

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BALLARDA BUĞDAY NIŞASTASI KÖKENLİ ŞEKERLERLE
YAPILAN TAKLİT/TAĞŞİŞİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Tamer ARSLAN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gökhan DURMAZ

ARALIK 2021

**T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BALLARDA BUĞDAY NIŞASTASI KÖKENLİ ŞEKERLERLE
YAPILAN TAKLİT/TAGŞİŞİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Tamer ARSLAN
D3614200311**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gökhan DURMAZ

ARALIK 2021



TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gökhan DURMAZ 'a,

Çalışmalarımda ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince de benden her türlü desteklerini esirgemeyen aileme,

Tezin uygulama aşamasında FDK-2018-1218 nolu proje ile vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP Birimi'ne

Teşekkür ederim.



ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Ballarda Buğday Nişastası Kökenli Şekerlerle Yapılan Taklit/Tağışın Araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Tamer ARSLAN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1 Balın Bileşimi ve Önemi	5
2.2 Balın Sağlık Üzerine Etkileri.....	7
2.3 Balda Hile Yöntemleri.....	8
2.3.1 Mısır şuruplarıyla yapılan hileler	8
2.3.2 Pancar kökenli şuruplarla yapılan hileler	9
2.3.3 Pirinç şuruplarıyla yapılan hileler	9
2.3.4 İnülin şuruplarıyla yapılan hileler	9
2.3.5 Şeker kamışı kökenli şuruplar ile yapılan hileler	10
2.4. Balda Yapılan Hilelerin Tespitinde Kullanılan Yöntemler	10
2.4.1 İnce tabaka kromatografisi	10
2.4.2 Stabil karbon izotop oranı analizi.....	10
2.4.3 Gaz kromatografisi	12
2.4.4 Yüksek performanslı anyon değişim kromatografisi	13
2.4.5 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi	15
2.4.6 İnfrared spektroskopisi	16
2.4.7 Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi	16
2.4.8 Raman spektroskopisi.....	17
2.4.9 Kemometrik Analizler	17
3. MATERYAL VE METOT	19
3.1 Analizler	19
3.1.1 Nem analizi.....	19
3.1.2 Elektriksel iletkenlik.....	19
3.1.3 Kül oranı.....	19
3.1.4 Suda çözünmeyen madde	19
3.1.5 Serbest asitlik.....	20
3.1.6 Diastaz aktivitesi	20
3.1.7 HMF tayini	21
3.1.8 Prolin tayini	22
3.1.9 Renk analizleri.....	22
3.1.10 Toplam fenolik madde tayini.....	22
3.1.11 Antioksidan aktivite.....	23
3.1.12 Balda protein ve ham bal $\delta^{13}\text{C}$ değeri.....	23
3.1.13 Başlıca şekerlerin analizi	24
3.1.14 Oligosakkaritlerin tayini	24
3.1.15 İyon kromatografi metod validasyonu.....	25
3.1.16 İnfrared spektroskopisi analizleri	26
3.1.17 İstatistiksel analizler	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	27
4.1 Renk, Nem, İletkenlik, Diastaz Aktivitesi ve Prolin Değerleri	27

4.2 Toplam Fenolik Madde Miktarı ve Antioksidan Kapasite	31
4.3 Kül, Suda Çözünmeyen Madde (SÇM) ve Serbest Asitlik	33
4.4 HMF Analizi	35
4.5 Şeker Bileşimi Analizi	37
4.6 Oligosakkaritlerin Tayini	42
4.7 Balda $\delta^{13}\text{C}$ Değeri ve % C4 Şeker Oranı	68
4.8 İnfrared Spektroskopisi Analizleri	68
4.9 Kemometrik Analiz Sonuçları	69
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	82
6. KAYNAKLAR	84
EKLER	98
ÖZGEÇMİŞ	110



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Balın bileşimi.....	5
Çizelge 2.2 % 5, % 10 ve % 20 yüksek fruktoz inülin şurubu ile karıştırılmış bal, saf bal yüksek fruktoz inülin şurubuna ait difruktoz anhidrit, inulobioz, kestos ve inulotrioz değerleri.....	12
Çizelge 2.3 İspanya bölgesine ait saf ve tağşişli balların maltooligosakkarit içeriği.....	15
Çizelge 3.1 Balda diastaz aktivitesi sayısı.....	21
Çizelge 3.2 PAD dedektöre ait dalga formu.....	24
Çizelge 4.1 Ballara ait renk, nem, iletkenlik, diastaz aktivitesi ve prolin değerleri.....	30
Çizelge 4.2 Ballara ait bazı değerler.....	32
Çizelge 4.3 Ballara ait HMF değerleri.....	36
Çizelge 4.4 Tağşişli ve otantik ballarda şeker oranları.....	39
Çizelge 4.5 Metod validasyon parametreleri.....	43
Çizelge 4.6 Ballarda bulunan bazı oligosakkaritlerin bileşimi.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Balda Hile Amaçlı Kullanılan Şeker Türevleri.....	3
Şekil 2.1 Balın Bileşenleri ve Meydana Gelen Değişimler.....	7
Şekil 2.2 C4 Bitkilerinde Hatch-Slack Yolu.....	11
Şekil 2.3 δ 13 C değerinin hesaplanmasına ilişkin denklem.....	11
Şekil 2.4 Balda GC ile tespit edilen disakkaritler (A), trisakkaritler (B).....	13
Şekil 2.5 Yüksek performanslı anyon kromatografisi ile balda tespit edilen bazı şekerler.....	14
Şekil 3.1 Mettotta kullanılan PAD dedeksiyona ait dalga formu grafiği.....	25
Şekil 4.1 Maydanoz Hatay (16) saf ve tağşişli bal örneklerine ve fruktoz şurubuna ait HMF kromatogramları.....	35
Şekil 4.2 Şeker standartlarına ait kalibrasyon grafikleri, eğri denklemleri ve R^2 değerleri.....	44
Şekil 4.3 Şeker standart karışımının 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişimi için elde edilen kromatogram.....	45
Şekil 4.4 Fruktoz şurubu, saf bal örnekleri ve tağşişli bal örneklerindeki trehaloz konsantrasyonları.....	51
Şekil 4.5 Fruktoz şurubu, saf bal örnekleri ve tağşişli bal örneklerindeki turanoz konsantrasyonları.....	52
Şekil 4.6 Fruktoz şurubu, saf bal örnekleri ve tağşişli bal örneklerindeki selobiyoz konsantrasyonları.....	53
Şekil 4.7 Fruktoz şurubu, saf bal örnekleri ve tağşişli bal örneklerindeki panoz konsantrasyonları.....	54
Şekil 4.8 Fruktoz şurubu, saf bal örnekleri ve tağşişli bal örneklerindeki erloz konsantrasyonları.....	55
Şekil 4.9 Fruktoz şurubu, bal örnekleri ve tağşişli örneklerdeki nijeroz konsantrasyonları.....	56
Şekil 4.10 Fruktoz şurubu, bal örnekleri ve tağşişli örneklerdeki kojibiyoz konsantrasyonları.....	57
Şekil 4.11 Fruktoz şurubu, saf bal örnekleri ve tağşişli bal örneklerindeki rafinoz konsantrasyonları.....	58
Şekil 4.12 Fruktoz şurubu, bal örnekleri ve tağşişli örneklerdeki maltoz konsantrasyonları.....	63
Şekil 4.13 Fruktoz şurubu, bal örnekleri ve tağşişli örneklerdeki maltotrioz konsantrasyonları.....	64
Şekil 4.14 Fruktoz şurubu, bal örnekleri ve tağşişli örneklerdeki izomaltotrioz konsantrasyonları.....	65
Şekil 4.15 Fruktoz şurubu, bal örnekleri ve tağşişli örneklerdeki izomaltotrioz konsantrasyonları.....	66
Şekil 4.16 Fruktoz şurubu, bal örnekleri ve tağşişli örneklerdeki maltotetroz konsantrasyonları.....	67
Şekil 4.17 Tüm bal örnekleri ve fruktoz şurubuna ait FTIR spektrumu.....	68
Şekil 4.18 Tüm bal örnekleri ve fruktoz şurubuna ait FTIR spektrumlarının 1250-850 cm^{-1} arasındaki görüntüsü.....	69
Şekil 4.19 PLS metoduyla belirlenen 13 temel değişkenli referans ve tahmini fruktoz grafiği.....	69
Şekil 4.20 PLS metoduyla belirlenen 12 temel değişkenli referans ve tahmini glikoz grafiği.....	70

Şekil 4.21 PLS metoduyla belirlenen 11 temel değişkenli referans ve tahmini kojibiyoz grafiği.....	70
Şekil 4.22 PLS metoduyla belirlenen 5 temel değişkenli referans ve tahmini sakkaroz grafiği.....	71
Şekil 4.23 PLS metoduyla belirlenen 11 temel değişkenli referans ve tahmini trehaloz grafiği.....	71
Şekil 4.24 PLS metoduyla belirlenen 7 temel değişkenli referans ve tahmini turanoz grafiği.....	72
Şekil 4.25 PLS metoduyla belirlenen 7 temel değişkenli referans ve tahmini selobiyoz grafiği.....	72
Şekil 4.26 PLS metoduyla belirlenen 2 temel değişkenli referans ve tahmini panoz grafiği.....	73
Şekil 4.27 PLS metoduyla belirlenen 14 temel değişkenli referans ve tahmini erloz grafiği.....	73
Şekil 4.28 PLS metoduyla belirlenen 11 temel değişkenli referans ve tahmini nijeroz grafiği.....	74
Şekil 4.29 PLS metoduyla belirlenen 14 temel değişkenli referans ve tahmini rafinoz grafiği.....	74
Şekil 4.30 PLS metoduyla belirlenen 9 temel değişkenli referans ve tahmini maltoz grafiği.....	75
Şekil 4.31 PLS metoduyla belirlenen 12 temel değişkenli referans ve tahmini izomaltoz grafiği.....	75
Şekil 4.32 PLS metoduyla belirlenen 7 temel değişkenli referans ve tahmini maltotrioz grafiği.....	76
Şekil 4.33 PLS metoduyla belirlenen 7 temel değişkenli referans ve tahmini izomaltotrioz grafiği.....	76
Şekil 4.34 PLS metoduyla belirlenen 12 temel değişkenli referans ve tahmini maltotetroz grafiği.....	77
Şekil 4.35 PLS metoduyla belirlenen 11 temel değişkenli referans ve tahmini fruktoz şurubu grafiği.....	77
Şekil 4.36 PLS metoduyla belirlenen 11 temel değişkenli referans ve tahmini bal grafiği.....	78
Şekil 4.37 PLS metoduyla belirlenen 14 temel değişkenli referans ve tahmini toplam grafiği.....	78
Şekil 4.38 Çok değişkenli istatistiksel analiz sonucu (A) PCA skor eğrisi (B) Her iki bileşen için PCA yük (loading) katsayıları (C) PLS-DA skor eğrisi (D) Değişkenlere ilişkin VIP değerleri (E) Permütasyon analizi sonucu (100 kez).....	79
Şekil 4.39 (A) Tek değişkenli istatistiksel analiz (t-test) sonucu (B) Sadece maltotetroz ve sakkaroz ile saf ve %40 katkılı bal örneklerinin düzgün bir şekilde öbeklendiğini gösteren grafik.....	80

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ATP	: Adenozin Trifosfat
α	: Alfa
AB	: Avrupa Birliği
β	: Beta
dk	: Dakika
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
δ	: Delta
DPPH	: 2,2 Difenil -1- pikrilhidrazil
FTIR	: Fouirer Transform İnfrared
g	: Gram
HMF	: Hidroksimetil furfural
CO₂	: Karbondioksit
kg	: Kilogram
L	: Litre
Max	: Maksimum
μg	: Mikrogram
μl	: Mikrolitre
μm	: Mikrometre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
Min	: Minimum
M	: Molarite
nm	: Nanometre
N	: Normalite
O	: Oksijen
PTFE	: Politetrafloroetilen
s	: Saniye
°C	: Santigrat Derece
cm	: Santimetre
NaOH	: Sodyum hidroksit
V	: Volt
%	: Yüzde

ÖZET

Doktora Tezi

BALLARDA BUĞDAY NIŞASTASI KÖKENLİ ŞEKERLERLE YAPILAN TAKLİT/TAGŞİŞİN ARAŞTIRILMASI

Tamer ARSLAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendiliği Anabilim Dalı

110+X sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Gökhan DURMAZ

Bu çalışmada yüksek fruktozlu buğday şurubu (YFBŞ) ile balda yapılan taklit/tağşişin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla farklı botanik ve coğrafik orijinli ballar temin edilip farklı oranlarda (%10-40) YFBŞ ilave edilerek tağşişli ballar elde edilmiştir. Örneklerde yüksek performans sıvı kromatografi (HPLC) metoduyla; glikoz, fruktoz, sakkaroz; iyon kromatografi metoduyla da; maltoz, maltotrioz, izomaltoz, izomaltotrioz, maltotetroz, trehaloz, turanoz, selobiyoz, panoz, erloz, nijeroz, kojibiyoz ve rafinoz konsantrasyonları belirlenmiştir. Çalışma kapsamında örneklerin FTIR-ATR spektrumları toplanmış ve IR-MS metoduyla $\delta^{13}\text{C}$ değerleri belirlenmiştir. Hem kromatografik analiz sonuçları hem de spektrum verileri kemometrik teknikler olan PLS (kısmi en küçük kareler), PLS-DA (kısmi en küçük kareler diskriminant analizi) ve PCA (temel bileşen analizi) ile analiz değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda ballara % 40 YFBŞ ilavesi ile bile gerek $\delta^{13}\text{C}$ gerekse de şeker bileşimi bakımından ilgili yasal mevzuata aykırı bir değişimin gerçekleşmediğini göstermiştir. Ballarda minör şeker bileşenlerinin konsantrasyonunun YFBŞ ilavesiyle çoğunlukla istatistiksel olarak önemli düzeyde değiştiği belirlenmiştir. Kromatografik analiz sonuçlarının PLS-DA yöntemi ile değerlendirilmesi sonucunda %40 YFBŞ ilave edilmiş bal örnekleri için saf ballara göre belirgin bir farklılık gözlenmiştir. PLS-DA modelinin güvenilirliği $R^2\text{Y}$ ve Q^2 istatistiksel değerlerinin yanı sıra permütasyon testi ile de doğrulanmıştır. PLS-DA VIP (variable importance in projection) değerleri bu ayrıma en çok katkısı olan şekerlerin sırasıyla sakkaroz, maltotetroz, rafinoz ve kojibiyoz olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulguları desteklemek amacıyla kromatografik analiz verilerinin tek değişkenli istatistiksel analizi (t-test) de yapılmıştır. Tek değişkenli istatistiksel analiz sonucunda sırasıyla sakkaroz, maltotetroz, rafinoz, kojibiyoz, izomaltotrioz ve erloz konsantrasyonlarının %40 fruktoz şurubu ilave edilmiş bal örnekleri ile saf bal örnekleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0.05$) farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, sakkaroz ve maltotetroz sonuçları kullanılarak yapılan hiyerarşik öbekleme işlemi sonucunda, yalnızca bu iki şeker bileşeni için elde edilen değerler kullanılarak %40 fruktoz şurubu ilave edilmiş bal örnekleri ile saf bal örneklerinin büyük ölçüde doğru bir şekilde sınıflandırılabilirdiği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bal, Tağşiş, Buğday nişastası, Yüksek fruktoz şurubu

