,4±0,43 ^a
Nişasta bazlı şeker şurubu	6,6±0,21 ^b
Sukroz şurubu	18,3±2,87 ^a
İnvert şeker şurubu (glukoz+fruktoz)	7,3±0,41 ^b

Merin vd., (1998) siyah çayları tatlandırmak amacıyla kullanılan ballar üzerine yapılan çalışmada diastaz sayısını 5 ile 15 arasında, Sorkun vd., (2002) çiçek ballarına ait çalışmada 5 ile 50 arasında, ortalama 22,68, Azeredo vd., (2002) Brezilya’da hasat edilen bal örneklerinin diastaz sayısını 10,9 ile 13,9 arasında, Al-Khalifa ve Al-Arif, (1999) yaptıkları çalışmada, bal örneklerinin diastaz sayısını 3,3 ile 13,9 arasında, Sing ve Bath (1997) yaptıkları çalışmada diastaz sayısını 8,5 ile 32,5 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Çalışmamızda elde ettiğimiz değerler literatürde ki ölçümler ile uyumlu olup (Sorkun vd., 2002, Merin vd., 1998, Al-Khalifa ve Al-Arif, 1999 ve Sing ve Bath 1997) balın diastaz aktivitesi sukroz beslemeli şeker şurubu ile oluşturulan hileli ballarda bir kalite parametresi olmadığını göstermektedir. Ancak invert ve nişasta bazlı şekerlerde diastaz aktivitesi önemli bir kalite parametresi olarak karşımıza çıkmaktadır.

3.1.6. Prolin Miktarı

Erzurum bölgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda ölçülen prolin miktarları Tablo 12’de verilmektedir. Tabloda görüldüğü gibi, ballarda ki prolin miktarı 269,79 mg/kg ile 1132,45 mg/kg arasında değişmektedir. En yüksek prolin değerine sahip olan hilesiz yani saf bal iken en düşük prolin değerine sahip balın invert şeker şurubu ile beslenen bal olduğu görülmektedir. Avrupa gıda kodeksine göre balın prolin değeri minimum 150 mg/kg olmalıdır. Oysa bu değer çok düşük bir değer olarak görülmektedir. Bu nedenle Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde prolin değeri için belirlenen en düşük değer çiçek ve salgı ballarında 300 mg/kg dır. Çalışma sonuçlarımız nişasta bazlı şeker ve invert şurubu ile üretilen hileli ballarda prolin değeri standarda uymamaktadır. Sukroz şurubu ile besleme ile bulunan prolin değeri oldukça yüksek bulunması oldukça düşündürücüdür.

Tablo 12. Balların prolin miktarları

Balın Türü	Prolin miktarı (mg/kg)
Saf bal	1132,45±21,4 ^a
Nişasta bazlı şeker şurubu	289,84±10,3 ^b
Sukroz şurubu	668,04±15,8 ^c
İnvert şeker şurubu	269,79±0,62 ^b

Baçoğlu vd., (1996) yaptıkları çalışmada sahte olduklarını düşündükleri ballar için en yüksek prolin içeriğini 349,5 mg/kg, saf bal olduğunu düşündüğü ballar için 365,9 ile 1096,8 mg/kg arasında, Heredia vd., (2003) okalıptüs ballarında 315,9 ile 770 mg/kg , Meda vd., (2005) yaptıkları çalışmada 437,8 ile 2169,4 arasında, Manzanares vd., (2014) İspanya’da yaptıkları çalışmada balların prolin miktarını 254 ile 1992 mg/kg arasında olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar Manzanares vd., (2014) bulmuş olduğu değerler arasındadır. Baçoğlu vd., (1996) değerlerine yakın, Heredia vd., (2003) çalışmaları arasında sadece sukroz şurubu yer almakta, Meda vd., (2005) yapmış olduğu çalışmanın sonuçları arasında saf bal ve sukroz şurubu yer almaktadır.

Sonuç olarak sukroz şurubu ile besleme ile üretilen hileli balların prolin değeri balın kalitesinin belirlenmesinde yeterli olmadığını göstermektedir.

3.1.7. Şeker Miktarları

Erzurum bölgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda ölçülen şeker miktarları Tablo 13’de verildi. Ballın fruktoz, glukoz ve sukroz değerleri HPLC-RID ile tespit edildi.

27 Temmuz 2012 tarihli Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde çam ve çiçek balları için en fazla bulunması gereken sukroz miktarı olarak % 5 belirtilmiş olup, nişasta bazlı şeker şurubu ve invert şeker şurubu ile besleme ile üretilen hileli ballar standart limite uymamaktadır. Fruktoz/glukoz (F/G) oranının tüm ballarda 1.2 civarında olduğu tespit edildi.

Cavrar vd., (2013) yaptıkları çalışmada piyasadan topladıkları ve hileli olduğu bilinen balların fruktoz değerlerinin % 35,79±4,57, glukoz miktarının % 31.,2,23 ve sukroz miktarının % 1,23±0,44 olduğunu bildirmektedirler. Benzer şekilde Sunay ve Boyacıoğlu, (2008) çiçek ballarının özelliklerine ilişkin yaptığı çalışmada fruktoz miktarını % 26,57 ile % 47,20 arasında ortama % 39,63 arasında değişim gösterdiğini bildirdiler. Ouchemoukh vd., (2010) Cezayir ballarında % 35,99 ile % 42,57 arasında, Finola vd., (2007) Arjantin de yapmış oldukları çalışmada % 33,0 ile % 48,4, ortalama % 41,1 olarak tespit etmişlerdir. Çalışmamızda elde ettiğimiz değerler yapılan bu çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Sunay ve Boyacıoğlu (2008), yapmış oldukları çalışmada glukoz miktarını % 30,02 ile % 41,30 arasında ortalama % 35,43, Ouchemoukh vd., (2010) Cezayir ballarında % 26.23 ile % 34.38 arasında, Heredia vd., (2003) % 27,25 ile % 36,15 arasında tespit etmişlerdir ve çalışmamızda elde ettiğimiz değerler yapılan bu çalışmalarla benzerlik göstermektedir.

Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000) Türkiye’nin Doğu ve Güneydoğu bölgelerinden elde ettikleri ballarda sukroz miktarlarını % 0,4 ile % 4,5 arasında, Esti vd., (1997) yapmış oldukları çalışmada % 0,0 ile % 4,7 arasında ortalama % 1,09 ve Al-Khalifa ve Al-Arifly (1999), % 0,028 ile % 6,23 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızda elde ettiğimiz değerler Al-Khalifa ve Al-Arifly (1999) sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

Tablo 13. Balların şeker miktarları

Balın Türü	Fruktoz (%)	Glukoz (%)	Sukroz (%)	F/G
Saf Bal	40,22 ^a	31,53 ^a	0,07 ^a	1,27 ^a
Nişasta bazlı şeker şurubu	34,23 ^b	28,06 ^a	7,35 ^b	1,22 ^a
Sukroz şurubu	38,51 ^a	32,41 ^a	0,13 ^c	1,18 ^a
İnvert şeker şurubu	34,49 ^b	28,53 ^a	7,46 ^d	1,20 ^a

Sonuç olarak balda tağşişi ortay çıkarmada fruktoz, glukoz ve sukroz analizleri gerekli fakat yeterli bir parametre değildir. Çünkü sukroz şekeri ile beslenen arılardan elde edilen ballarda ki sukroz miktarı beklenenin altında bir değere sahip bulundu. Bunun sebebi sukroz arının midesinde bulunan invertaz enzimi tarafından inversiyona uğratılmasından kaynaklanmaktadır. Ancak nişasta bazlı şeker ile invert şekerde sukroz oranının yüksek çıkması invertaz ve diastaz enzimlerinin bu şekeri yeterince dönüştüremediği ya da enzimin ideal substratı olmadığı anlamına gelmektedir.

3.2. Balların Fiziksel Özellikleri

3.2.1. Renk

Erzurum bölgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda ölçülen renk değerleri Tablo 14’de verildi.

Tabloda görüldüğü gibi L* değeri 54,53 ile 86,65, a* değeri 1,65 ile 8,82, b* değeri -24,27 ile 31,56 arasında değişmektedir. Bal numunelerinin rengi, Hunter (L, a, b) renk ölçüm sisteminde Konica Minolta aygıtı ile ölçüldü. Bal numunesi küvete konulmadan önce, 50 °C sıcaklıktaki su banyosunda 30-45 dk ısıtıldı (Anupama vd., 2003). Bu işlemin amacı şeker kristallerini çözündürmek ve balın viskozitesi düşürmektir. Üç okuma değerinin ortalaması alınarak renk değerleri belirlendi. Elde edilen değerler Tablo 14’de verilmektedir.

Tablo 14. Balların Hunter- L*,a* ve b* değerleri

Balın Türü	L*	a*	b*
Saf bal	54,53±0,08	1,65±0,05	31,56±0,72
Nişaşta bazlı şeker şurubu	60,95±0,21	4,27±0,16	-10,99±0,54
Sukroz şurubu	86,65±0,07	5,53±0,21	-13,15±0,29
İnvert şurup	68,98±0,26	8,82±0,07	-24,27±0,17

Balın rengi iki farklı katogoride değerlendirilebilmektedir, PFUND skalasına göre, ki bu yöntem spektrofotometrik bir yöntemdir. Diğer yöntem CIE L*a*b* tristumulus metodu (Aubert ve Gonnet 1983; Ortiz vd., 1990; Bogdanov vd., 2004) olup yine basit geliştirilmiş bir renk okuyucudan ibaret olup gıdaların renginin tayinden sıklıkla kullanılmaktadır. Hunter L, a, ve b renk değerleri olarak da tanımlanmaktadır. Bu yöntemde göre renk değerleri L, koyuluk/açıklık (0: siyah; 100: beyaz); a (-a: yeşillik; +a: kırmızılık); ve b (-b: mavilik; +b: sarılık) olarak ifade edilmektedir (Yıldız ve Alpaslan 2012).

Balın rengi önemli bir fiziksel parametre olup bitki florasından, mineral madde miktarından, içerdii vitamin, pigment ve fenolik madde miktarında ve ısıl işlem etkisinden, balın uzun süre bekletilmesinden, içerdii HMF miktarından etkilenmektedir. Klorofil, karoten, ksantofil türü bileşenler sarı-yeşil renk verirler (Tezcan vd., 2011).

Ribeiro vd., (2014) Brezilya'da 8 farklı bitkisel kaynaklı 80 balda yapmış oldukları renk analizlerinde L* değerini 43,02 ile 81,21; a* değerini 2,91 ile 63,40; b* değerini 25,44 ile 43,47 arasında, Karabagias vd., (2014) Yunan çam ballarında yapmış oldukları çalışmada L* değerini 60,78 ile 72,01; a* değerini -5,46 ile -1,95; b* değerini 12,78 ile 30,30 arasında, Bertoncelej vd., (2007) Slovenya ballarında L* değerini 42,12 ile 64,60; a* - 3,41 ile 10,14; b* 17,95 ile 46,45 arasında, Ölmez (2009) Türkiye'nin farklı bölgelerinden topladığı ballarda L* değerini 24,56 ile 41,21; a* 0,11 ile 1,00; b* 0,87 ile 9,84 arasında bulduklarını belirtmişlerdir. Çalışmamızda saf bal için bulduğumuz değerler Bertoncelej vd., (2007), Ribeiro vd., (2014) çalışmalarına benzer olup diğer çalışmalarla uyum içinde değildir.

3.2.2. Optik Çevirme

Erzurum bölgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda ölçülen optik çevirme açıları Tablo 15'de verildi. Tabloda görüldüğü gibi optik çevirme açısı -2,03 ile

0,61 arasında değişmektedir. Çalışmada saf bal, sukroz şurubu ve invert şeker şurubu ile beslenen arılardan elde edilen ballar negatif optik çevirme acısına sahip bulundu fakat nişasta bazlı şeker şurubu ile beslenen arılardan elde edilen bal pozitif optik çevirme acısına sahip olduğu bulundu.

Tablo 15. Balların optik çevirme açıları

Balın Türü	Optik çevirme
Saf bal	-2,03±0,07 ^a
Nişasta bazlı şeker şurubu	0,61±0,02 ^b
Sukroz şurubu	-1,52±0,03 ^c
İnvert şeker şurubu	-1,00±0,02 ^d

Pasini vd., (2013) karabuğday balları (küçük pembe renkli çiçek balı) ile ilgili çalışmasında 10 farklı bal ile çalışmışlar ve tüm ballar da negatif çevirme değerini elde etmişler. Belay vd., (2013) Harena orman ballarıyla ilgili çalışmasında optik çevirme açılarını -1.60 ile -1.20 arasında bulunduğunu belirtmişlerdir.