ABSTRACT

Phd. Thesis

INVESTIGATION OF ADULTERATION MADE WITH WHEAT STARCH BASED SUGARS IN HONEY

Tamer ARSLAN

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Food Engineering

110+X sayfa

2021

Supervisor: Prof. Dr. Gökhan DURMAZ

In this study, it was aimed to detect adulteration in high fructose wheat syrup (HFWS). For this purpose, honeys of different botanical and geographical origins were intentionally adulterated by adding HFWS at different rates (%10-40). Glucose, fructose and sucrose were quantified by using With a the high performance liquid chromatography (HPLC) system whereas maltose, maltotriose, isomaltose, isomaltotriose, maltotetrose, trehalose, turanose, cellobiose, panose, erlose, nigerose, kojibiose and raffinose were quantified by using an ion chromatography system. Within the scope of the study, FTIR-ATR spectra of the samples were collected and $\delta^{13}\text{C}$ values were determined by IR-MS method. Both the chromatographic analysis results and the spectrum data were evaluated with the chemometric techniques namely PLS (partial least squares), PLS-DA (partial least squares discriminant analysis) and PCA (principal component analysis). The results showed that even with the addition of 40% HFWS, which is the highest mixing ratio, to honey samples, $\delta^{13}\text{C}$ values and sugar concentrations were within the limits determined by the relevant legislation. The concentration of minor sugars in honeys varied statistically significantly with the addition of HFWS. With the evaluation of chromatographic data by PLS-DA method, a significant difference was observed in honey samples with 40% HFWS compared to pure honey. The reliability of the PLS-DA model was confirmed by the permutation test as well as the statistical values of R^2Y and Q^2 . PLS-DA VIP (variable importance in projection) values revealed that the sugar components that contributed the most to this distinction were sucrose, maltotetrose, raffinose and kojibiose, respectively. In order to support these findings, univariate statistical analysis (t-test) of the chromatographic data was also performed. As a result of univariate statistical analysis, it was determined that the differences between honey samples with 40% fructose syrup added and pure honey samples were statistically significant by considering the concentrations of sucrose, maltotetrose, raffinose, kojibiose, isomaltotriose and erlose, respectively. In addition, as a result of the hierarchical clustering analysis it has been shown that honey samples with 40% HFWS added and pure honey samples can be classified to a large extent by using only using sucrose and maltotetrose concentrations.

Keywords: Honey, Adulteration, Wheat starch, High fructose syrup

1. GİRİŞ

Türk Gıda Kodeksi Bal tebliği'ne göre bal; bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı (*Apis mellifera*) tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal üründür (Anonymous, 2020). Bala gıda katkı maddeleri de dâhil olmak üzere dışarıdan hiçbir madde katılamaz. Balın doğal bileşiminde bulunmayan organik ve/veya inorganik maddelerden ari olması gerekir. Balın tadı ve aroması, balın kaynağına ve üretildiği bitkinin türüne bağlı olarak değişmekle birlikte, balın kendine özgü koku ve tada sahip olması gerekir.

Çiçek balı: Bitki nektarından elde edilen balı,

Salgı balı: Bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarından elde edilen balı,

Fırıncılık balı: Yabancı tat ve kokuya sahip veya fermentasyona başlamış veya fermente olmuş veya yüksek sıcaklıkta işlem görmüş, endüstriyel veya daha sonra işlenecek diğer gıda maddelerinde bileşen olarak kullanılma amaçlı balı, ifade eder (Anonymous, 2020). Bal farklı karbonhidratları içeren kompleks bir karışım olup en önemli karbonhidratlar glikoz ve fruktozdur (Consuelo ve diğ., 2017).

Bal şekerlere ek olarak aminoasitler, vitaminler, mineraller, enzimler ve diğer fitokimyasalları içerir (Kıvrak ve diğ., 2017). Fenolik asitler ve flavanoidlerin varlığı balın fonksiyonel gıda değerini artırır.

Balda bulunan en önemli proteinler albumin ve globulinlerdir. Bu proteinler arıların boğaz bezi salgılarından ileri gelir. En önemli enzimler diastaz (amilaz), invertaz ve glikozoksidazdır (Consuelo ve diğ., 2017). Hormonların kaynağı ise arıların kendisi veya çiçeklerdir ve en önemlileri asetilkolin ve kolindir. Balın bileşiminde bulunan diğer minör bileşenler ise flavanoidler, fenolik asitler, antosiyaninler, vitaminler, esansiyel yağlar, pigmentler, steroller, fosfolipitler ve minerallerdir. Kalsiyum, magnezyum, potasyum ve fosfor balda bulunan majör minerallerdir. Bunların yanında demir, bakır, çinko, kobalt, silisyum, mangan, flor ve iyot ise iz düzeyde bulunur. Bal yüksek enerji içeriğine sahiptir ve baldaki oligosakkaritler prebiyotik özellik gösterirler. *Bifidobacterium* ve *Lactobacilli* türlerinin popülasyonunu artırır (Consuelo ve diğ., 2017). Polisakkaritler doğal ballarda çok düşük miktarda bulunur veya hiç bulunmaz (Megherbi ve diğ., 2009).

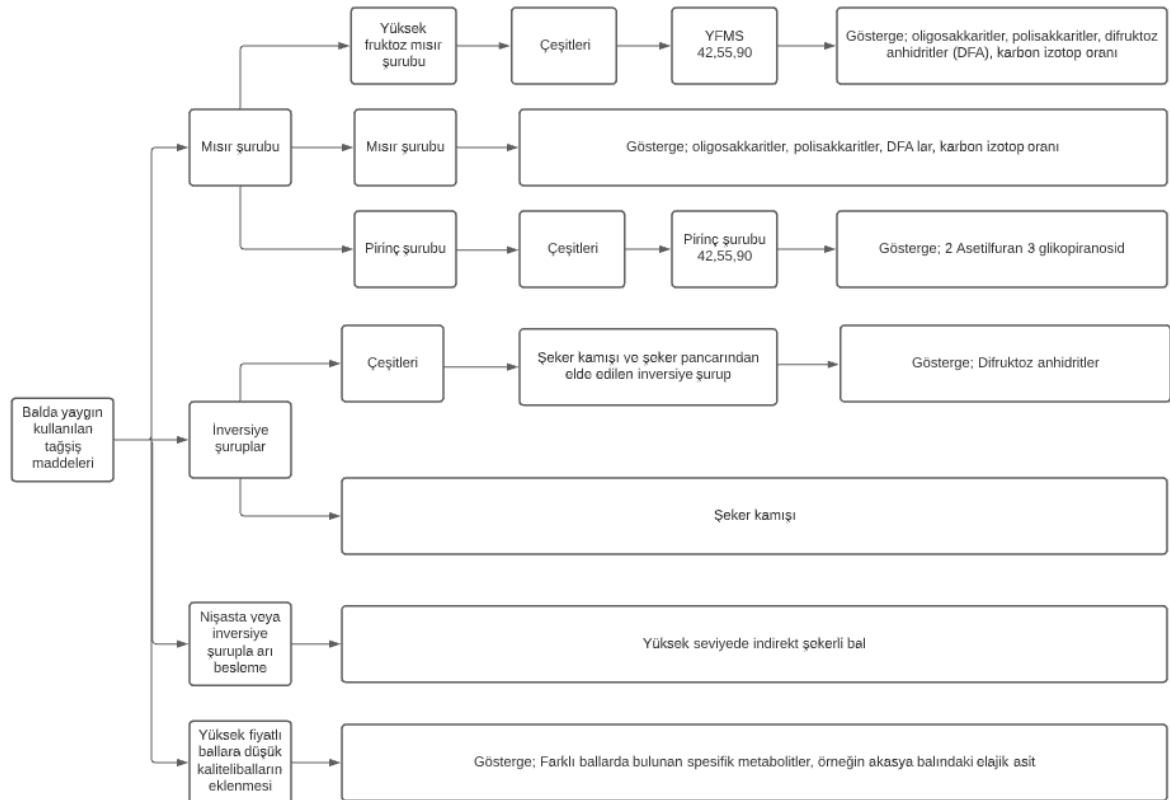
Balın tatlandırıcı ajan olarak kullanıldığı antik zamanlardan beri insan hayatında önemli bir yeri vardır. Balın antibakteriyel, iltihap önleyici ve tümör önleyici etkisi bulunmaktadır. Bununla birlikte bal geleneksel ilaçların bileşiminde de kullanılmaktadır (Kıvrak ve diğ., 2017).

Tağışış, Türk Gıda Kodeksi "Gıda güvenliği ve kalitesinin denetimi ve kontrolüne dair yönetmelik" metninde; "Gıda maddelerinin ve gıda ile temasta bulunan madde ve malzemelerin, mevzuata veya izin verilen özelliklerine aykırı olarak üretilmesi halini", taklit ise; "Gıda maddesini ve gıda ile temasta bulunan madde ve malzemelerini; şekil, bileşim ve nitelikleri itibarıyla evsafında olmayan özellikleri haiz gibi göstermeyi" ifade eder şeklinde tanımlanmıştır. Bir gıda maddesinin üretimi sırasında yapılan işlemlerin taklit veya tağışış olup olmadığının ortaya konulabilmesi için, bu konuda yasal bir düzenleme olması gerekmektedir. Yasal düzenleme var ise, ilgili Bakanlığın birimlerinin yapacağı denetimlerde alınacak örneklerin, yasal mevzuatta belirtilen ölçütlere uygunluğunun tespiti gerekmektedir. Bu noktada güvenilir analiz metotlarının varlığı önem kazanmaktadır.

Dünya bal üretiminde 2019 yılı itibarıyla 444 bin ton ile Çin ilk sırada, 109 bin tonluk üretimi ile Türkiye ikinci, Kanada ise 80 bin ton ile üçüncü sırada yer almaktadır. Bal üretiminde lider konumda olan Çin, toplam dünya bal üretiminin % 24'lük kısmını karşılamaktadır. 2019 yılı bal üretiminde AB ülkeleri % 22.6'lık paya sahiptir. Türkiye'de üretilen balın büyük bir bölümü yurt içinde tüketildiğinden 2020 yılında toplam bal üretiminin % 5.8 gibi düşük bir oranı ihraç edilmiştir. Dünya bal üretiminde ikinci sırada yer alan Türkiye, ihracatta 22. sırada yer almaktadır. Bu durumun temel sebepleri arasında verim düşüklüğüne bağlı olarak artan bal maliyetinin, Türkiye'nin uluslararası piyasada rekabet şansının azaltması gösterilebilir. 2020 yılı bal ihracatı bir önceki yıla oranla % 8.4 artarak 6.011 ton olarak gerçekleşmiştir. Son beş yıllık ithalat miktarları incelendiğinde en yüksek ithalat miktarı 2019 yılında 31.5 ton olarak gerçekleşmiştir (Anonymous, 2020). Bal üretimi; kırlarda, ovalarda, meralarda açan bitki çiçeklerinin bal özlerinden; turunçgil, badem gibi meyvelerden; ayçiçeği, pamuk gibi endüstri bitkilerinden; çam, meşe, köknar gibi salgı balına kaynak oluşturan ağaçlardan ve ıhlamur, kestane, akçaağaç gibi orman ağaçlarından gerçekleştirilebilmektedir. Türkiye bal üretiminde ikinci sırada olsa da elindeki doğal zenginliklerden yeterince faydalanamamaktadır. Bu milli serveti bal ve

diğer arıcılık ürünlerine çevirmek için arıcılık eğitim ve araştırmalarına yoğunluk vererek teknik yöntemlerle yapılmasını sağlamak ve arıcılığı teşvik etmek gerekmektedir (Anonymous, 2019). Bal üretiminin sınırlı düzeyde olması ve fiyatının yüksek olması nedeniyle arıcılar ve bal tüccarları balda çeşitli hilelere başvurmaktadır (Megherbi ve diğ., 2009). Bal sektörü büyük bir sektör olduğu için haksız kazanç elde etmek isteyen çevreler tarafından istismar edilmesi muhtemel bir sektör konumundadır. Bal ve pekmez gibi değerli gıdalarda mısırdan elde edilen glikoz şurubu, yüksek fruktoz şurubu gibi şeker şuruplarının katılması yoluyla yapılan hilelerin karbon atomlarının farklı izotoplarının mısır bitkisinde bala göre farklı oranlarda bulunması ilkesinden hareketle tespiti mümkündür. Şekil 1.1.' de balda hile amaçlı kullanılan şeker türevleri ve indikatör bileşenleri verilmiştir.

Şeker şuruplarının katılması yoluyla yapılan hilelerde, fruktoz şurubu yüksek tatlılık derecesine ve bala benzer özelliklere sahip olmasından dolayı bal üreticileri tarafından yaygın olarak kullanılır (Güler ve diğ., 2016). Fruktoz şurubu geç kristalize olur, pH değeri düşüktür, osmotik basıncı yüksektir ve ucuzdur.



Şekil 1.1 Balda Hile Amaçlı Kullanılan Şeker Türevleri (Wu ve diğ., 2017).

Literatürde balda taęşıő konusunda birçok çalışma bulunmaktadır ancak yüksek fruktozlu buğday şurubu (YFBS) ile yapılan taklit ve taęőıőe yönelik çalışma bulunmamaktadır. Bu alıőmada YFBS kullanılarak tağşışli ballar elde edilmiş, otantik ve tağşışli ballar analiz edilmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Balın Bileşimi ve Önemi

Bal genel olarak % 70-80 karbonhidratlar ve % 10-20 sudan oluşmaktadır. Balda monosakkaritler baldaki karbonhidratların % 75' lik kısmını oluşturur. % 10-15' lik kısmını disakkaritler ve geriye kalan kısmını da diğer şekerler oluşturur (Silva ve diğ., 2016). Baldaki temel karbonhidratlar glikoz ve fruktozdur (Çizelge 2.1). Ballarda yaklaşık 25 farklı oligosakkarit tespit edilmiştir (Siddiqui, 1970). Çiçek balındaki temel disakkaritler sakkaroz, maltoz, turanoz, kojibiyoz, palatinoz, selobiyoz, nijeroz, trehaloz, turanoz, izomaltoz ve maltulozdur, trisakkaritler ise erloz, panoz, maltotrioz ve melezitozdur (Fuente ve diğ., 2011).

Çizelge 2.1 Balın bileşimi (g /100g) (Bogdanov ve diğ., 2013).