Sonuç olarak optik çevirme acısı salgı balları için ayırt edici bir parametre olmasına rağmen nişasta bazlı şeker şurubu ile oluşturulan hileli ballarda da ayırt edici bir parametredir. Bu parametre bal taşıması için gerekli ancak yeterli değildir.

3.2.3. Elektriksel İletkenlik

Erzurum bölgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları Tablo 16'da verildi. Tabloda görüldüğü gibi elektriksel iletkenlik değerleri 0,15 mS/cm ile 0,29 mS/cm arasında değişim göstermektedir. Saf balın elektriksel iletkenliği hileli ballara göre anlamlı olarak yüksek bulundu. Sukroz şekeri ile besleme yapılan balın diğer iki hileli bala göre daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu bulundu. Balın iletkenliği yapısında bulunan mineral madde miktarı, yani kül miktarı ile doğru orantılıdır. Nitekim yapılan çalışmada balların kül miktarı ile iletkenlikleri arasında paralellik göze çarpmaktadır. Bal sayısı az olduğu için istatistiki olarak değerlendirme yapılmadı.

Tablo 16. Balın elektriksel iletkenlik değerleri

Balın Türü	Elektriksel iletkenlik (mS/cm)
Saf bal	0,29±0,01 ^a
Nişaşta bazlı şeker şurubu	0,15±0,01 ^b
Sukroz şurubu	0,20±0,01 ^a
İnvert şeker şurubu	0,16±0,00 ^b

Estevinho vd., (2012) Portekiz de organik ballarla ilgili çalışmasında elektriksel iletkenliği 0,09 mS/cm ile 0,43 mS/cm arasında ortalama 0,26 mS/cm, Karabagias vd., (2014) Yunan am balları için 0,414 mS/cm ile 1,748 mS/cm arasında, Escuredo vd., (2012) iek ve salgı ballarıyla ilgili çalışmasında elektriksel iletkenliği 0,224 mS/cm ile 1,168 mS/cm arasında olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar Estevinho vd., (2012) alışmasının sonuçları arasında bulunmakta, Karabagias vd., (2013) bulmuş olduğu değerlerden dūřuk ve Escuredo vd., (2012) alışmasına sadece saf bal benzerlik gōstermektedir.

Sonuç olarak elektriksel iletkenlik arttıķa balın saflığı artmaktadır, balın hilesi arttıķa da iletkenlik azalmaktadır.

3.3. Antioksidan Analizleri

3.3.1. Toplam Polifenol Madde Miktarı

Erzurum bōlgesinden elde edilen ballarda yapılan analizler sonucunda olülen toplam polifenol madde miktarı sonuçları Tablo 17'de verildi. Tabloda gōrōldōęu gibi polifenol madde miktarı 6,13-98,00 mgGAE/100g arasında değişmektedir. Ballarda bulunan polifenol madde miktarları arasında çok bōyōk oranda fark olduğu ve bu farklılığın anlamlı seviyede olduğu bulundu. En yōksek fenolik madde miktarına sahip balın saf bal olması bekleniyordu ve sonuç şaşırtıcı değildi. Polifenoller bala iek nektar ve polenlerinden nōfuz etmektedir. şeker beslemeli hileli ballarda dūřuk olması beklenir. En dūřuk polifenolik madde miktarına sahip hileli balın nişaşta bazlı beslemeli bal olduğu ve sukroz şurubu ile beslemede daha yōksek fenolik madde bulunduğu gōrōlmektedir.

Tablo 17. Balların toplam polifenol madde miktarları

Balın Türü	TP (mgGAE/100g)
Saf bal	98,00±2,00 ^a
Nişasta bazlı şeker şurubu	6,13±0,30 ⁶
Sukroz şurubu	53,30±3,00 ^c
İnvert şeker şurubu	34,60±1,00 ^d

Al vd., (2009), akasya, ayçiçeği, ıhlamur ve çam balı örneklerinin toplam polifenol madde miktarını incelemiş ve akasya balında 2,00-39,00 mgGAE/100 g, ayçiçeği balında 16,00-38,00 mgGAE/100 g, ıhlamur balında 20,00-45,00 mgGAE/100 g ve çam balında 23,00-125,00 mgGAE/100 g arasında bulunduğunu belirtmişlerdir. Lachman vd., (2010), çiçek, ıhlamur, ahududu, kolza, karışım ve salgı bal örneklerinin toplam polifenol madde miktarlarını incelemiş ve çiçek balında 83,60-146,93 mgGAE/kg, ıhlamur balında 82,52-98,42 mgGAE/kg, ahududu balında 95,62-102,10 mgGAE/kg, kolza balında 89,60-96,79 GAEmg/kg, karışık balda 138,20-208,94 mgGAE/kg ve salgı balında 192,68-242,52 mgGAE/kg arasında bulunduğunu belirtmişlerdir. Silici vd., (2010) Karadeniz bölgesinin farklı illerinden elde etmiş olduğu ormangülü ballarının toplam polifenol madde miktarını 0,24-141,83 mgGAE/100 g arasında bulunduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızda bulduğumuz sonuçlar Al vd., (2009) ve Sicili vd.,(2010) çalışmalarının sonuçları arasında, Lachman vd., (2010) yapmış olduğu çalışmaya sadece invert şeker şurubu ile beslenen bal benzerlik göstermektedir. Cavrar vd., (2013) Türkiye florasına ait önemli balların toplam fenolik madde miktarlarını tayin etmişler ve hileli ballarda 11.8 mgGAE/100 g ve kestane balında 107 mgGAE/100 g, çiçek balında 46,6 mgGAE/100 g olarak belirlemişler. Tezcan vd., (2011) yaptıkları çalışmada Anzer balında 88 mgGAE/100 g olarak ve kestane balında 113 mgGAE/100 g olarak bildirmişler.

Sonuç olarak balların polifenol madde miktarları balların saflıklarının bir markeri olabilir fakat tek başına balın saflığının ölçülmesinde yeterli bir parametre değildir.