	Çiçek Balı		Salgı Balı	
	Ortalama	Min-Max.	Ortalama	Min-Max.
Su	17.2	15-20	16.3	15-20
Fruktoz	38.2	30-45	31.8	28-40
Glikoz	31.3	20-40	26.1	19-32
Sakkaroz	0.7	0.1-4.8	0.5	0.1-4.7
Diğer Disakkaritler	5.0	2-8	4.0	1-6
Oligosakkaritler	3.1		10.1	
Toplam Şeker	79.7		80.5	
Mineraller	0.2	0.1-0.5	0.9	0.6-2.0
Protein	0.3	0.2-0.4	0.6	0.4-0.7
Organik Asitler	0.5	0.2-0.8	1.1	0.8-1.5
pH Değeri	3.9	3.5-4.5	5.2	4.5-6.5

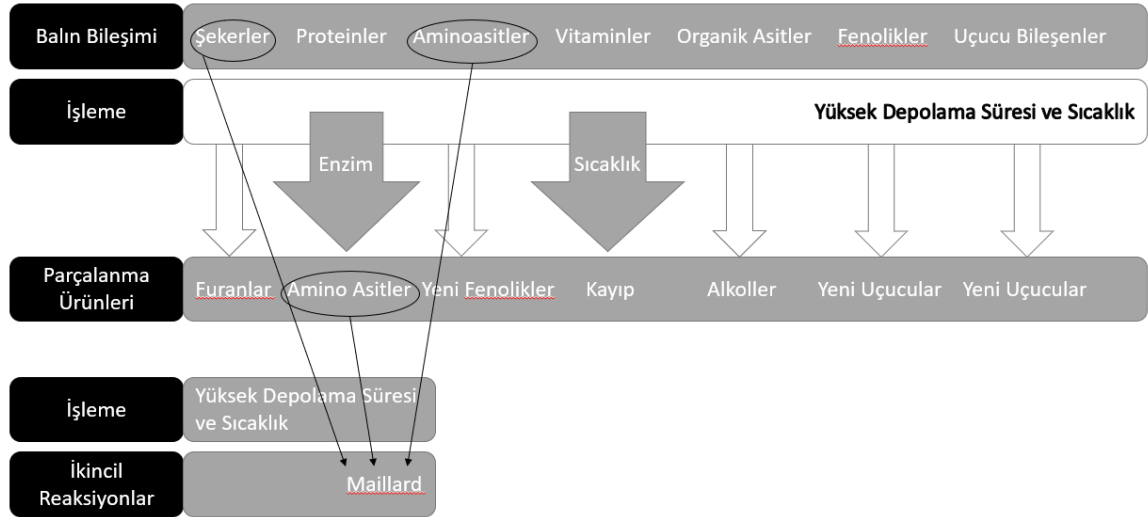
Bal yaklaşık % 0.5 oranında protein, enzim ve serbest aminoasitleri içerir. Yapısındaki üç temel enzim diastaz (amilaz), invertaz ve glikozoksidazdır. Diastaz; nişasta veya glukojeni küçük ünitelere parçalayan, invertaz; sakkarozu glikoz ve fruktoza parçalayan, glikoz oksidaz ise glikozdan hidrojen peroksit ve glukonik asit oluşturan enzimlerdir (Bogdanov ve diğ., 2013).

Balların bileşiminde düşük miktarda yaklaşık % 0.57 oranında organik asitler bulunur (Ioannis ve diğ., 2014). Organik asitler balın renk ve aromasından ayrıca asitlik ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinden sorumludur (Mato ve diğ., 2006). Aspartik asit, asetik, formik, glutamik, glutarik, izositrik, laktik malik, malonik, propiyonik, pürivik asitler ballarda bulunan organik asitlerdir (Mato ve diğ., 2006).

Bal düşük miktarda vitaminleri içerir. Tiamin (B1), riboflavin (B2), nikotinik asit (B3), pantothenik asit (B5), pridoksin (B6), biotin (H) and folik asit (B9) içeren B vitamini kompleksini barındırır. Ayrıca C vitamini de mevcuttur (Silva ve diğ., 2016).

Balın yapısında potasum, magnezyum, kalsiyum, demir, fosfor, sodyum, mangan, iyot, çinko, nikel, bakır bulunur (Alqarni ve diğ., 2014). Ayrıca $0.3-25 \text{ mg.kg}^{-1}$ düzeyinde kolin ve $0.06-5 \text{ mg.kg}^{-1}$ düzeyinde asetilkolin içerir (Bogdanov ve diğ., 2013). Kolin, kalp – damar ve beyin fonksiyonları açısından önemlidir. Asetilkolin ise nörotransmitter olarak görev yapar.

Balların tat ve rengi botanik kökene ve nektarın alındığı çiçeğin cinsine bağlı olarak geniş bir çeşitlilik göstermektedir (Crane ve diğ., 1984). Balın tadını belirleyen ana unsur şekerlerdir ve farklı şekerlerin göreceli oranları balın tatlılığını belirler. Genelde fruktoz oranı yüksek ballar (akasya balı gibi) glikoz oranı yüksek ballara göre (kolza balı gibi) daha tatlıdır. Balın aroması ise bileşimindeki uçucu bileşenlerden ileri gelmektedir. Balın bileşiminde 500 den fazla uçucu bileşen tespit edilmiştir (Bogdanov ve diğ., 2007) (Şekil 2.1). Farklı balların bileşiminde polifenollerin $56-500 \text{ mg.kg}^{-1}$ düzeyinde bulunduğu belirlenmiştir (Al-Mamary ve diğ., 2002). Bunlar genellikle quercetin, luteolin, kamferol, apigenin gibi flavanoid grubundan bileşiklerdir. Bu bileşenler balın antioksidan kapasitesine katkı sağlayan bileşiklerdir.



Şekil 2.1 Balın Bileşenleri ve Meydana Gelen Değişimler (Silva ve diğ., 2016).

2.2 Balın Sağlık Üzerine Etkileri

Bal, eski zamanlardan beri insan vücudunu soğuk algınlığı, boğaz ağrısı gibi çeşitli hastalıklara karşı koruduğu bilinen bir gıda maddesidir (Ajibola ve diğ. 2013).

Balın bir gıda veya doğal tatlandırıcı olarak tüketilmesi insan vücudunun enerji seviyesini artırabilir. Bal, yüksek antioksidan aktiviteye ve antimikrobiyal özelliklere sahiptir ve yaraları iyileştirmede, obezite, diyabet ve kanser tedavisinde kullanılabilir (Ajibola ve diğ. 2013).

Al-waili ve diğ. (2012) tarafından yapılan araştırmada balın larenjit, osteoporoz, gastrointestinal ülserler, anoreksi, uykusuzluk ve kabızlık ve karaciğer, kardiyovasküler ve gastrointestinal problemlerin tedavisinde uygulandığı, ayrıca egzama, dudak yaraları, steril ve enfekte yaralar, genital lezyonlar, yanıklar, ameliyat izlerini giderdiği bildirilmiştir. Yapılan araştırmalarda balın diş minesini üzerindeki yıkıcı etkisinin meyve suyundan daha düşük düzeyde olduğu bildirilmiştir. Tüketimden 10 dakika sonra meyve suyunda yıkım görülürken, balın tüketiminden 30 dakika sonra çok düşük düzeyde yıkım olduğu görülmüştür. Bu durumun balın kalsiyum, fosfor ve flor içeriğinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Grobler ve diğ., 1994).

Balın diyare, gastrit, ülser hastalıklarını önlediği ve ülsere neden olan *Helicobacter pylori* yi inhibe ettiği bildirilmiştir (Osato ve diğ., 1999).

Bal yedirilmiş farelerde fruktoz yedirilmiş farelere göre kanda alfa tokoferol düzeyinin daha yüksek ve alfa tokoferol/triaçilgliserol oranının yüksek olduğu belirlenmiştir. Kandaki nitrat seviyesinin ve kalpteki lipid peroksidasyonu riskinin daha düşük olduğu görülmüştür (Bogdanov ve diğ., 2013).

Ayrıca bal ile beslenen bebeklerin bal yedirilmeyenlere göre daha yüksek ağırlığa sahip olduğu, hemoglobin düzeyinin arttığı, cilt renginin daha iyi olduğu ve beslenme problemlerinin bulunmadığı bildirilmiştir (Bogdanov ve diğ., 2013).

2.3 Balda Hile Yöntemleri

Balda yapılan hileler doğrudan, dolaylı ve karıştırma yoluyla olmak üzere üç yöntemle gerçekleştirilir. Doğrudan yapılan hileler, genellikle bala belirli miktarda şurubunun doğrudan eklenmesiyle gerçekleştirilir. Şurubun kaynağı şeker pancarı, yüksek fruktoz mısır şurubu (YFMS), maltoz şurubu veya nişastanın ısı, enzim veya asit işleminden elde edilen endüstriyel şeker şurupları (glikoz ve fruktoz) olabilir (Mehryar ve diğ., 2011). Dolaylı yapılan hileler şekerlerin arı beslenmesi yoluyla bala dahil edilmesidir. Bu şekilde, arıların sindirim sisteminde meydana gelen doğal bir süreç sırasında bala düşük kaliteli bal, kimyasallar ve endüstriyel şekerler dahil edilir. Dolaylı hilelerde, ana nektar akışı döneminde arı kolonilerine aşırı miktarda şeker şurubu verilir (Bogdanov, 2008). Karıştırma yoluyla yapılan hilelerde ise; kaliteli (saf ve nadir) bal, daha düşük kaliteli ve besleyici olan daha ucuz bal ile karıştırılır. Saf balın sentetik bal ile karıştırılması son yıllarda çok daha yaygın hale gelmiştir (Cordella ve diğ., 2005). Örneğin Çin ve Venezuela'da, bal endüstrisinde pazarlama karını artırmak için rengi benzer olduğundan pahalı olan akasya balının, kolza balıyla (daha ucuz bal) karıştırıldığı bildirilmektedir (Irawati ve diğ., 2017).

2.3.1 Mısır şuruplarıyla yapılan hileler

Mısır şurupları, mısır nişastasının enzimatik veya asit hidrolizi ve izomerizasyonu ile elde edilen yapılardır. Mısır nişastasının amilaz, glikoamilaz ve izomeraz enzimleri ile muamele edilmesi sonucunda çeşitli miktarlarda fruktoz içeren (% 42, 55, 90) karışımlar elde edilir. Bu karışımlar ekonomik nedenlerle çeşitli işlenmiş gıdaların bileşiminde kullanılmaktadır. Elde edilen materyal YFMS olarak adlandırılır ve bazı YFMS'lerin şeker bileşimi balın şeker bileşimine benzerdir. Ana bileşenlerinin glikoz ve fruktoz olması bunun yanında oligosakkaritleri düşük miktarda içermesi açısından balın yapısına benzemektedir. Balın bu benzer özelliklerinden ve mısır şurubunun daha ekonomik bir materyal olmasından dolayı mısır şuruplarıyla balda hile yapılması yaygındır. Ayrıca bal ve YFMS'nin bileşimlerinin

benzer olması bal üreticilerini YFMSŞ'yi arı yemi olarak kullanmaya teşvik etmektedir. Bununla birlikte YFMSŞ'nin arılar için zararlı bileşikler içerdiğine dair endişeler de vardır (Ruiz- Matute ve diğ., 2010).

2.3.2 Pancar kökenli şuruplarla yapılan hileler

Pancar invert şekeri; pancar bileşimindeki sakkarozun asit veya enzim etkisiyle inversiyonu sonucunda elde edilen, majör karbonhidrat (glikoz, fruktoz ve sakkaroz) bileşimi balın bileşimine yakın olan bir yapıdır. Bu benzerlikten ve invert şeker üretiminin ekonomik olmasından dolayı kısmi invert şeker ve toplam invert balda hile amaçlı kullanılmaktadır (Sivakesava ve Irudayaraj, 2001). Pancar C3 bitkisidir. Balın nektarının alındığı çiçekler az veya çok C3 bitkisi orijinlidir. Bundan dolayı karbon izotop ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) analizi tek başına yeterli olmayabilir. Bu aşamada hidrojen-döteryum izotop oranı baldaki hilenin tespitinde kullanılır (Siddiqui ve diğ., 2017).

2.3.3 Pirinç şuruplarıyla yapılan hileler

Pirinç nişastasının hidrolizi ve bu yolla elde edilen glikoz şurubunun kısmi izomerizasyonu ile elde edilen yüksek fruktozlu pirinç şurubunun bala katılması yoluyla yapılan hile son yıllarda yaygınlaşmaktadır. Pirinç şurubunun bileşimi analitik metotlarla belirlenmesi zor olan kompleks bir yapıdır. Pirinç şurupları C3 bitki kökenli olduğundan karbon izotop ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) analizi pirinç şuruplarının belirlenmesinde yeterli değildir. Proses sırasında pirinç şurubundan farklı polisakkarit ve oligosakkaritler hidrolize olur (Siddiqui ve diğ., 2017). Bu aşamada ince tabaka kromatografisi ve yüksek performans anyon değişim kromatografisi kullanılmaktadır. Karakteristik bileşik olan 2-asetilfuran 3-glukopiranozid (AFGP) yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) de DAD (Diodid Array Dedector) ile belirlendiği rapor edilmiştir (Siddiqui ve diğ., 2017). Xue ve diğ. (2013) tarafından yapılan araştırmada % 10, 20 ve 50 pirinç şurubu katılan bal örneklerinde AFGP konsantrasyonu sırasıyla 3.3, 6.4, 15.9 mg.kg⁻¹ olarak belirlendiği bildirilmiştir.

2.3.4 İnülin şuruplarıyla yapılan hileler

İnülin fruktanlar olarak bilinen diyet lifleri grubuna dahil bir polisakkarittir. İnülin soğan, sarımsak, pırasa, hindiba ve enginar gibi birçok sebze de bulunur (Yabancı, 2010).

İnülinde fruktosil kalıntıları β (2-1) bağıyla bağlanmıştır. İnülin şurubu enzimatik hidrolizi ile elde edilir. İnülin şurubu kullanılarak tağşişlenen ballar indikatör bileşik olan inulotriozun gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi (GC/MS) ile analiz edilmesi yoluyla belirlenebilmektedir. İnulotriozun doğal bal örneklerinde bulunmadığı buna karşın inülin şuruplarında yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu bilinmektedir (Siddiqui ve diğ., 2017).

2.3.5 Şeker kamışı kökenli şuruplar ile yapılan hileler

Şeker kamışının ana şeker bileşeni, sakkarozdur. Çok yıllık bir C4 bitkisi olan şeker kamışından ekstrakte edilen şurup, bir dizi kimyasal ve fiziksel saflaştırma, konsantrasyon ve kristalizasyon aşamaları sonucu kristal şeker elde edilir. (Matute ve diğ., 2007). Bu kristal şeker, aynen pancar şekeri gibi inversiye edilerek elde edilen invert şeker şurubu balda tağşiş amacıyla kullanılabilir. Irudayaraj ve diğ. (2003) tarafından yapılan şeker kamışı invert şekeri ile balın tağşişi konulu araştırmada bal örneklerine % 1-25 aralığında şeker kamışı invert şekeri katılmış ve infrared spektroskopisi ile analiz edilmiştir. İstatistiksel analizler sonucunda; % 1-25 aralığında tüm düzeylerde şeker kamışı invert şekeri ilavesi tespit edilebilmiştir. Kullanılan bu yöntemin balda hilenin belirlenmesinde hızlı, ucuz, etkili bir yöntem olduğu bildirilmiştir.

2.4. Balda Yapılan Hilelerin Tespitinde Kullanılan Yöntemler

2.4.1 İnce tabaka kromatografisi

Daha önceleri baldaki YFMŞ tespit etmek için kullanılan ince tabaka kromatografisi son yıllarda geliştirilerek yüksek performans ince tabaka kromatografisi şeklinde kullanılmaktadır (Wu ve diğ., 2017). Burada yüksek duyarlılık sağlamak için önce oligo ve polisakkaritler uygun bir kolon yardımıyla ayrılır (Kushnir, 1979). Yüksek performanslı ince tabaka kromatografisi fruktoz/glikoz oranının ve sakkaroz içeriğinin belirlenmesinde kullanılan modern ve basit bir analitik tekniktir (Wu ve diğ., 2017). Bu yöntemde hile tespiti polar yapıda şekerlerin (glikoz, fruktoz, sakkaroz) silika jel bantlarda polar çözücüler yardımıyla yürütülmesi esasına dayanır. Bant üzerinde çözücü yardımıyla farklı hızlarda yürüyen ve farklı bölgelerde bulunan şekerlerin miktarı belirlenir. Buradan balda fruktoz+glikoz, fruktoz/glikoz ve sakkaroz değerleri hesaplanabilmektedir.

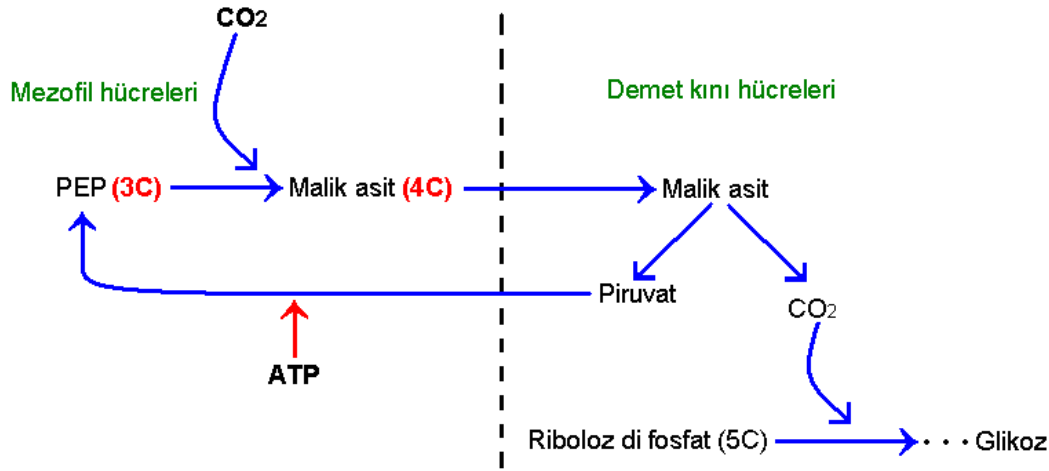
2.4.2 Stabil karbon izotop oranı analizi

Karbon izotop analizi son yıllarda baldaki hilelerin tespitinde yaygın bir yaklaşım olmuştur. Temeli bitkilerdeki fotosentetik yolların farklılığına ve farklı bitki gruplarındaki $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotop oranı farkına dayanır.

Bitkiler fotosentezdeki karbon tutulumu mekanizmasına göre C3, C4, CAM (Crassulacean Asit Metabolizması) şeklinde üç grup olarak sınıflandırılmaktadır.

C3 bitkilerinin yüksek ışık şiddeti ve yüksek sıcaklıkta solunum gerçekleştirdiklerinden fotosentez hızı C4 bitkilere göre daha yavaştır. Yeryüzündeki bitkilerin, büyük bir kısmı C3 bitkisidir. Pirinç, patates, buğday, arpa, çavdar, yulaf, elma, ayva, fasulye, domates bu türe örnektir (Anonymous, 2017). C4 bitkilerinin ise ilk oluşturdıkları kararlı ürün malik

asittir. C4 bitkilerinde ışık solunumu çok az gerçekleşir (Şekil 2.2). Mısır ve şeker kamışı gibi bitkiler C4 bitkilere örnektir (Wu ve diğ., 2017).



Şekil 2.2 C4 Bitkilerinde Hatch-Slack Yolu (Anonymous, 2017).

CAM (Crassulacean Asit Metabolizması) bitkileri daha çok kurak yerlerde ve çöllerde yaşar. Bu bitkilerde su kaybını minimize etmek için stomalar gündüz kapalı, gece ise açıktır. Bu bitkiler, çok özel bir fotosentez mekanizmasına sahiptir ve fotosentez hızları çok düşüktür. Bazı kaktüs türleri, İspanyol yosunu, ananas bu bitkilere örnektir (Wu ve diğ., 2017).

C4 bitkilerden üretilen şeker şurupları C3 bitkilerden üretilen şuruplara göre farklı karbon izotop (¹³C/¹²C) oranına sahiptir. Bu değer C4 şuruplar için – 10 ‰ iken, C3 şuruplar için – 25.4 ‰ değerindedir. Balın karbon izotop oranı ise C3 bitkilerden elde edilen şuruplara yakındır (Siddiqui ve diğ., 2017).

$$\delta^{13}\text{C}\text{‰} = (R_{\text{örnek}} / R_{\text{standart}} - 1) \times 10^3 \quad R = ^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$$

$$\text{Hile (\%)} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{tatlandırıcı}}) \times 100$$

Şekil 2.3 $\delta^{13}\text{C}$ değerinin hesaplanmasına ilişkin denklem (Wu ve diğ., 2017).

$\delta^{13}\text{C}$ değeri karbonun kararlı izotoplarının binde olarak ifadesidir. Şekil 2.3 deki eşitlikler balın C4 şuruplarıyla tağşiş derecesini belirtir (White ve diğ., 1989). Stabil karbon izotop oranı analizi C4 şekerleri tespit etmede kromatografik yöntemlere göre daha kullanışlı bir yöntemdir. Farklı saf balların izotop oranının belirlenmesi, ballarda hilelerin belirlenmesinde referans olması açısından elzemdir. Bu yöntemin uygulanmasında sınırlandırıcı esas neden uygulamanın yüksek maliyetli cihazlarla yapılmasıdır (Wu ve diğ., 2017). Analiz edilecek örnekler asit ilavesi, homojenizasyon ve santrifüjleme işlemlerinden geçirilerek protein kısımları ayrılır. Elde edilen bal örneği ve protein karbon izotop analiz cihazında okutularak ¹³C/¹²C oranları belirlenir.

2.4.3 Gaz kromatografisi

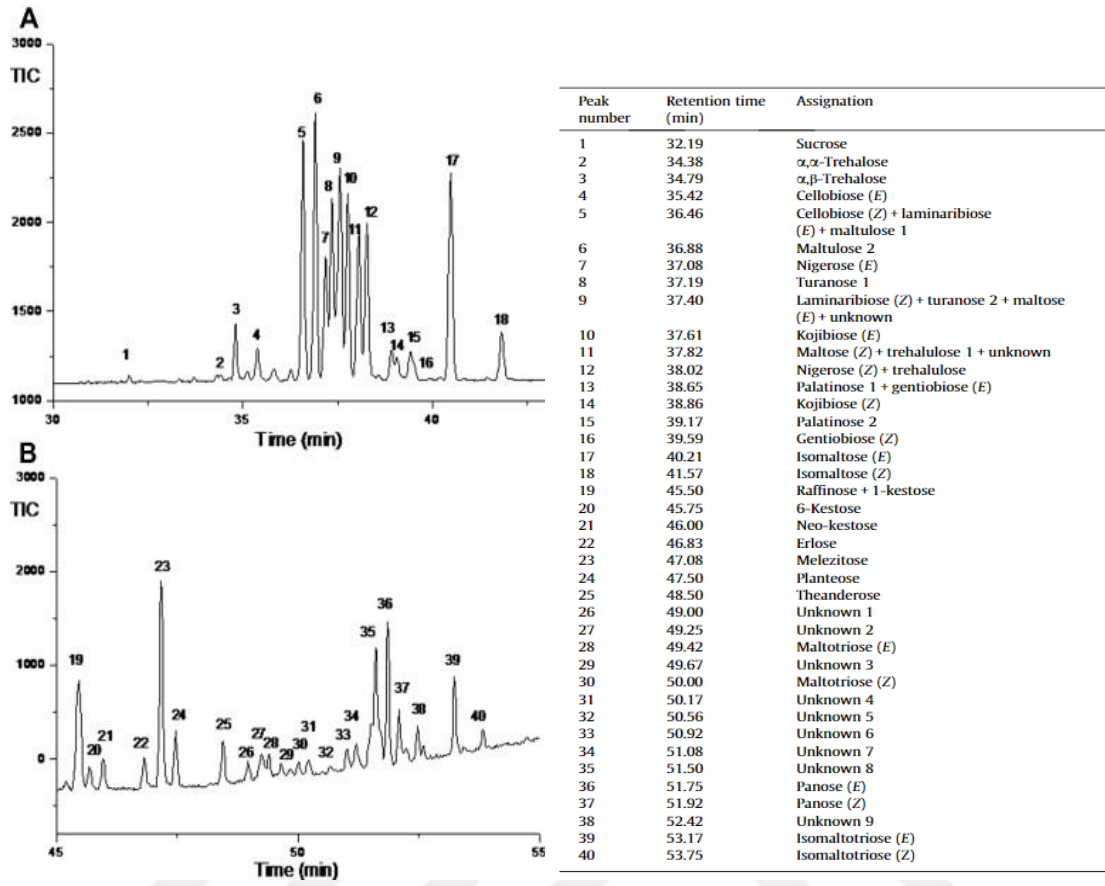
Baldaki mono, di ve trisakkaritleri nispeten daha yüksek ayırım ve duyarlılıkla analiz etmek için kullanılan ve özellikle YFMŞ başta olmak üzere katkı maddelerinin belirlenmesinde yardımcı olan bir tekniktir (Doner ve diğ., 1979). Şekil 2.4' te balda GC ile tespit edilen disakkaritler (A), trisakkaritler (B) ve tanımlamaları görülmektedir. Bu teknik yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik gibi avantajlara sahip olmakla birlikte türevlendirme basamağının gerekliliği bu tekniğin önemli bir dezavantajıdır. Balda GC tekniği ile şeker derişimleri belirlenebildiği gibi balda tağışışın difruktoz anhidrit (DFA)'lerin analizi yoluyla tespiti de mümkün olabilmektedir. Karamelizasyon reaksiyonları sırasında oluşan DFA'lar, iki fruktoz kalıntısı içeren ve saf balda bulunmayan bileşiklerdir (Çizelge 2.2) (Saito ve diğ., 2000).

Çizelge 2.2 %5, %10 ve %20 yüksek fruktoz inülin şurubu ile karıştırılmış bal, saf bal yüksek fruktoz inülin şurubuna ait difruktoz anhidrit, inulobioz, kestos ve inulotrioz değerleri (Matute ve diğ., 2010).

Örnek	DFA	İnulobioz	Kestos	İnulotrioz
HFIS*	5.5 (1.2)	24.1 (0.9)	4.0 (0.2)	155.8 (10.3)
Bal Örneği (H1)	0.0	3.7 (0.3)	2.1 (0.1)	0.0
H1+%5 (HFIS)	Tr (İz)	5.2 (0.3)	2.3 (0.0)	9.7 (0.7)
H1+%10 (HFIS)	0.9 (0.0)	6.5 (0.1)	2.3 (0.1)	19.3 (1.5)
H1+%20 (HFIS)	1.4 (0.0)	9.2 (0.2)	2.3 (0.0)	37.4 (2.1)

*Yüksek fruktoz inülin şurubu (HFIS)

Gaz kromatografisi ile balda HFIS ilavesinin tespitinde indikatör bir bileşik olan inulotriozun analizi yapılmıştır (Wu ve diğ., 2017). Bu çalışmada saf bal örneğinde inulotriozun bulunmadığı ancak HFIS eklenmesi nispetinde inulotrioz miktarının da arttığı bildirilmiştir (Çizelge 2.2).

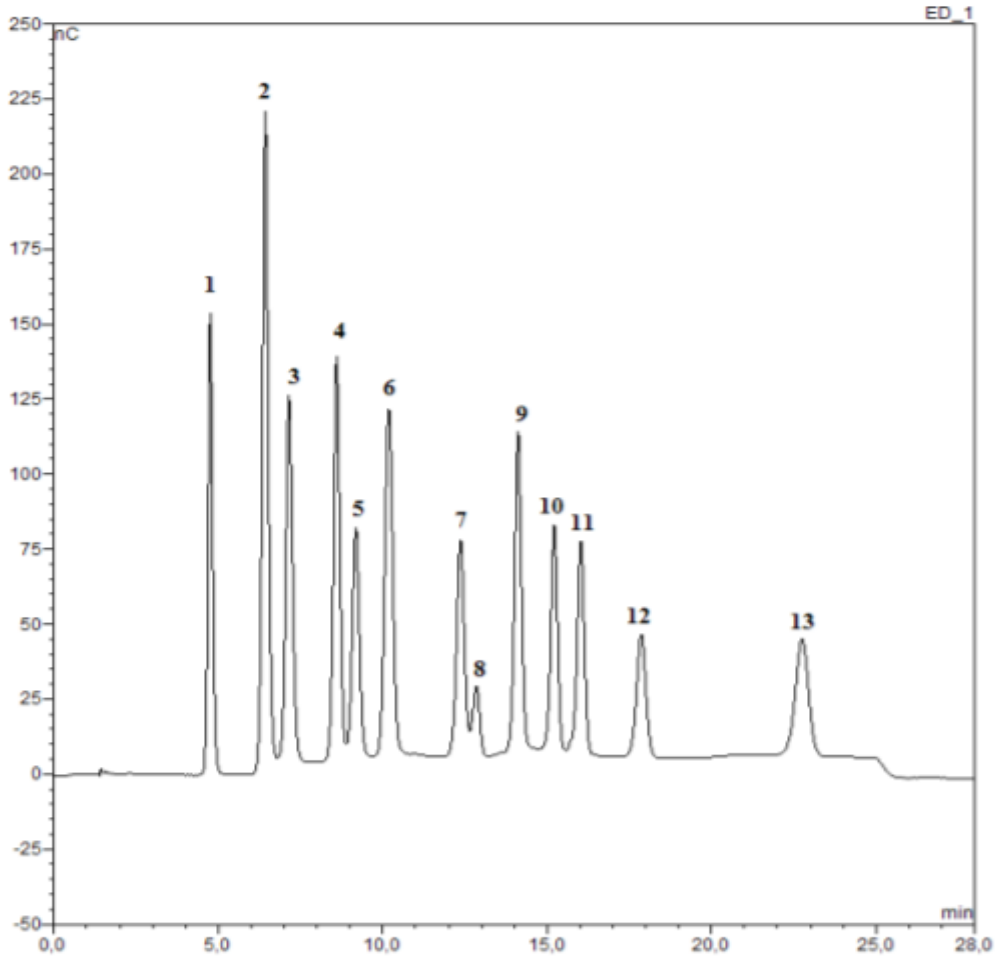


Şekil 2.4 Balda GC ile tespit edilen disakkaritler (A), trisakkaritler (B) (Fuente ve diğ., 2011).

2.4.4 Yüksek performanslı anyon değişim kromatografisi

Yüksek performanslı anyon kromatografisi (HPAE), gıdalardaki alditoller, aminoşekerler, mono, oligo ve polisakkaritlerin analizinde kullanılabilen hassas ve güçlü bir araçtır (Corradini ve diğ., 2012). HPAE, anyonları yüksek pH koşulları altında ayırır. Karbonhidratlar tipik olarak 12-13 aralığında pKa değerlerine sahiptir ve pH, karbonhidratın pKa'sının üzerine çıktığında, bu karbonhidratlar iyonlaşır ve bir anyon değişim kromatografisi sisteminde ayrılabilirler. Bu sistemde; sodyum hidroksit içinde sodyum asetat gibi hidroksit bazlı eluentler kullanılarak ayırmalar hızlandırılır ve geliştirilir. Ayrıldıktan sonra, bu türevlendirilmemiş karbonhidratlar, doğrudan bir tespit tekniği olan PAD (pulsed amperometric detector) ile bir altın elektrot yüzeyinde tespit edilir. Pikomolar miktarlardaki karbonhidratları bile tespit edebildiği için PAD hassasiyet sorununu da kolayca çözmektedir. Bu özelliğinden dolayı PAD dedektörle HPAE oligosakkaritleri belirlemede kullanışlı bir yöntemdir (Morales ve diğ., 2008). Şekil 2.5. te

HPAE metodu ile İtalya bölgesine ait ballarda belirlenen bazı şekerlere ait kromatogram verilmiştir. Ayrıca HPAE metoduyla hileli ballarda polisakkarit profili de belirlenebilmektedir (Çizelge 2.3). Bunun için önce katı faz ekstraksiyonu ile monosakkarit, küçük oligosakkaritler ayrılır ve polisakkaritler bu şekilde konsantre edilmiş olur. Polisakkaritler mısır şurubu gibi materyallerde yüksek konsantrasyonlarda bulunabilirken saf ballarda çok düşük konsantrasyonda olduğu için belirlenemez (Wu ve diğ., 2017). Mısır kökenli glikoz yüksek fruktoz şurubu eklenmiş ballarda maltooligosakkaritleri yüksek performanslı anyon değişim kromatografisi ile analizlemenin diğer metotlara göre daha ekonomik olduğu bilinmektedir (Wu ve diğ., 2017).