3.3.2. FRAP Metodu ile Antioksidan Aktivite

Erzurum bölgesinden elde edilen balların toplam antioksidan kapasitelerinin belirlenmesinde demir (III) indirgeme /antioksidan kapasite testi (FRAP) kullanıldı ve bulunan değerler Tablo 18’de verildi. Yüksek FRAP değeri yüksek antioksidan aktiviteyi

yansıtmaktadır ve Tablodan da görüldüğü gibi antioksidan madde miktarı 105 ile 285 μmol Troloks/100 g arasında değişim göstermektedir.

Gorjanović vd., (2013) yaptıkları çalışmada FRAP değerlerini orman balında 4,98 $\mu\text{molTE/g}$, salgı balında 4,05 $\mu\text{molTE/g}$, ısırgan balında 2,03 $\mu\text{molTE/g}$, kır çiçeği balında 0,67 $\mu\text{molTE/g}$, ıhlamur balında 0,61 $\mu\text{molTE/g}$, akasya(1) balında 0,26 $\mu\text{molTE/g}$, akasya(2) balında 0,20 $\mu\text{molTE/g}$ ve sahte balda 0,04 $\mu\text{molTE/g}$ olarak bulduklarını belirtmişlerdir. Alvarez-Suarez vd., (2010) çiçek balları ve sahte bal ile yapmış olduğu çalışmada çiçek ballarının FRAP değerlerini 27,0 $\mu\text{molTE/100 g}$ ile 96,6 $\mu\text{molTE/100 g}$ arasında sahte balın FRAP değerini de 6,1 $\mu\text{molTE/100 g}$ olarak bulduklarını belirtmişlerdir.

Tablo 18. Balların FRAP metoduyla antioksidan miktarları

Balın Türü	FRAP(μmol Troloks/100 g)
Saf bal	284,10 \pm 2,00 ^a
Nişasta bazlı şeker şurubu	105,00 \pm 3,00 ^b
Sukroz şurubu	183,70 \pm 8,00 ^c
İnvert şeker şurubu (glukoz+fruktoz)	106,40 \pm 2,00 ^b

Çalışmamız sonucunda elde ettiğimiz saf bal için FRAP değeri Gorjanović vd., (2013) yapmış olduğu çalışmadaki orman ve salgı balının FRAP değerlerinden düşük diğer ballardan dan ise yüksektir. Alvarez-Suarez vd., (2010) çalışmasıyla bulduğumuz hiçbir değer örtüşmemektedir.

Sonuç olarak saf bal ile hileli balları karşılaştırdığımızda balın antioksidan kapasitesinin saf balda hileli balara göre yaklaşık olarak iki kat daha yüksek olduğu bulundu. Balın kalitesi Tez kapsamında FRAP metoduyla ballarda ölçülen antioksidan miktarları kıyaslandığında saf bal şeker ballarından daha yüksek bulundu.

3.3.3. Serbest Radikal Temizleme Aktivitesi (DPPH)

Balların serbest radikal temizleme kapasiteleri DPPH' radikali üzerinden test edildi ve bulunan değerler Tablo 19'da SC₅₀ değeri cinsinden verildi. SC₅₀ değeri radikalin % 50'sini temizleyen bal miktarı olarak tanımlanırken düşük SC₅₀ değeri yüksek DPPH'

radikali temizleme aktivitesini yansıtır. DPPH^{*} radikal temizleme kapasitesi ballarda 105-98,00 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ arasında değişim göstermektedir. En düşük SC₅₀ değerine sahip balın saf bal olduğu ve en yüksek (82,36 mg/ml) nişasta bazlı şeker olduğu bulundu. DPPH^{*} radikal aktivitesi en yüksek olan ikinci bal sukroz şurubu ile beslenen bal bulundu.

Tablo 19. Balların DPPH metoduyla antioksidan miktarları

Balın Türü	DPPH (SC ₅₀ mg/mL)
Saf bal	13,70±0,11 ^a
Nişasta bazlı şeker şurubu	82,36±0,70 ^b
Sukroz şurubu	33,63±0,12 ^c
İnvert şeker şurubu (glukoz+fruktoz)	64,57±0,43 ^d

Bertoncelj vd., (2007) DPPH-SC₅₀ radikal temizleme aktivitesini akasya balında 33,9-63,9 mg/mL arasında, ıhlamur balında 20,6-36,1 mg/mL arasında, kestane balında 7,8-14,0 mg/mL arasında, köknar balında 6,4-11,7 mg/mL arasında, ladin balında 5,4-9,7 mg/mL arasında, multilforal kaynaklı balda 8,1-13,9 mg/mL arasında ve orman balında da 5,3-8,7 mg/mL arasında bulunduğunu belirtmişlerdir. Meda vd., (2005) yaptıkları çalışmada en düşük multilforal kaynaklı balda 29,13 mg/mL en yüksek vitellaria balında 1,37 mg/mL bulunduğunu belirtmişlerdir. Kishore vd., (2011) tulang balında ortalama 5,80 mg/mL, gelam balında ortalama 6,68 mg/mL, Hindistan orman balında ortalama 10,32 mg/mL ve ananas balında ortalama 10,86 mg/mL olarak bulunduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızda bulunduğumuz saf bal değeri Bertoncelj vd., (2007) çalışmasında ki kestane balı ve multilforal kaynaklı balla ve Meda vd., (2005) çalışmasıyla benzerlik göstermekte olup Kishore vd., (2011) çalışmasında ki değerlerden düşüktür.