Şekil 2.5 Yüksek performanslı anyon kromatografisi ile balda tespit edilen bazı şekerler*

*(1) Trehaloz, (2) Glikoz, (3) Fruktoz, (4) Sakkaroz, (5) İzomaltoz, (6) Kojibiyoz, (7) Melezitoz, (8) Palatinoz, (9) İzomaltotrioz, (10) Nijeroz, (11) Maltoz, (12) Erloz ve (13) Panoz (Carabetta ve diğ., 2020).

Çizelge 2.3 İspanya bölgesine ait saf ve tağşişli balların maltooligosakkarit içeriği
(Morales ve diğ., 2008).

Örnekler	Maltooligosakkaritler (g/100 g örnek)											
	%	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	Top.
Bal Örneği		0.04	0.01	0.03	0.01	-	-	-	-	-	-	0.09
MısırŞurubu	5	0.18	0.22	0.24	0.12	0.09	-	-	-	-	-	0.85
	10	0.55	0.43	0.34	0.22	0.24	0.13	0.08	tr	-	-	1.99
	20	0.79	0.85	1.40	1.31	2.20	1.43	0.88	0.51	0.27	0.15	9.79
%20 YFMŞ	5	0.10	0.02	0.04	0.03	0.09	0.07	0.01	tr	tr	tr	0.36
	10	0.16	0.04	0.06	0.08	0.20	0.17	0.03	tr	tr	tr	0.74
	20	0.25	0.05	0.09	0.14	0.37	0.34	0.07	tr	0.03	0.05	1.39
%40 YFMŞ	5	0.04	0.01	0.03	0.01	-	-	-	-	-	-	0.09
	10	0.05	0.01	0.03	0.02	tr	-	-	-	-	-	0.12
	20	0.05	0.02	0.04	0.04	tr	-	-	-	-	-	0.15
%80 YFMŞ	5	0.04	0.01	0.02	0.01	-	-	-	-	-	-	0.08
	10	0.04	0.01	0.03	0.01	tr	-	-	-	-	-	0.09
	20	0.04	0.01	0.03	0.01	tr	-	-	-	-	-	0.09

% : İzomerizasyon Derecesi, YFMŞ : Yüksek Fruktoz Mısır Şurubu tr (traces): iz miktarda (-): bulunamadı. maltotrioz (G3), maltotetroz (G4), maltopentoz(G5), maltoheksöz (G6) ve maltoheptoz (G7)

2.4.5 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi

Baldaki YFMŞ ilavesini HMF ve prolin miktarını tespit etmede kullanılmaktadır. Hileli baldaki HMF oranı saf bala göre daha yüksek oranda görülmektedir. Refraktif indeks dedektörle kullanılan HPLC-RID (refractive indeks detection) sistemi ile nişasta şuruplarının katkıları tespit edilebilmektedir. Burada şurupta bulunan oligosakkarit pikleri indikatör olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca HPLC–DAD (diode array detection) ile pirinç şurubu ilavesinin %10 oranından daha fazla olduğu durumlarda indikatör bileşik olan 2-asetilfuran 3-glukopiranozit isimli bileşiğin tespiti ile mümkün olabilmektedir. Bu sayede balda % 10 pirinç şurubu ilavesi hızlıca tespit edilebilmektedir. HPLC ile yapılan

çalışmalarda minimum düzeyde örnek hazırlığı ve organik solvent kullanılmadan bal analizleri yapılabilmektedir (Wu ve diğ., 2017). Bunların yanında HPLC – ECD (electrochemical detection) sistemi ile de yüksek maliyetli ballarda düşük maliyetli ballar ile yapılan hileler tespit edilebilmektedir. Örneğin akasya balına kolza balı katılması yoluyla yapılan hilenin bu metotla analizi yoluyla belirlenebildiği rapor edilmiştir (Wu ve diğ., 2017).

2.4.6 İnfrared spektroskopisi

Hızlı, düşük maliyetli ve kullanıcı dostu olması nedeniyle infrared spektroskopisi son yıllarda gıdaların kalitatif ve kantitatif analizlerinde yaygın bir şekilde kullanılan bir tekniktir (Wu ve diğ., 2017). Ayrıca analiz için çok düşük miktarda örnek gerekir ve herhangi bir kimyasal gerektirmediği için çevre dostudur. İnfrared spektroskopisi balların botanik ve coğrafik orijinlerinin belirlenmesinde ve taşıyıcı tespitinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Gök ve diğ., 2015). Mısır kökenli şuruplar, invert şeker şurubu, şeker kamışı şurubu, sakkaroz, dekstroz şurubu gibi materyallerin balda tespitine olanak sağlayacak geniş bir perspektife sahiptir (Zhu ve diğ., 2010). Ancak balların bileşiminin oldukça kompleks olması ve elde edilen hileli ve gerçek balların spektrumlarının birbiri ile oldukça benzer olması, hilenin basit bir spektrum gözlemi ile tespitini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle spektral verileri analiz etmek için, kısmi en küçük kareler (PLS) ve temel bileşen regresyonu (PCR) gibi kemometrik yaklaşımlar, karışımların nicel analizine izin veren tahmin modelleri geliştirmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Wu ve diğ., 2017).

2.4.7 Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

NMR gıda bileşenlerinin yapı tayininde kullanılan güçlü bir tekniktir. Spektrum 5 dakikadan daha kısa bir sürede elde edilebilir ve analiz öncesinde iç standart ilavesi, kalibrasyon veya bileşen ekstraksiyonuna ihtiyaç duyulmaz (Wu ve diğ., 2017). NMR'ın diğer bir önemli avantajı tüm organik maddeleri ön işleme ihtiyaç duyulmadan tespit edebilmesidir (Tuchado ve diğ., 2009). NMR cihazı pahalı olmasına rağmen analizde örnek başına düşen maliyet nispeten düşüktür. ^1H (Döteryum NMR), ^{13}C NMR, ve spesifik doğal izotop fraksiyonlama (SNIF-NMR) gibi farklı uygulamaları mevcuttur (Dinca ve diğ., 2015). ^1H (Döteryum NMR) hidrojen/döteryum izotop oranının ^{13}C NMR karbon izotop oranının belirlenmesinde kullanılır (Dinca ve diğ., 2015). SNIF-NMR tekniği, kullanıldığı alana özel $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ve $^2\text{H}/^1\text{H}$ oranları üzerinde çalışan ve izotop oranlarını tam olarak tespit edebilen bir tekniktir. Bu teknikle ballardaki suda bulunan bu izotop

oranlarından yola çıkılarak balların coğrafik ayırımı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir (Dinca ve diğ., 2015). Ayrıca araştırmacılar tarafından balların botanik kökenini belirlemede kullanılan hızlı bir yöntemdir.

2.4.8 Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, FTIR gibi bir maddenin yapısı veya özellikleriyle ilgili önemli bilgiler edinmek için elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşiminden yararlanan moleküler bir spektroskopik tekniktir. Raman spektroskopisi ile sağlanan bilgiler bir ışın saçılması prosesinden kaynaklanırken, IR spektroskopisi ışının emilmesine dayanır. Raman spektroskopisi son yıllarda gıda ürünlerinin kalite kontrolünde artan bir kullanım alanına sahip olmuştur. Raman spektroskopisinde örneğin bileşimindeki su herhangi bir etkileşime girmedigi için örnekleme ve ölçüm nispeten daha kolaydır (Wu ve diğ., 2017). Bal örneklerinin glikoz, fruktoz, sakkaroz ve maltoz konsantrasyonlarını belirlemede kullanılan yöntemlerden biridir (Wu ve diğ., 2017). Ayrıca baldaki YFMŞ ve maltoz şurubu katkılarını belirlemede de kullanılmaktadır. Saf ballara %10, 20, 40 oranlarında katılan YFMŞ ve maltoz şurubunun karakteristik pikleri bu yöntemle belirlenebilmektedir. Raman spektroskopisinde baldaki hilenin tespitinde hidrojen/ döteryum oranı da önem taşımaktadır. Farklı izotoplarda enerji emilimi farklı olduğundan bu sayede hidrojen/döteryum oranı belirlenmekte ve baldaki hile tespit edilebilmektedir. Raman spektroskopisi hızlı ve ekonomik bir metottur, ön çalışmaya ve pahalı solventlere ihtiyaç yoktur (Consuelo ve diğ., 2017).

2.4.9 Kemometrik Analizler

Gıda maddeleri yüzlerce hatta binlerce uçucu, yarı uçucu ve uçucu olmayan bileşeni içeren karmaşık matrislerdir. Bu nedenle, gıdalarda otantisite belirlenirken gıdanın bileşimine uygun olacak şekilde analitik yöntemler dikkatli seçilmelidir. Sonrasında da bu analitik yöntemlerle birlikte çalışacak kemometrik analizler belirlenmelidir (Granato ve diğ., 2018).

Kapsamlı bir analize, daha iyi ve daha güvenilir kemometrik analizlere izin veren ekstraksiyon teknikleri ve analitik araçlardaki gelişmelerin bir sonucu olarak parmak izleri önemli ölçüde artmıştır (Klockmann ve diğ., 2018). Kemometrik yöntemlerle birlikte uygulanan kromatografik ve spektroskopik analizler; gıdalarda bu parmak izi bileşiklerin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Esteki ve diğ., 2018). Spektroskopik yöntemler ve kemometrik stratejilerin birlikte kullanılması, gıda sahtekarlıklarını tespit etmek için güçlü bir imkân sağlamıştır (Esteki ve diğ., 2018). Birbiri ile ilişkili büyük verileri

azaltarak bir dizi yeni değişkene dönüştürmek için PCA ve PLS gibi yöntemlerden yaygın bir şekilde yararlanılmaktadır. Kromatogram ve spektrum gibi çok bileşenli ölçüm sinyallerinden elde edilen veriler bu yöntemler kullanılarak basitleştirilir. Elde edilen verilerden çıkarılan bilgiler bilinmeyen yeni örnekler hakkında tahminde bulunmak için kullanılır. Bunun yanında kümeleme analizi saf ve hileli ballarda spesifik grupların benzerliğine dayalı olarak bir gruplandırma yapmaktadır. Örneğin bu gruplandırmadan yola çıkılarak saf ve hileli balların fenolik içeriğine bakılarak akasya veya kolza balları belirlenmekte ve hileli ballar tespit edilebilmektedir.



3. MATERYAL VE METOT

Yüksek fruktozlu buğday şurubu (YFBŞ, fruktoz %30.09, glikoz %24.02, maltoz %2.8) Cargill firmasından, kullanılan tüm kimyasallar Sigma firmasından temin edilmiştir. Farklı botanik ve coğrafik orijinlere sahip bal örnekleri Karadeniz Teknik Üniversitesi'nden temin edilerek bal örneklerinin başlangıçta karakterizasyonu yapılarak bileşimsel özellikleri belirlenmiştir. Sonrasında bal örneklerine farklı oranlarda (%10, 20, 40) YFBŞ karıştırılarak tağışışli örnekler elde edilmiştir.

3.1 Analizler

Örneklerin fiziksel, kimyasal analizleri aşağıda belirtilen yöntemlere göre yapılmıştır. Her bir analiz, en az iki paralel olarak çalışılmıştır.

3.1.1 Nem analizi

Balların nem içeriği refraktometre ile belirlenmiştir. 20 °C de 6 dakika sonunda dengelendikten sonra ölçüm yapılmıştır. Sonuçlar % nem olarak verilmiştir (Feas ve diğ., 2010).

3.1.2 Elektriksel iletkenlik

Balların elektriksel iletkenliği için CO₂ den arındırılmış ultra saf su ile % 20 lik bal çözeltisi hazırlanmıştır. Konduktometrede 20 °C de ölçüm yapılmış, sonuçlar milisiemens/santimetre (mS/cm) olarak verilmiştir (Kas'koniene ve diğ. 2010).

3.1.3 Kül oranı

Yaklaşık 5 gram bal porselen krozelere konulmuş ve 80 °C de 4 saat süreyle bekletildikten sonra 550 °C de kül fırınında sabit tartıma gelene kadar yakılmıştır. Toplam kül içeriği aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır (Feas ve diğ., 2010).

% Kül = (Sabit tartıma geldiğinde toplam ağırlık – Kroze Darası)/Bal miktarı

3.1.4 Suda çözünmeyen madde

Homojen hale getirilmiş örnekten 25 g kadar tartılmış, 500 mL'lik behere konulmuş ve üzerine 200–300 mL saf su ilave edilerek bagetle karıştırılmıştır. 5–10 dakika kaynatılmış ve kaynama sırasında eksilen su, saf su ilave edilerek tamamlanmıştır. Filtre kâğıdı etüvde 105°C'de kurutularak darası alınmış ve kaynatılmış sulu örnek sıcak olarak, içerisinde filtre kâğıdı bulunan cam huniden süzölmüştür. Filtre kâğıdı üzerine sıcak saf su dökölerek kâğıt üzerindeki kalıntı, alttan alınan yıkama suyu turnusol kâğıdının rengi değişmeyinceye kadar yıkanmıştır. Böylelikle suda eriyen maddelerin tümü uzaklaştırılmıştır. Filtre kâğıdı, üzerindeki kalıntı ile birlikte dikkatle tartı kabına alınmış 105°C'ye ayarlanmış etüvde

sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Hesaplama aşağıdaki formüle göre yapılmıştır (Anonymous, 2007).

$$\% \text{ Suda Çözünmeyen Kurumadde Miktarı (g/100 mL)} = (a_2 - a_1) / m * 100$$

a_1 = Filtre kağıdının darası (g)

a_2 = Filtre kağıdının darası (g) + Üzerindeki kuru kalıntı ağırlığı (g)

m = Örnek miktarı (g)

3.1.5 Serbest asitlik

Homojenize bal örneğinden 250 mL'lik temiz ve kuru bir erlene, yaklaşık 10 g, 0,01 g duyarlılıkla tartılmış üzerine 75 mL saf su eklenerek iyice karıştırılmıştır. Erlene 2-3 damla % 1'lik fenoltaleyn indikatör çözeltisinden ilave edilmiş ve erlendeki çözelti büretteki 0,1 N NaOH çözeltisi ile pembe renk elde edilinceye kadar titre edilmiştir. Çözeltinin rengi pembeye döndüğünde titrasyona son verilmiş ve harcanan NaOH miktarı kaydedilmiştir (Anonymous, 2008).

3.1.6 Diastaz aktivitesi

Seri halinde dizilmiş deney tüplerine çizelge 3.1' de verilen miktarlarda bal çözeltisi saf su ve nişasta+tampon karışım konarak bütün tüplerdeki karışım hacimleri 18 mL' ye suyla tamamlanmıştır. Tüpler karıştırılarak önceden 47 °C' ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletilmiş ve sürenin sonunda, deney tüpleri su banyosundan çıkarılarak su altında soğutulmuştur. Her bir tüpe 1'er damla 0,1 N iyot çözeltisi damlatılarak karıştırılmış ve tüpler incelenerek mavilik gözlenen ilk tüp sınır olarak alınmıştır. Bundan bir önceki tüpteki nişastanın tamamı iyot ile hiç renk vermeyecek şekilde hidroliz olmuş demektir. Çizelgeden bu tüpe ait diastaz sayısı doğrudan okunmuştur (Anonymous, 2017).

Çizelge 3.1 Balda diastaz aktivitesi sayısı (Anonymous, 2017).

Tüp No	Bal Çözeltilisi (mL)	Saf su (mL)	Nişasta+tampon (mL)	Toplam Hacim (mL)	Diastaz Sayısı
1	10	0.0	8	18	5.0
2	7.7	2.3	8	18	6.5
3	6.0	4.0	8	18	8.3
4	4.6	5.4	8	18	10.9
5	3.6	6.4	8	18	13.9
6	2.8	7.2	8	18	17.9
7	2.1	7.9	8	18	23.0
8	1.7	8.3	8	18	29.4
9	1.3	8.7	8	18	38.5
10	1.0	9.0	8	18	50.0

Bu standartların diastaz sayısı (DS) aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$DS = 50/V \quad V: \text{Bal çözeltisinin hacmi (mL)}$$

3.1.7 HMF tayini

Örneklerden 5 gram alınarak üzerine 5 mL saf su eklenmiş 3 dakika vortekslenerek 10.000 rpm de 10 dakika santrfüjlenerek üst fazdan 1 mL 0.45 µm PTFE filtrelerden geçirilmiştir. Analiz, C18 (Higgins, 5µm, 250*4.6 mm) kolon, fırın, DAD 100 detektörden oluşan bir HPLC sistemi ile yapılmıştır. Yürütücü faz ilk on dakika %99 su ve %1 asetonitril olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra asetonitril oranı %10'a çıkarılmış ve bu koşullarda 1 dakika sonra, asetonitril % 90 seviyesine çıkarılarak 6 dakika bekletilmiştir. Sonrasında başlangıç koşullarına dönülerek bir sonraki analizden önce 10 dakika kolonun koşullanması sağlanmıştır. Akış hızı 0.2 mL/dk, kolon sıcaklığı 30°C ve enjeksiyon miktarı 20 µl olacak şekilde ayarlanmıştır ve pikler 280 nm dalga boyunda takip edilmiştir (Xue ve diğ., 2013).

3.1.8 Prolin tayini

Bal örneklerinden yaklaşık 5 gram alınarak 50 mL suda çözülmüş ve 100 mL'lik balon jojeye alınarak hacim su ile tamamlanmıştır. İyice karıştırıldıktan sonra örnek çözeltisinden bir tüpe 0.5 mL alınmış, ikinci tüpe 0.5 mL su, üçüncü tüpe 0.5 mL prolin standardı alınmıştır. Tüplere 1mL formik asit ve 1 mL ninhidrin çözeltisi eklenmiştir. Tüpler kapatılarak 15 dakika kuvvetlice çalkalanmıştır. Daha sonra kaynayan su banyosunda 15 dakika, ardından da 70 °C ' lik su banyosunda 10 dakika bekletilmiştir. Tüplere 5 mL % 50' lik 2-propanol su çözeltisi tüplere eklenmiştir. 45 dakika soğutulduktan sonra 510 nm de ölçüm yapılmıştır (Çınar, 2010).

Baldaki prolin miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplandı:

$$\text{Prolin (mg/kg)} = E_s/E_a \times E_1/E_2 \times 80$$

Bu eşitlikte; E_s = Örnek çözeltisinin absorbansı

E_a = Prolin standart çözeltisinin absorbansı

E_1 = Standart çözeltideki mg (miligram) olarak prolin miktarı

E_2 = g olarak bal çözeltisi

80= Seyreltme faktörü

3.1.9 Renk analizleri

Renk özellikleri Levent (2011) tarafından kullanılan metotla belirlenmiştir. Renk ölçümü Minolta CR-10 (Osaka, Japonya) marka elektronik göstergeli kolorimetre kullanılarak yapılmıştır. Örnekler petri kabına 1 cm kalınlıkta olacak şekilde konulup petri kabının altından L, a, b değerleri okunmuştur.

3.1.10 Toplam fenolik madde tayini

Örneklerin toplam fenolik madde miktarını belirlemek için Yang ve diğ. (2010) tarafından kullanılan metot modifiye edilerek uygulanmıştır. Örneklerden erlenlerin içerisine 1 g tartılmış üzerine 30 mL % 70'lik metanol eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 30 dk süreyle karıştırılmıştır. Oluşan süspansiyon Whatman no:1 filtre kağıdından süzölmüştür. Bu işlem iki defa tekrarlanmış ve elde edilen süzöntüler birleştirilerek hacmi % 70'lik metanolla 60 mL' ye tamamlanmıştır. Bu süzöntülerden deney tüplerine 1' er mL alınmış üzerine 1 mL % 10 luk Folin-Ciocaltaue çözeltisi iki dakika sonra da 1 mL % 2' lik sodyum karbonat çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 1 saat bekletilmiştir. Örneklerle uygulanan işlemlerin aynısı gallik asitin uygun dilüsyonları için de uygulanmıştır. İnkübasyon sonucu renklen

reaksiyon karışımlarının absorbansı UV-VIS spektrofotometre (Shimadzu) cihazında 750 nm dalga boyunda saf suya karşı okunmuştur. Gallik asit kalibrasyon grafiğinden örneklerin gallik asit eşdeğeri toplam fenolik madde miktarı belirlenmiştir

3.1.11 Antioksidan aktivite

Örneklerin antioksidan kapasitesi Serpen ve diğ. (2008) tarafından kullanılan direkt DPPH testi ile belirlenmiştir. DPPH radikali % 70' lik metil alkol içerisinde çözülmüş ve Whatman no:1 filtre kağıdından süzülerek UV-VIS spektrofotometrede 520 nm' de absorbansı yaklaşık 2.00 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Örneklerden erlenlerin içerisine 0.1 g tartılmış ve üzerlerine 5 mL % 70 lik metil alkol çözeltisi ve 45 mL DPPH çözeltisi eklenmiştir. 2 saat karıştırılmış ve süre sonunda 0.45 µm'lik süzgeçlerden geçirilerek spektrofotometre küvetleri içerisine süzölmüş ve 520 nm dalga boyunda metanole karşı absorbansı okunmuştur. Aynı işlemler trolox (6-hidroksi-2,5,7,8-tetra metil kroman-2-karboksilik asit) için de yapılarak kalibrasyon grafiğı oluşturulmuş ve örneklerin trolox eşdeğeri antioksidan kapasitesi belirlenmiştir.

3.1.12 Balda protein ve ham bal δ ¹³C değeri

Bal örneklerinin protein eldesi AOAC (2000) metodu modifiye edilerek yapılmıştır. Örnekler hazırlanırken, bal örnekleri 50 mL'lik santrifüj tüplerine yaklaşık 10-12 gram aralığında tartılmıştır ve her bir örneğın üzerine 4 mL ultra saf su ilave edilip, vortekste iyice çözdürölmüştür. Saf su ile çözdürölen örneklere ilk aşamada 2 mL sülfürik asit ve 2 mL %10'luk sodyum tungstat eklenip 75-80 °C ' de su banyosunda (Memmert WNB22) 30 dakika bekletilmiştir. Aynı işlemler bu kez 1 mL sülfürik asit ve 1 mL %10'luk sodyum tungstat eklenerek 3' er kez olmak üzere devam ettirilmiştir. Su banyosu sonrası tüplere 25 mL ultra saf su eklenip vorteks ile iyice karışması sağlanmıştır. Elde edilen çözeltiler 2500-3500 rpm'de 5 dakika santrifüj edilerek üst faz atılıp alttaki çökeltiye 50 mL ultra saf su eklenip bu işlem 3-4 kez tekrarlanmıştır. Altta kalan çökelti saat camına alınıp, 70 °C'de etüvde (Memmert) 30 dakika kurutulmuştur. Kurutma sonrası ham bal ve elde edilen proteinler 3 tekrarlı olmak üzere mikro terazide (Mettler Toledo) kalay kapsüllere 150-200 µg arasında tartılarak ağızları kapatılıp EA-IRMS (Thermo Scientific) cihazının örnek kabına konularak cihaza verilmiştir. Cihaz arayüzünden okunan datalardan ¹³C/¹²C oranları belirlenmiştir. Elde edilen değerlerden % C4 şeker oranı hesaplanmıştır.

$$\% \text{ C4 Şeker} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{bal}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}} - (-9.7)) * 100$$

3.1.13 Başlıca şekerlerin analizi

Yaklaşık 5 gram bal 25 mL su içerisinde çözölmüş ve 50 mL' ye tamamlanarak bu çözeltiden 1 mL 0.45 mikronluk filtrelerden geçirilmiştir. Çalışmada refraktif indeks dedektör bağı Shimadzu prominence (Japonya) HPLC sistemi kullanılmıştır. Kromatografik ayırım 80 °C'de tutulan Carbosep CHO87C kolonla (300×7.8 mm, 9 µm) yapılmış, hareketli faz olarak % 100 ultra saf su 0.5 mL/dk akış hızında sisteme verilmiştir. Enjeksiyon hacmi 10 µl olarak belirlenmiş ve sakkaroz, glikoz, fruktoz ve maltoz standartlarının 6 noktalı kalibrasyon grafiğı kullanılarak örneklerdeki şeker konsantrasyonları belirlenmiştir (Vazquez ve diğ., 2007).

3.1.14 Oligosakkaritlerin tayini

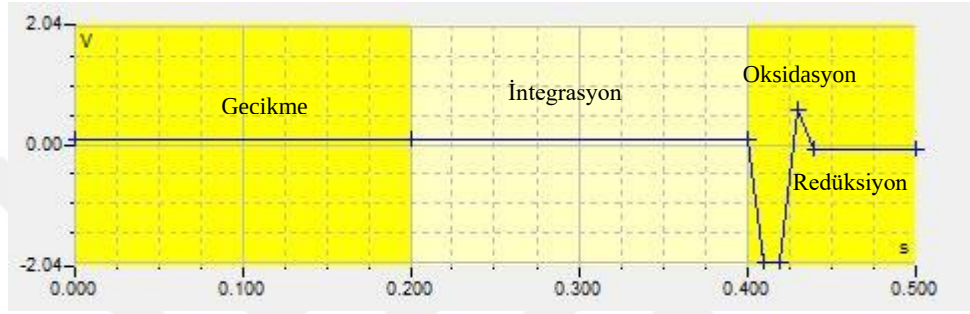
Bal örneklerinden 0.5 g alınarak 50 mL ultra saf su ile çözölmüş, ultra saf su ile 50 kat daha seyreltilerek 0.45 µm naylon filtrelerden geçirilmiş ve anyon değışim kromatografisi (DIONEX ICS-5000 DP pompa, DIONEX ICS-5000 DC kolon fırını, DIONEX AS-AP enjeksiyon bloğı) ile oligosakkaritler analiz edilmiştir. Kromatografik ayırım CarboPac PA 200 (250 mm×5.5 µm) kolonla yapılmış ve sistemde ön kolon (3×50 mm, 5.5 µm) da kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 25 µl olarak ayarlanmış ve şeker bileşenleri PAD dedektör ile tespit edilmiştir. Dedektörün dalga formu tablosu çizelge 3.2 de verilmiştir. Yürütücü faz olarak 600 mM NaOH (A) ve 600 mM sodyum asetat (B)'ın gradient uygulaması yapılmıştır. Analizin başlangıcında % 100 A sisteme verilmiş ve 4 dk izokratik olarak devam etmiştir. Bu dakikadan itibaren B solventi kolona vermeye başlanmış ve 15. dakikaya kadar lineer olarak konsantrasyonu % 11'e çıkarılmıştır. 20. dakikaya kadar tekrardan A konsantrasyonu %100'e getirilmiş ve koşullanma için 5 dk bu şekilde yürütölmüştür. Kolon fırın sıcaklığı 30 °C, dedektör kompartmanı sıcaklığı 15 °C ve akış 0.4 mL/dakika olarak belirlenmiştir (Morales ve diğ., 2008).

Çizelge 3.2 PAD dedektöre ait dalga formu

Süre (s)	Voltaj (V)
0	0.1
0.4	0.1
0.41	-2.0
0.43	0.6
0.44	-0.1
0.5	-0.1

3.1.15 İyon kromatografi metod validasyonu

Şeker standartları Bio-chem Teknoloji (Şangay) firmasından temin edilmiştir (trehaloz, $\geq 99.5\%$; turanoz, $\geq 99\%$; selobiyoz, $\geq 99\%$; panoz, $\geq 99.5\%$; erloz, $\geq 99.8\%$; nijeroz, $\geq 99\%$; rafinoz, $\geq 99\%$; kojibiyoz, $\geq 99.5\%$; maltoz, $\geq 98.5\%$; maltotrioz, $\geq 98.5\%$; izomaltoz, $\geq 99.5\%$; izomaltotrioz, $\geq 99.5\%$; maltotetroz, $\geq 98\%$). Standartların 1000 mg.L^{-1} çözeltileri ultra saf su ile hazırlanmış ve depolanmıştır. Günlük çalışılacak seri dilüsyonların hazırlanması için yine ultra saf su kullanılmıştır. Anyon değişim kromatografisi ile 3.1.14’ te belirtildiği şekilde oligosakkaritler analiz edilmiştir.



Şekil 3.1 Mettotta kullanılan PAD dedeksiyona ait dalga formu grafiği.

Şekil 3.1 de görülen grafikte dikey eksen potansiyeli (V), yatay eksen zamanı (s) göstermektedir. Gecikme, integrasyon, oksidasyon ve redüksiyon zamanları belirtilmiştir. Karbonhidrat oksidasyon ürünleri yüksek negatif potansiyel değerlerinde çok kısa sürede (10 milisaniye) tespit edilebilmektedir (Cataldi ve diğ., 2000). İyon kromatografi yöntemi için metod validasyon parametreleri belirlenerek sistem optimize edilmiştir. İyon kromatografi metodunda dedeksiyon limiti (LOD), miktar tayin limiti (LOQ), gün içi (intraday) ve günlerarası (interday) tekrarlanabilirlik, lineerlik aralık (linearity) ve geri kazanım (recovery) değerleri belirlenmiştir. Lineer aralığı belirlemek için $1-500 \mu\text{g.kg}^{-1}$ konsantrasyon aralığında standartlar çalışılarak elde edilen çalışma eğrileri analiz edilmiştir. LOD değeri sinyal /gürültü oranının 3 katı, LOQ değeri sinyal /gürültü oranının 10 katı olacak şekilde hesaplanmıştır. Gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik sonuçları, aynı örneğin analiz edilmesi sonucu belirlenmiştir. Geri kazanım için belirli konsantrasyonda şeker çözeltisi örneklerle karıştırılmış (spiking) geri elde edilen oran belirlenmiştir.