Sonuç olarak şeker şurubu ile besleme yapılan arılardan elde edilen balların antioksidan kapasiteleri saf bala göre oldukça düşük bulundu.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Dört farklı balın $\delta^{13}\text{C}$ bal ve % C_4 protein değerleri arasında anlamlı farklılık bulunmadığı görülmektedir. % C_4 şekeri açısından değerlendirme yapıldığında ise % C_4 şeker oranı tüm ballarda % 7'nin altında olduğundan bal kodekslerine uygun yani kaliteli bal parametrelerine sahip oldukları bulundu.
- Dört farklı bal türünün pH değerleri arasında farklılık olmadığı yani pH ile balın hileli olup olmadığının ayırt edilemeyeceği bulundu.
- Dört farklı balın nem değerleri arasında anlamlı farklılık bulunmadığı ve nem ile balın tağşişinin tespit edilemeyeceği bulundu.
- Nişasta bazlı şeker şurubu ile beslenen arıların ballarının kül oranlarının diğer ballardan anlamlı olarak düşük bulundu, sonuç olarak kül oranı % 0,1'in altındaki balların tağşişli bal olma ihtimalinin yüksek olduğu,
- Diastaz aktivitesi nişasta bazlı ve invert şekerlerin şurupları ile hile oluşturulan ballarda anlamlı olarak düşük ve bal kodeksi verilerinin altında olduğu bulundu. Sonuç olarak sukroz şurubu dışında hile oluşturulan ballarda diastaz aktivitesi önemli bir parametre olabilir.
- Prolin değeri balın saflığın belirlenmesinde önemli bir parametre olup hile ne kadar fazla ise prolin değeri o kadar düşük olduğu görülmektedir. Ancak sukroz şurubu ile beslenen arılardan oluşan hileli balların prolin değerleri saf bala göre düşük olmasına rağmen bal kodekslerine uygun olduğundan piyasa ballarının saflığının ayırt edici bir faktörü olamaz. Nişasta bazlı ve invert şeker şurupları ile oluşturulan ballarda prolin değerleri balın saflık kontrolü için ayırt edici olabilir.
- Nişasta bazlı ve invert şeker şurubu ile oluşturulan balların sukroz içerikleri saf bal ve sukroz şurubu balına göre oldukça yüksek bulundu. Sukroz şurubu ile besleme yapılmasına rağmen baldaki sukroz miktarının beklenenden daha düşük bulunması oldukça şaşırtıcıdır. Sonuç olarak sukroz şurubu ile oluşturulan balların hilelerinin ortaya çıkartılmasında sukroz tayini yeterli bir parametre değildir.
- Balların biyolojik aktivitesinden sorumlu ajanlar olan fenolik maddelerin miktarı saf ballarda hileli ballara göre anlamlı derecede yüksek bulundu. Nişasta bazlı

şeker şurubu ile besleme yapılan arılardan elde edilen hileli balların çok düşük polifenole sahip olduğu bulundu. Sonuç olarak polifenolik madde miktarı ballar için ayırt edici bir faktör olmamasına rağmen balın gerçek kalitesini yansıtması bakımından bu parametrenin gıda kodekslerine ilave edilmesi balın kalitesinin ayırt edilmesi bakımından zaruridir.

- Balların toplam fenolik madde miktarları ile antioksidan aktiviteleri paralel olarak değişim göstermektedir ve saf balın en yüksek aktiviteye sahip olduğu ve onu sukroz şekerinin takip ettiği en düşük aktivitenin ise nişasta bazlı ve invert şeker şuruplarında olduğu bulundu.

Sonuç olarak sukroz şurubu ile besleme yapılan balların hilesinin ayırt edilmesi oldukça zor iken nişasta ve invert şeker şurubu ile besleme yapılan balların hilelerini tespit etmek daha kolaydır. Ballardaki hilelerin ortaya çıkartılmasında bal kodeksi verileri tam olarak yeterli olamamaktadır. Çözüm olarak alt limit değerlerinin daha alt sınırlara çekilmesi ve toplam fenolik madde miktarının da bir kalite parametresi olarak rutin analizlere sokulması önerilmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Abu-Tarboush, H., Al-Kahtani, H. ve El-Sarrange, M., 1993. Floral type identification and quality evaluation of some honey types, Food Chemistry, 46, 13-17.
- 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 Food Engineering, 79, 1207-1213.
- Al, M.L., 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.
- Al-Khalifa, A. ve Al-Arif, I., 1999. Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Saudi honeys, Food Chemistry, 67, 21-25.
- Alataş, İ., Bulakeri, N. ve Öztürk, İ., 1996. Aşırı şeker şurubu ile arı beslemenin balın bileşimi üzerine etkileri, T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü Yayını, 4, Menemen, İzmir.
- Aljadi, A.M. ve Kamaruddin, M.Y., 2004. Evaluation of the phenolic contents and antioxidant capacities of two Malaysian floral honeys, Food Chemistry, 85, 513-518.
- Alvarez-Suarez, J.M., Tulipani, S., Diaz D., Estevez, Y., Romandini, S., Giampieri, F., Damiani, E., Astolfi, P., Bompadre, S. ve Battino, M., 2010. Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds, Food Chemistry Toxicology, 48, 2490,2499.
- Amor, D.M., 1978. Composition, properties and uses of honey a literaturesurvey, The British Food Manufacturing Industries Research Association, Leatherhead, UK., Scientificand Technical Surveys, No. 108, 84.
- Andrade, P.B., Silva, L.R., Videira, R., Monteiro, A.P. ve Valentao, P., 2009. Honey from Luso region (Portugal): Pysicochemical characteristics and mineral contents, Microchemical Journal, 93, 73-77.
- Anklam, E., 1998. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey, Food Chemistry, 63, 4, 549-562.
- Anupama, D., Bhat, K.K. ve Sapna, V.K., 2003. Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey, Food Research International, 36, 183-191.
- Aubert, S. ve Gonnet, M., 1983. Mesure de la couleur des miels, Apidologie, 14, 105-118.