3.1.16 İnfrared spektroskopisi analizleri

Bu yöntemle balda olmayıp fruktoz şurubundan gelen grupların sebep olabileceği pikler belirlenmiştir. Tüm örneklerden alınan spektrumlar, Universal ATR aksesuarı ile donatılmış bir Spectrum 100 FTIR spektrometresinde (Perkin-Elmer Inc., Norwalk, CT, ABD) tek sekmeli ATR modunda toplanmıştır. Örnekler, Diamond/ZnSe kristal plakasına (Perkin-Elmer) yerleştirilmiş ve oda sıcaklığında 4 cm^{-1} çözünürlükle 50 tarama için 4000 ila 650 cm^{-1} arasında taranmıştır. Her örnek için üç okuma yapılmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Daha ileri analizler için ortalama spektrumlar kullanılmıştır. (Gök ve diğ., 2015).

3.1.17 İstatistiksel analizler

Analizler en az 3 paralel olarak yapılmış ve sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. İstatistiksel değerlendirme “SPSS 21.0 for Windows” paket programıyla gerçekleştirilmiş, farklı ballar için elde edilen analiz sonuçları arasındaki farkların önem düzeyi “One way ANOVA (Analysis of variances)” testi ve “Duncan” post testiyle belirlenmiştir. Farklı grupların istatistiksel olarak önem düzeyleri a,b,c... şeklinde harflerle gösterilmiştir. Bu harflerin sayısı Duncan testinde oluşan grup sayısına göre belirlenmiştir. Örnek istatistik tabloları EK A ve EK B’de verilmiştir. Fruktoz şurubu ile karıştırılmış saf bal ve bal örneklerinin FTIR spektrumlarına uygulanan kısmi en küçük kareler regresyon (PLS) yöntemi ile çok değişkenli kalibrasyon modelleri oluşturulmuştur. Kalibrasyon seti ve doğrulama seti Microsoft Excel (MS Office 2010, Microsoft Corporation) programı kullanılarak oluşturulmuştur. Çok değişkenli kalibrasyon modelleri, modellerin aşırı uyumunu önlemek ve aynı zamanda optimum PLS bileşen sayısını belirlemek için tek seferde çapraz doğrulamanın uygulandığı kalibrasyon seti kullanılarak geliştirilmiştir. Ayrıca geliştirilen kalibrasyon modellerinin tahmin kabiliyeti bağımsız doğrulama seti ile belirlenmiştir. PLS yöntemi MATLAB programlama dilinde kodlanmıştır (MATLAB R2016a-MathWorks Inc., Natick, MA). Kromatografik analiz sonucunda elde edilen verinin çok değişkenli istatistiksel analizi için temel bileşenler analizi (Principal component analysis, PCA) ve kısmi en küçük kareler diskriminant analizi (Partial least squares-Discriminant Analysis, PLS-DA) yöntemleri kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Renk, Nem, İletkenlik, Diastaz Aktivitesi ve Prolin Değerleri

Bal örneklerine ait renk, nem, iletkenlik, diastaz aktivitesi ve prolin değerleri Çizelge 4.1 de sunulmuştur. Renk analizi ile belirlenen parametrelerden L: beyaz/siyah, a: kırmızı/yeşil ve b: mavi/sarı arasındaki dengeyi üç boyutlu bir koordinasyon grafiğinde inceler. Bal örneklerinde L değeri 31.09 ± 0.05 ile 77.91 ± 0.47 arasında, a değeri 6.43 ± 0.25 ile 38.38 ± 0.19 arasında, b değeri 45.24 ± 0.11 ile 93.58 ± 0.18 arasında değişmektedir. A değerinin negatif olması yeşil pozitif olması ise kırmızılıktan kaynaklanmaktadır. Kırmızılık arttığı zaman a değerleri de artmaktadır. Benzer bir durum b değerleri için de söz konusudur ve sarı renk yoğunluğu arttığı zaman b değerleri de artmaktadır. Bal tebliğine göre balın rengi su beyazından koyu amber renge kadar değişebilir (Anonymous, 2020). Bal örneklerinde nem değeri 16.40 ± 0.14 ile 20.25 ± 0.21 arasında değişmektedir. Bal tebliğine göre nem değeri çiçek ballarında en fazla % 20 olmalıdır. Nem, balın kalitesi üzerine etkili önemli parametrelerden biridir ve fermantasyona karşı kararlılığı belirleyen en önemli parametrelerden biri olarak kabul edilmektedir (Singh, 2018). Manzanares ve diğ. (2014) tarafından farklı bitkisel orijinli İspanya monofloral balları üzerine yapılan çalışmada balların nem değerlerinin 15.40 ile 17.38 aralığında değiştiği bildirilmiştir. Ganaie ve diğ. (2021) tarafından Keşmir bölgesinde üretilen ballarda yapılan çalışmada ise balların nem değeri % 16.40 ile 19.00 aralığında çıkmıştır. Ayrıca Craciun ve diğ. (2020) tarafından Romanya akasya balları üzerinde yapılan çalışmada örneklerin nem değerlerinin % 16.10 ile 22.20 arasında değiştiği görülmüştür. Farklı bölgelerde farklı ballarla yapılan tüm bu çalışmalarda elde edilen nem analizi sonuçlarında bizim örneklerimize ait sonuçlarla benzerlik görülmektedir.

Bal örneklerimizde iletkenlik değerleri, 0.22 ± 0.01 ile 1.86 ± 0.02 arasında değişmektedir (Çizelge 4.1). Bal tebliğine göre balların iletkenlik değeri en fazla 0,8 mS/cm olmalıdır. Ancak bazı bal örneklerinde bu değer üzerinde sonuçlar görülmektedir. Elektrik iletkenliği, balın özellikle mineral ve asit oranına bağlı olarak değişkenlik gösterir (D'Arcy, 2007). Balın mineral ve asit oranı arttıkça, elektrik iletkenliğinin de buna paralel olarak arttığı belirtilmiştir. İletkenlik balın bitki florasının tahmini için iyi bir kriter olup analizlerde sıklıkla kullanılmaktadır. İletkenlik balın bitki florasının tahmini için iyi bir kriter olup analizlerde sıklıkla kullanılmaktadır (Bogdanov, 2002). Elektrik iletkenliği açısından en düşük değerler Ekme kekik 0.22 ± 0.0 ve çam ballarında 0.07 ± 0.03 , en yüksek değerler kestane 1.86 ± 0.02 ve karaçalı 1.77 ± 0.01 mS/cm ballarında görülmüştür (Çizelge 4.1). Stojkovic ve diğ. (2020) tarafından bal özü üzerinde yapılan başka bir çalışmada

elektriksel iletkenlik değerinin 1.169 ile 1.303 mS/cm aralığında değiştiği bildirilmiştir. Yine Manzanares ve diğ. (2014) tarafından farklı bitkisel orijinli İşpanya monofloral balları üzerine yapılan çalışmada balların elektriksel iletkenlik değerlerinin 0.30-0.99 aralığında değiştiği bildirilmiştir. Silva ve diğ. (2020)' nin Brezilya balları üzerinde yaptığı çalışmada ise iletkenlik değerinin 0.24 ile 0.56 mS/cm aralığında değiştiği görülmüştür. Ayrıca Araujo ve diğ. (2020) nin Venezuela'nın Zulia bölgesine ait ballarda yaptığı çalışmada iletkenlik değerlerinin 0.33 ile 0.52 mS/cm aralığında bulunduğu rapor edilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan ballarında iletkenlik değeri çoğunlukla 0.8 mS/cm nin altındadır. Ancak bazı ballarda özellikle kestane ballarında bu değer daha yüksek çıkmaktadır. Bu durumun balın mineral ve asit oranına bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir.

Hailu ve Belay (2020) yaptıkları çalışmada farklı iek ballarında diastaz aktivitesinin 4.10 ile 5.21 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Makhloufi ve diğ. (2020) tarafından Cezayir ballarında diastaz aktivitesi üzerine yapılan araştırmada balların diastaz aktivitesinin 4 ile 40 aralığında değiştiği bildirilmiştir. Tomczyk ve diğ. (2019) tarafından yapılan çalışmada dut meyvesi ve yapraklarının eklendiği ballarda diastaz aktivitesinin kontrol örneğine göre azaldığı bildirilmiştir. Kontrol rneğinde diastaz aktivitesi 12 iken yaprak eklenen ballarda 7.5 ile 9.7 aralığına, meyve eklenen ballarda 6.8 ile 9.9 aralığına düştüğü bildirilmiştir. Molina ve diğ. (2020) nin şili balları üzerine yaptığı çalışmada ise balların diastaz aktivitesinin 28.6 ile 43.8 aralığında değiştiği belirtilmiştir. Yine aynı çalışmada ballarda diastaz aktivitesinin arıların yaşına, nektar akışına, nektar toplama dönemine, fizyolojik döneme, nektar içeriğine bağlı olarak farklılık gösterebileceği belirtilmiştir. Bizim yapmış olduğumuz çalışmada en düşük diastaz aktivitesi değerinin Kestane Balı Baba Zonguldak 6.70 ± 0.01 , en yüksek değerin maydanoz 12.46 ± 0.03 ballarında olduğu görülmüştür. Balın olgunlaştırılması esnasında bal arıları tarafından salgılanan diastaz enzimi, ısı ile çok kolay bir şekilde parçalanabilmektedir. Isıya maruz kalan ballarda diastaz sayısı hızla dşmekteyken diastaz sayısı yüksek ballarda yüksek asit oluşumuna bağlı olarak daha hızlı fermentasyon gerçekleşmektedir (Tolon, 1999). Bitki kaynağına ve florasına bağlı olarak ballarda farklı düzeylerde bulunmakla birlikte, diastaz oranının beklenen düzeyden az veya çok çıkması, ballarda kalite belirleme esnasında ipuçları verebilmektedir. Bununla birlikte diastaz sayısı bal içerisinde bulunan polenin protein miktarına ve diğer maddelere bağlı olarak da farklılıklar gösterebilmektedir (Artık, 2004).

Prolin, nektarın bala dönüşmesi sırasında arı tarafından bala katılan tek aminoasittir. Bu nedenle balda arılara bağlı olarak değişen kriterlerden biridir ve balda

saflığın bir göstergesidir. Prolin değerleri bal örneklerimizde 333.34 ± 2.35 ile 900.50 ± 2.12 mg.kg^{-1} arasında değişmektedir. Bal tebliğine göre prolin miktarı en az 300 mg.kg^{-1} düzeyinde olmalıdır. Örneklerin tamamında prolin değerleri bal tebliğine uygundur (Çizelge 4.1). Sanz ve diğ. (2003)'nin yaptığı bir çalışmada, 943.9 mg prolin.kg^{-1} bal oranında prolin içeren bir balın 25°C sıcaklıkta 12 ay depolanması sonucu prolin miktarının 870.9 mg prolin.kg^{-1} bal'a, 35°C 'de 12 ay depolanması sonucu ise 616.4 mg prolin.kg^{-1} bal'a düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum, balın oda sıcaklığı da dahil olmak üzere yüksek sıcaklıklarda uzun süre depolanması ile prolin miktarında azalmalar olabileceğini göstermektedir. Kolaylı ve diğ. (2016) tarafından yapılan çalışmada kestane ballarında yapılan çalışmada balların prolin değerleri 792 ile 1095 mg.kg^{-1} düzeyinde bulunmuştur. Bizim örneklerimizde Artvin Kestane balı haricindeki diğer kestane ballarında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Dominguez ve diğ.'nin (2016) Arjantin ve İsviçre ballarının karbonhidrat ve prolin miktarı üzerine yaptıkları çalışmada prolin düzeyinin 276 ile 446 mg.kg^{-1} aralığında olduğu görülmüştür. Diğer taraftan Kanbur ve diğ. (2021) tarafından Rize bölgesinin yayla ve kestane ballarının fizikokimyasal özellikleri karşılaştırılmış, prolin miktarının yayla ballarında ortalama 755 mg.kg^{-1} , kestane ballarında ise 925 mg.kg^{-1} düzeyinde olduğu rapor edilmiştir. Amino asitlerin ana kaynağı polen olduğundan, balın amino asit profili de botanik kaynağın bir özelliğidir. Prolin seviyesi bitki florasına bağlı olarak değişmekle birlikte arıların çalışma performansı ile daha yakından ilgilidir. Ayrıca Cebrero ve diğ. (2020) tarafından Şili'nin farklı bölgelerine ait ballarda yapılan çalışmada örneklerdeki prolin düzeyi 297 ile 532 aralığında bulunmuştur. Prolin miktarı ile Maillard reaksiyonları ürünleri arasında bir ilişki olduğunu belirtilmiştir.

Nayik ve diğ. (2019) nın Hindistan Keşmir bölgesine ait unifloral ballarda yaptıkları çalışmada safran balında 205 mg.kg^{-1} , elma balında 551, kiraz balında 488 mg.kg^{-1} düzeyinde prolin bulunduğu bildirilmiştir.

Çizelge 4.1 Ballara ait renk, nem, iletkenlik, diastaz aktivitesi ve prolin değerleri.

Bal Örnekleri	L	a	b	Nem	İlet.	Diastaz Ak.	Prolin
Püren	31.09±0.05	27.91±0.49	53.15±0.04	16.94±0.09	0.55±0.01	7.66±0.01	885.00±2.83
Püren Yatağan	35.50±0.03	29.51±0.03	60.64±0.26	16.40±0.14	0.56±0.02	8.17±0.03	821.50±2.12
Orman Gülü+Çiçek	77.91±0.47	6.43±0.25	70.81±0.13	17.75±0.21	0.51±0.01	6.76±0.01	900.50±2.12
Kestane	57.53±0.68	32.80±0.30	93.58±0.18	20.25±0.21	1.86±0.02	7.85±0.03	894.75±1.77
Kastamonu							
Kestane Zonguldak	51.44±0.42	37.03±0.19	86.51±0.04	17.90±0.14	1.27±0.01	6.70±0.01	850.51±2.11
Kestane Artvin	49.11±0.08	38.38±0.19	82.65±0.16	19.70±0.14	1.46±0.03	7.03±0.01	503.91±2.62
Kestane Beğendik K.	52.99±0.09	36.05±0.05	87.51±0.22	19.27±0.09	1.53±0.02	7.17±0.04	751.22±2.59
Ekme Kekik	62.98±0.01	15.87±0.13	72.10±0.07	19.05±0.07	0.22±0.01	8.45±0.04	627.46±2.10
Yeni Hayıt 1	37.52±0.08	29.31±0.04	60.88±0.02	17.50±0.14	0.26±0.01	12.03±0.04	630.46±2.18
Van 24	73.74±0.12	12.74±0.03	73.30±0.18	17.10±0.14	1.20±0.02	7.08±0.04	437.49±2.14
Bay Meşe	43.75±0.71	35.12±0.08	72.39±0.12	17.60±0.28	1.13±0.02	8.70±0.01	359.11±2.67
Çam Balı Bencik	70.34±0.91	15.25±0.20	6.71±0.01	347.45±2.19	0.07±0.03	10.48±0.04	333.34±2.35
Ekincik Çam Balı	56.12±0.65	26.23±0.07	85.53±0.15	19.30±0.05	0.26±0.01	10.53±0.04	499.34±2.35
Soyyığıt Karaçalı	52.65±0.71	17.28±0.21	64.23±0.08	18.54±0.13	1.77±0.01	11.52±0.02	498.21±3.95
Maydanoz Hatay	49.98±0.74	28.57±0.17	84.64±0.11	19.54±0.01	0.53±0.01	12.46±0.03	565.35±4.74
Kara Buğday	54.98±0.35	32.28±0.21	45.24±0.11	18.81±0.06	0.34±0.01	7.96±0.01	487.62±2.28