- Azeredo, C. ve Dutra, V., 2002. Protein contents and physicochemical properties in honey samples of *Apis mellifera* of different floral origins, Food Chemistry, 80, 249-254.
- Azeredo, L.D.C., Azeredo, M.A.A., De Souza, S.R. ve Dutra, V.M.L., 2003. Protein content and physicochemical properties in honey samples of *Apis Mellifera* of different floral origins, Food Chemistry, 80, 249-254.
- Baltrusaityte, V., Venskutonis, P.R. ve Ceksteryte V., 2007. Radical scavenging activity of different floral origin honey and beebread phenolic extracts, Food Chemistry, 101, 502-514.
- Başoğlu, F.N., Sorkun, K., Löker, M., Doğan C. ve Wetherilt, H., 1996. Saf ve sahte balların ayırt edilmesinde fiziksel, kimyasal ve palinolojik kriterlerin saptanması, Gıda, 21, 2, 67-73.
- Belay, A., Solomon W.K., Bultossa, G., Adgaba, N. ve Melaku, S., 2013. Physicochemical properties of the Harena forest honey, Bale, Ethiopia, Food Chemistry, 141, 3386-3392.
- Bertocelj, J., Dobersek, U., Jamnik, M. ve Golob, T., 2007. Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey, Food Chemistry, 105, 822-828.
- Bogdanov, S., Vit., P. ve Kilchenmann, V., 1996. Sugar profiles and conductivity of stingless bee honeys from Venezuela, Apidologie, 27, 445-450.
- Bogdanov, S. ve Baumann, S.E., 1998. Bestimmung von Honigzucker mit HPLC, Mitt. Gebiete Lebensm. Hygiene, 79, 198-206.
- Bogdanov, S., 2002. Harmonised Methods of The International Honey Commission, 1-62.
- Bogdanov, S., Ruoff, K. ve Oddo, L.P., 2004. Physico-Chemical Methods for The Characterisation of Unifloral Honeys: A Review, Apidologie, 35,1, 4-17.
- Brudzynski, K. ve Miotto, D., 2011. The relationship between the content of Maillard reaction-like products and bioactivity of Canadian honeys, Food Chemistry, 124, 869-874.
- Cabañero, A.I., Recio J.L. ve Rupérez M., 2006. Liquid Chromatography Coupled to Isotope Ratio Mass Spectrometry: A New Perspective on Honey Adulteration Detection, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 9719-9727.
- Castro, R.M., Escamilla, M.J. ve Reig, R.B., 1992. Evaluation of color of some Spanish unifloral honey types as a characterization parameter, Journal of the AOAC International, 75, 3, 537-542.
- Cavrar, S., Yıldız, O., Şahin, H., Karahalil, F. ve Kolaylı, S., 2013. Farklı Kalitede Türk Ballarının Fiziksel ve Biyokimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması, Uludağ Arıcılık Dergisi, 13, 2, 55-62.

- Chen, I., Mehta, A., Berembaum, M., Zangeri, A.R. ve Engeseth, N.J., 2000. Honeys from different floral sources as inhibitors of enzymatic browning in fruit and vegetable homogenates, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, 4997-5000.
- Cimpoi, C., Hosu, A., Miclaus, V. ve Puscas, A., 2013. Determination of the floral origin of some Romanian honeys on the basis of physical and biochemical properties, Spectrochimica Acta Part A, 100, 149-154.
- Crane, E., 1975. Honey: A Comprehensive Survey, I.B.R. Association, editor, London, 608.
- Çınar, S.B., 2010. Türk Çam Ballının Analitik Özellikleri, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Doğan, A. ve Kolankaya, D., 2005. Protective effect of Anzer honey against ethanol-induced increased vascular permeability in the rat stomach, Exp Toxicologic Pathology, 57, 173-178.
- Doğaroğlu, M., 1999. Modern Arıcılık Teknikleri, Anadolu Matbaa, Tekirdağ.
- Effem, S.E.E., 1988. Clinical observations on the wound healing properties of honey. British Journal of Surgery, 75, 679-681.
- Ekşi, A. ve Karadeniz, F., 2002. Fenoliklerin gıda bileşeni olarak önemi, Dünya Gıda, 4, 64-70.
- Escuredo, O., Fernandez-Gonzalez, M. ve Carmen, S.M., 2012. Differentiation of blossom honey and honeydew honey from Northwest Spain, Agriculture, 2, 25-37.
- Estevinho, M.L., Iglesias, A., Pires, J. ve Feas, X., 2010. Characterization of artisanal honey produced on the Northwest of Portugal by melissopalynological and physico-chemical data, Food and Chemical Toxicology, 48, 3462-3470.
- Estevinho, L.M., Feas, X., Seijas, J.A. ve Vazquez-Tato, M.P., 2012. Organic honey from Trás-Os-Montes region (Portugal): Chemical, palynological, microbiological and bioactive compounds characterization. Food and Chemical Toxicology, 50, 258-264
- Esti, M., Panfili, G., Marconi, E. ve Trivisonno, M.C., 1997. Valorization of the honeys from the Molise region through physico-chemical, organoleptic and nutritional assessment, Food Chemistry, 58, 1-2, 125-128.
- EU, 2001. Council Directive 2001/110 relating to honey, Official Journal of the European Communities.
- Feás X., Pires J., Iglesias A. ve Estevinho M.L., 2010. Characterization of artisanal honey produced on the Northwest of Portugal by melissopalynological and physico-chemical data, Food and Chemical Toxicology, 48, 3462-3470.

- Finola, M.S., Lasagno, M.C. ve Marioli, J.M., 2007. Microbiological and chemical characterization of honeys from central Argentina, Food Chemistry, 100, 1649-1653.
- Genç, F. ve Dodolođlu, A., 2003. Arıcılığın Temel Esasları, Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakóltesi, Ofset Tesisleri, Yayınları, No. 931, Erzurum.
- Gheldof, N., Wang, X-H. ve Engeset, N.J., 2002. Identification and quantification of an antioxidant components of honeys from various floral sources, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 50, 5870-5877.
- Gonzalez-Martin, I., Marques-Macias, E., Sanchez, J. ve Rivera, B.G., 1998. Detection of honey adulteration with beet sugar using stable isotope methodology, Food Chemistry, 61, 3, 281-286.
- González-Miret, M.L., Terrab, A., Hernanz, D., Fernández-Recamales, M.A. ve Heredia, F.J., 2005. Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin, Journal of Agricultural and Food Chemistry. 53, 2574-2580.
- González-Miret, M.L., Ayala F., Terrab A., Echávarri J.F., Negueruela A.I. ve Heredia, F. J., 2007. Simplified method for calculating colour of honey by application of the characteristic vector method. Food Research International, 40, 1080-1086.
- Gorjanović, S.Z., Alvarez-Suarez, J.M., Novaković, M.M., Pastor, F.T., Pezo, L., Battino M. ve Sužnjević, D.Z., 2013. Comparative analysis of antioxidant activity of honey of different floral sources using recently developed polarographic and various spectrophotometric assays, Journal of Food Composition and Analysis, 30, 13-18.
- Güler, 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.
- Güler, Z., 2005. Doğu Karadeniz bölgesinde üretilen balların kimyasal ve duysal nitelikleri, Gıda, 30, 6, 379-384.
- Halliwell, B., Gutteridge, J.M. ve Cross, E.C., 1992. Journal of Laboratory and Clinical Medicine, 119, 598-620.
- Haroun, M.I., 2006. Türkiye’de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarının fenolik asit ve flavonoid profilinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Heredia F.J, Terrab A. ve Diez M.J., 2003. Palynological, physio-chemical and colour characterization of Moroccan honeys: I. River red gum (*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh) honey. International Journal of Food Science and Technology, 38, 379-386.

- Hermosin, I., Chicon, R.M. ve Cabezudo, M.D., 2003. Free amino acid composition and botanical origin of honey, Food Chemistry, 83, 263-268.
- Ivanov, T., 1986. Quality, standartisation and qualification of Honey products, Survey, Agricultural Academic, Sofia, Bulgaria, 7-31.
- Karabagias, L.K., Badeka, A., Kontakos, S., Sofia Karabournioti, S. ve Kontominas M.G., 2014. Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics, Food Chemistry, 146, 548-557.
- Kayacier, A. ve Karaman, S., 2008. Rheological and some physicochemical characteristics of selected Turkish honeys, Journal of Texture Studies, 39, 1, 17-27.
- Kerkvliet, J.D. ve Meijer, H.A.J., 2000. Adulteration of honey: relation between microscopic analysis and $\delta^{13}\text{C}$ measurements, Apidologie, 31, 717-726.
- Keskin, H., 1975. Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, Yayın No. 21, İstanbul.
- Keskin, H., 1982. Besin Kimyası, 2, 448-450.
- Khan, M.N., Kaiser, M., Raza, S.M. ve Rehman, M., 2006. Physicochemical properties and pollen spectrum of imported and local samples of blossom honey from the Pakistan market, International Journal of Food Science and Technology, 41, 775-781.
- Kishore, R.K., Halim, A.S., Syazana, M.S.N. ve Sirajudeen, K.N.S., 2011. Tualang honey has higher phenolic content and greater radical scavenging activity compared with other honey sources, Nutrition Research, 31, 322-325.
- Korkmaz, A. ve Kolankaya, D., 2009. Anzer honey prevents N-ethylmaleimide-induced liverdamage in rats, Exp Toxicologic Pathology, 61, 333-337.
- Krell, R., 1996, Value-Added Products From Beekeeping, FAO Agricultural Services Bulletin No.124, Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome, 92, 5, 103819, 8.
- Küçük, M., Kolaylı, S., Karaoğlu, S., Ulusoy, E., Baltacı, C. ve Candan F., 2007. Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia, Food Chemistry, 100, 526-534.
- La Grange, V. ve Sanders, S.W., 1988. Honey in cereal-based new food products, Cereal Foods World, 33, 833-838.
- Lachman, J., Orsak, M., Hejtmankova, A. ve Kovarova, E., 2010. Evaluation of antioxidant activity and total phenolics of selected Czech honeys, Lebensm Wiss Technol, 43, 52-58.
- Lawless, H.T., Horne, J. ve Giasi, P., 1996. Astringency of organic acids in related pH, Chemical Senses, 21, 397-403.

- Mandal, M.D. ve Mandal, S., 2011. Honey: its medicinal property and antibacterial activity, Asian Pac J Tropical Biomed, doi: 10.1016/S2221-169(11)60016-6.
- Manzanares, A.B., García, Z.H., Galdón, B.R., Rodríguez, E.R. ve Romero, C.D., 2014. Physicochemical characteristics of minor monofloral honeys from Tenerife, Spain. LWT - Food Science and Technology, 55, 572-578.
- 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 Fason honey , as well as their radical scavenging activity, Food Chemistry, 91, 571-577.
- Merin, U., Berstein, S. ve Rosenthal, I., 1998. A Parameter for Quality of Honey, Food Chemistry, 63, 241-242.
- Molan, P.C., 1992. The antibacterial activity of honey 2. Variation in the potency of the antibacterial activity, Bee World, 59-76.
- Nagai,T., Sakai, M., Inoue, H. ve Suzuki, N., 2001. Antioxidative activities of some commercially honeys, royal jelly and propolis, Food Chemistry, 75, 237-240.
- Ortiz Valbuena, A. ve Silva Losada, M.C., 1990. Caracterizacion cromatica (CIE L10, a10, b10) de las mieles de la alcarria y zonas adyacentes, Cuad. Apic., 8-11.
- Ouchemoukh, S., Louaileche, H. ve Schweizer, P., 2007. Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Algerian honey, Food Control, 18, 52-58.
- Ouchemoukh, S., Louaileche, H., Schweitzer, P., Bey, M.B. ve Djoudad-Kadji, H., 2010. HPLC sugar profiles of Algerian honeys, Food Chemistry, 121, 561-568.
- Ough, C., 1960. Rapid determination of proline in grapes and wines, Journal of Food Science, 34, 228-230.
- Ölmez, Ç., 2009. Türkiye’de Üretilen Farklı Çiçek ve Salgı Bal Çeşitlerinin Bazı Kalitatif ve Besinsel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Özdemir, F., Karkacıer, M. ve Gürel, F., 2000. Identification of different honeys using sugar composition determined by HPLC, Gıda, 25, 69-73.
- Padovan, G.J., De Jong, D., Rodriques, L.P. ve Marchini, J.S., 2003. Detection of adulteration of commercial honey samples by the ¹³C/¹²C isotopic ratio, Food Chemistry, 82, 633-636.
- Padovan, G.J., Rodriques, L.P., Leme, I.A., Jong, D.D. ve Marchini, J.S., 2007. Presence of C4 sugars in honey samples detected by the carbon isotope ratio measured by IRMS, Eurasion Journal of Analytical Chemistry, 2, 3, 134-141.
- Pasini, F., Gardini, S., Marcazzan, G.L. ve Caboni, M.F., 2013. Buckwheat honeys: Screening of composition and properties, Food Chemistry, 141, 2802-2811.

- Piazza, M.G., Accorti, M. ve Persano Oddo, L., 1991. Electrical conductivity, ash, colour and specific rotatory power in Italian unifloral honeys, Apicoltura, 7, 51-63.
- Pereyra Gonzales, A., Burin, L. ve Pilar Buera, M., 1999. Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color. Food Research International, 32, 185-191.
- Potterat O., Cuendet M. ve Hostettmann K., 1997. Iridoid Glucosides with Free Radical Scavenging Properties from *Fagraea blumei*, Helvetica Chimica Acta, 80, 1144-1152.
- Ribeiro R.O.R., Mársico E.T., Carneiro, C.S., Monteiro, M.L.G., Júnior, C.A.C., Mano, S. ve Jesus E.F.O., 2014. Classification of Brazilian honeys by physical and chemical analytical methods and low field nuclear magnetic resonance (LF ¹H NMR), LWT - Food Science and Technology, 55, 90-95.
- Roginsky, V. ve Lissi, E.A., 2005. Reviews of methods to determine chainbreaking antioxidant activity in food, Food Chemistry, 92, 235-254.
- Sanchez, M.P., Huidobro, J.F., Mato, I., Muniategui, S. ve Sancho, T., 2001. Correlation Between Proline Content of Honeys and Botanical Origin, Dtsch. Lebensm. Rdsch., 97, 171-175.
- Saxena, S., Gautam, S. ve Sharma, A., 2010. Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys, Food Chemistry, 118, 391-397.
- Sharma, A., Saxena, S. ve Gautam, S., 2010. Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys, Food Chemistry, 118, 391-397.
- Silici, S., Sagdic, O. ve Ekici, L., 2010. Total phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of *Rhododendron* honeys, Food Chemistry, 121, 238-243.
- Singh, N. ve Bath, P.K., 1997. Quality evaluation of different types of Indian honey, Food Chemistry, 58, 129-133.
- 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.
- Sorkun, K., Dogan, N., Gümüs, Y., Ergün, K., Bulakeri, N. ve Işık, N., 2002. Türkiye’de üretilen doğal ve yapay balların ayırt edilmesinde fiziksel, kimyasal ve mikroskopik analizleri, Mellifera, 2, 4, 13-21.
- Storz, G. ve Imlay, J., 1999. Oxidative stress, Current Opinion in Microbiology, 2, 188-194.
- Sunay, A.E. ve Boyacıoğlu, D., 2008. Türk çam balının belirleyici özellikleri. 1. Uluslararası Muğla Arıcılık ve Çam Balı Kongresi, Kasım, Muğla.

- Şahinler, N., Şahinler, S. ve Gül, A., 2001. Hatay yöresi ballarının bileşimi ve biyokimyasal analizi, MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 6, 1-2, 93-108.
- Terrab, A., Recamales, A.F., Hernanz, D. ve Heredia, F.G., 2004. Characterization of Spanish thyme honeys by their physico chemical characteristics and mineral contents. Food Chemistry, 88, 537-542.
- Terrab, A., Escudero, M.L., González-Miret, M.L. ve Heredia, F.J., 2004. Colour characteristics of honeys as influenced by pollen grain content: a multivariate study. Journal of the Science of Food and Agriculture, 84, 380-386.
- Tezcan, F., Kolaylı, S., Sahin, H., Ulusoy, E. ve Erım, F.B., 2011. Evaluation of organic acid, saccharide composition and antioxidant properties of some authentic Turkish honeys, 33- 40.
- Tolon, B., 1999. Muğla ve yöresi çam ballarının biyokimyasal özellikleri üzerine bir araştırma, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Türk, M. ve Çelik, N., 2006. CO₂ özümlemesinde C-3 ve C-4 tipi bitkilerde fotosentez solunum denge noktalarının belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10-1, 48-51.
- T.C. Resmi Gazete, 2012. Bal Tebliği, Türk Gıda Kodeksi, Başbakanlık Basımevi, 28366,58.
- T.S.E., 2001. Toplam Kül Tayini, TS-2131, ISO-928, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- T.S.E., 2008. Balda Prolin Muhtevası Tayini, TS-13357, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- T.S.E., 2008. Balda Su Muhtevası Tayini, TS-13365, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- T.S.E., 2008. Balda Elektriksel İletkenlik Tayini, TS-13366, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Türkmen, N., Sari, F., Poyrazoğlu, E.S. ve Veliöğlu Y.S., 2006. Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. Food Chemistry, 95, 653-657.
- Von der Ohe, W., Dustmann, J.H. ve Von der Ohe, K., 1991. Prolin als Kriterium der Reife des Honigs, Deutsche Lebensmittel-Rundschau. 87, 12, 383-386.
- Vural, A., Altunatmaz, S.S., Büyükün, S.K. ve Kahraman, T., 2010. Physico-chemical properties in honey from different regions of Turkey, Food Chemistry, 123, 41-44.
- White, J., Riethof, J.W. ve Kushnir, M.L., 1961. Composition of Honey.The Effect of Storage on Carbohydrates, Acidity and Diastase Content, Journal of Food Science, 26, 63-68.

- White, J., 1975. Composition of honey. In Crane, E (ed) honey: a comprehensive survey, Heinemann, London, UK., 157-206.
- White, J.W., 1978. Honey. Advances in Food Research, 24, 287-371.
- White, J.W., 1979. Methods for determining carbohydrates, hydroxymethylfurfural and proline in honey: Collaborative study. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 62, 509-514.
- White, J.W., Meloy, R., Probst, J. ve Huser, W., 1986. Detection of beet sugar adulteration of honey. I. Assac. off. Anal. Chem., 69, 652-654.
- White, J.W. ve Winters, K., 1989. Honey protein as internal Standard for stable carbon isotope ratio detection of adulteration honey. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 72, 907-911.
- White, J.W., 1992. Quality evaluation of honey: Role of HMF and diastase assays. American Bee Journal, 132, 737-743.
- Wood, P.J. ve Iqbal, R.S., 1975. Determinatin of Glucose and Fructose in Honey, Journal of Apicultural Research, 14, 1, 41- 45.
- Yardibi, M.F., 2008. Tekirdağ Yöresinde Üretilen Ayçiçeği Ballarının Bazı Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Yıldız, O. ve Alpaslan, M., 2012. Properties of Rose Hip Marmalades (Jams), Food Technology and Biotechnology, 50, 1, 98-106.
- Yılmaz, H. ve Küfrevioğlu, İ., 2000. Composition of Honeys Collected from Eastern and South-Eastern Anatolia and Effect of Storage on Hydroxymethylfurfural Content and Diastase Activity, Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 25, 347-349.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Trabzon' da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2004 yılında Trabzon Affan Kitapçıoğlu Lisesinden mezun oldu. 2006 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden Haziran 2010 yılında mezun oldu. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.