4.2 Toplam Fenolik Madde Miktarı ve Antioksidan Kapasite

Bal örneklerine ait toplam fenolik madde miktarı ve radikal süpürme gücü (RSG) değerleri Çizelge 4.2 de sunulmuştur. Fenolik maddeler balda bulunan minör bileşenler içerisinde olmakla birlikte sağlık açısından son derece önemli olup, bal kalitesi açısından da öncelikli olarak değerlendirilmesi gereken maddelerdendir. Nitekim yüksek polifenol içeriği aynı zamanda yüksek antioksidan kapasiteyi, dolayısıyla sağlık üzerinde daha olumlu etkiyi işaret etmektedir (Alvarez-Suarez ve diğ., 2010). Bu çalışma kapsamında balların toplam fenolik madde içeriğinin gallik asit cinsinden 28.71 ± 2.09 ile 97.87 ± 1.93 mg gallik asit.kg⁻¹ bal aralığında olduğu görülmüştür (Çizelge 4.2). Sağdıç ve diğ. (2013), Türkiye’de üretilen farklı botanik orijinli balların toplam fenolik madde miktarlarının 15-1082 mg gallik asit.kg⁻¹ bal arasında değiştiğini rapor etmektedir. Yine Bahçeci ve diğ. (2015), gerek ticari ve gerekse direkt olarak üreticilerden temin ettikleri bal örneklerinde, toplam fenolik madde içeriklerini 138–1048 mg gallik asit.kg⁻¹ bal aralığında saptamışlardır. Balların çeşidine göre farklılık olmakla birlikte genel olarak salgı ballarının fenolik madde içeriklerinin çiçek ballarına göre daha fazla olduğu belirtilmektedir (Escuredo ve diğ., 2013). Alberto ve diğ. (2020) nin farklı bölgelere ait Mozambik balları üzerine yaptığı çalışmada balların toplam fenolik madde miktarının 56.7 ile 106.3 mg gallik asit.kg⁻¹ bal arasında olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada ayrıca Mozambik ballarının diğer bölgelere ait ballardan farklı fenolik madde içeriğine sahip olduğu belirtilmiş, Amerika bölgesine ait ballarda 361.8 mg gallik asit.kg⁻¹ bal olarak belirlenirken, Afrika kökenli ballarda fenolik madde tespit edilmediği rapor edilmiştir. Al-Farsi ve diğ. (2018) tarafından Umman ballarının renk, flavonoid içeriği, fenolik ve antioksidan içeriğine yönelik çalışmada balların fenolik madde içeriğinin 1624-2898 mg gallik asit.kg⁻¹ bal düzeyinde olduğu belirtilmiştir. Ferreira ve diğ. (2009) tarafından Portekiz balları üzerine yapılan çalışmada balların fenolik madde düzeyinin 132.2-727.8 mg gallik asit.kg⁻¹ bal aralığında olduğu bildirilmiştir. Diğer taraftan Lachman ve diğ. (2010) nin bazı Çek Cumhuriyeti ballarında antioksidan ve fenolik madde gelişimi üzerine yaptıkları çalışmada fenolik madde miktarının 39.2-167.1 mg gallik asit.kg⁻¹ aralığında olduğu bildirilmiştir. Örneklerimizle, farklı ülke ballarındaki fenolik madde içeriğindeki farklılığın coğrafi ve botanik özelliklerden kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Bal örneklerinin antioksidan kapasite değerleri 15.27 ± 2.14 ile 159.82 ± 2.41 mg trolox. kg⁻¹ bal aralığında değişmektedir. Tahmasbi ve diğ. (2015) tarafından İran ballarının toplam

antioksidan kapasitesi ve radikal süpürme gücü üzerine yapılan çalışmada balları antioksidan kapasitesinin 5.9-89.7 mg trolox. kg⁻¹ bal düzeyinde olduğu bildirilmiştir.

Çizelge 4.2 Ballara ait bazı değerler.

Bal Örnekleri	TFM (mg mg GA.kg ¹)	RSG (mg trolox.kg ¹)	% Kül	% SÇM	Serbest Asitlik
Püren	32.83±2.25	47.73±2.12	0.18±0.04	0.026±0.004	33.12±0.94
Püren Yatağan	28.71±2.09	52.80±2.21	0.19±0.01	0.053±0.005	26.10±0.76
Orman Güllü+Çiçek	56.74±2.28	43.36±3.08	0.48±0.04	0.013±0.004	28.10±0.92
Kestane Kastamonu	97.87±1.93	21.56±2.09	0.38±0.03	0.044±0.003	29.36±0.32
Kestane Zonguldak	61.94±2.32	26.03±2.26	0.48±0.04	0.075±0.004	35.83±0.94
Kestane Artvin	57.01±1.99	22.07±1.94	0.58±0.03	0.072±0.004	45.14±0.78
Kestane Beğendik K.	72.20±1.97	24.07±2.00	0.66±0.06	0.044±0.003	23.16±0.38
Ekme Kekik	57.06±1.97	121.15±2.18	0.09±0.01	0.045±0.003	26.12±0.93
Yeni Hayıt 1	31.94±2.18	159.82±2.41	0.48±0.04	0.097±0.002	36.04±0.58
Van 24	30.38±2.19	50.54±2.13	0.43±0.04	0.078±0.004	25.28±0.58
Bay Meşe	94.83±2.30	15.27±2.14	0.66±0.06	0.054±0.003	31.44±1.39
Çam Balı Bencik	72.80±2.03	34.51±2.75	0.26±0.06	0.045±0.004	33.75±1.22
Ekincik Çam Balı	82.00±2.21	25.96±2.40	0.36±0.06	0.041±0.003	41.35±1.12
Soyyigit Karaçalı	41.55±2.02	26.26±2.41	0.67±0.04	0.025±0.004	46.31±1.49
Maydanoz Hatay	35.05±2.26	47.11±2.10	0.28±0.03	0.096±0.002	30.47±1.17
Kara Buğday	60.89±2.73	31.99±2.41	0.46±0.06	0.059±0.004	41.74±1.10

TFM: Toplam Fenolik Madde miktarı, GA: Gallik asit, RSG: Radikal Süpürme Gücü SÇKM: Suda Çözünür Kuru Madde miktarı

Gül ve Pehlivan (2018) tarafından ve yapılan Türkiye’deki farklı coğrafi bölgelere ait tek çiçekli balların antioksidan aktivitesine yönelik çalışmada örneklerin antioksidan kapasitesinin 12.72-65.52 mg trolox.mL⁻¹ aralığında değiştiği bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar bizim sonuçlarımızla benzerlik göstermektedir. Wilczynska (2010)’nin tek çiçekli ve çok çiçekli 10 farklı Polonya balının fenolik madde ve antioksidan aktivitesini belirlemek için yaptığı çalışmada antioksidan aktivitesi en düşük olanın akasya balı, en yüksek olanın funda balı olduğu bildirilmiştir. Diğer bir çalışmada Attanzio ve diğ. (2016) Sicilya bölgesinin tek çiçekli ballarının antioksidan aktivitesini belirlemişlerdir. Yapılan bu çalışmada antioksidan aktivitenin 85–2384 µmol trolox.kg⁻¹ bal aralığında olduğu bildirilmiştir. Ayrıca Rosa ve diğ. (2011) İtalya ballarında yaptığı çalışmada toplam antioksidan aktivitenin ortalama 4.8 µmol trolox.kg⁻¹ bal düzeyinde olduğunu rapor etmişlerdir. Serem ve Bester (2012) in Güney Afrika ballarında yaptığı çalışmada ise balların 1.74 µmol trolox.kg⁻¹ bal düzeyinde antioksidan kapasitesinin bulunduğu

bildirilmiştir. Bitkilerin kimyasal kompozisyonlarının farklı olması nedeniyle botanik orijinleri farklı balların antioksidan aktiviteleri de farklı olmaktadır (Alvarez-Suarez ve diğ., 2010). Baldaki antioksidanlara karotenoidler, askorbik asit, tokoferoller ve polifenol bileşikler dahil olmak üzere çeşitli tipte bileşikler katkıda bulunabilir. Farklı coğrafi kökene sahip monofloral ballar arasında antioksidanlardaki farklılıklar, sıcaklık, nem ve toprak bileşimi gibi iklim ve çevresel faktörlerin yanı sıra hasat sonrası koşullara da bağlı olabilir.

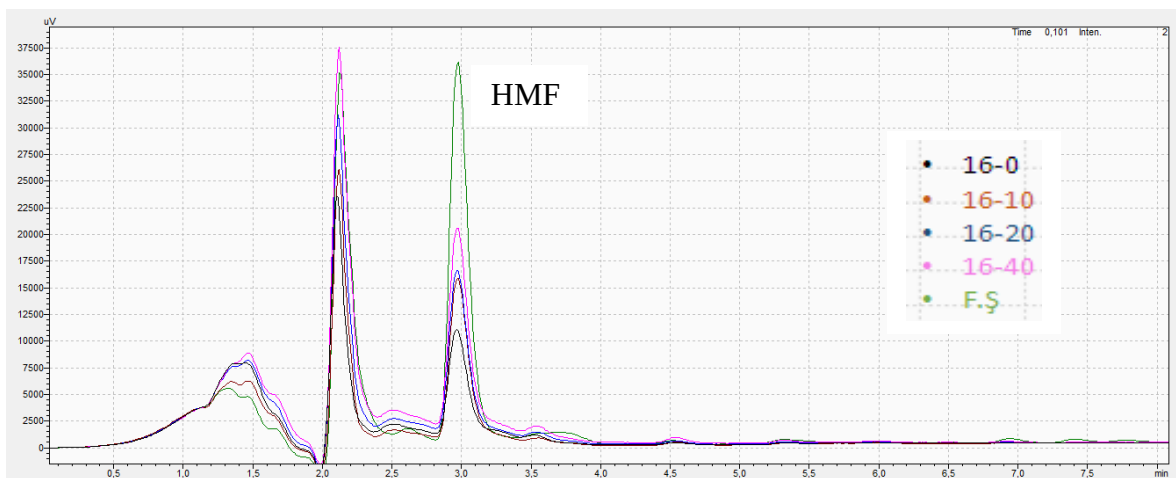
4.3 Kül, Suda Çözünmeyen Madde (SÇM) ve Serbest Asitlik

Bal örneklerine ait kül, SÇM ve serbest asitlik değerleri Çizelge 4.2 de verilmiştir. Bal örneklerinin kül oranı % 0.18 ± 0.04 ile 0.67 ± 0.04 arasında değişmektedir (Çizelge 4.2). Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde (Anonymous, 2020) kül miktarıyla ilgili herhangi bir limit bulunmamaktadır. Durmuş (2013)'ün yaptığı bir çalışmada bulunan kül değerleriyle %0,02-0,60, çalışmamızda bulunan sonuçlar aralık anlamında karşılaştırıldığında çalışmamızda daha yüksek kül değerlerinin tespit edildiği görülmektedir. Başka bir çalışmada Terrab ve diğ. (2004) ise inceledikleri kekik ballarında % 0.16-0.60 kül tespit etmişlerdir. Gela ve diğ. (2021) nin Etiyopya ballarında yaptığı araştırmada balların kül miktarı % 0.14-0.56 aralığında bulunmuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar bizim elde ettiğimiz sonuçlarla benzerdir. Diğer taraftan Nascimento ve diğ. (2015) tarafından balların fizikokimyasal özellikleri üzerine yapılan çalışmada kül oranlarının % 0.19-0.33 aralığında olduğu bildirilmiştir. Anhwange ve diğ. (2015) tarafından Nijerya Riyom Platosu balları üzerine yapılan çalışmada balların % 0.6-0.8 arasında kül içerdiği bildirilmiştir. Kül içeriği, bal kalite kontrolünde iyonların, organik asitlerin ve proteinlerin varlığından dolayı elektriksel iletkenlik ve asitlik ile pozitif bir korelasyon içinde olan yaygın bir parametredir (Yücel and Sultanoğlu, 2013). Kül içeriği, bal kaynaklarındaki mineral içeriğinin bolluğunu gösterir ve bu, esas olarak nektarın botanik kökeninden, konumundan, arı türlerinden ve işlemeden etkilenir. Kül içeriği botanik kökenin belirlenmesinde parametre olarak da kullanılabilir (White, 1978). Bal örneklerinin SÇM oranı % 0.013 ± 0.004 ile 0.097 ± 0.002 arasında değişmektedir (Çizelge 4.2). Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde (Anonymous, 2020) en fazla % 0.1 olabileceği belirtilmiştir. Gela ve diğ. (2021) nin Etiyopya ballarında yaptığı araştırmada ballarda SÇM % 0.12-0.71 aralığında bulunmuştur. Bogdanov (2009) tarafından yapılan araştırmada ballarda SÇM değerleri % 0.56-0.87 arasında olduğu bildirilmiştir. Bal kalitesini karakterize eden parametrelerden biri, arı gıdası ve polen taneleri ve propolisin yanı sıra arı parçaları, alg ve

mantar hücreleri ve bakteri sporları dahil olmak üzere suda çözünmeyen madde içeriğidir. SÇM değeri, ürünlerdeki safsızlıkların varlığına ilişkin bir tahmindir (% olarak) ve bu nedenle, uluslararası bal komisyonu tarafından balın temizliğini tanımlamada kendini gösterir. Yaptığımız çalışmada ballara ait serbest asitlik değerleri 23.16 ± 0.38 ile 46.31 ± 1.49 mg.kg⁻¹ arasında değişmektedir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde (Anonymous, 2020) bu değerlerin en fazla 50 mg.kg⁻¹ olabileceği belirtilmiştir. Bunun yanında yapılan bir çalışmada İspanya'daki Eucalyptus ve Citrus balları incelenmiş ve analizler yapılarak bu ballar birbirleriyle karşılaştırılmışlardır. Elde edilen verilere göre serbest asitlik Eucalyptus balı için 26.9 mg.kg⁻¹ iken Citrus balı için 17.7 mg.kg⁻¹ olmuştur. (Serrano ve diğ., 2004). Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar bu çalışmaya kıyasla daha yüksek çıkmıştır. İspanya kekik ballarının fizikokimyasal özellikleri ve mineral içerikleriyle ilgili yapılan bir çalışmada, 25 kekik balı örneğinde su, pH, asitlik, mineral madde, invert şeker, kül, elektriksel iletkenlik gibi karakteristikler belirlenmiştir. Tüm ballarda toplam asitliğin 50 mg.kg⁻¹ değerinin altında olduğu açıklanmıştır (Terrab ve diğ., 2004). Bizim örneklerimize ait değerler de bu çalışmayla benzerlik göstermektedir. Pereira ve diğ. (2020) tarafından Brezilya ticari balları üzerine yapılan çalışmada örneklerin asitlik değeri 50 mg.kg⁻¹ in altında bulunmuştur. Tüm örneklerimizde toplam asitliğin 50 mg.kg⁻¹ değerinin altında olduğu görülmektedir. Yine Bergamo ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir araştırmada Santa Catarina bölgesine ait bal örneklerinin asitlik değerlerinin 11.71 – 55.66 mg.kg⁻¹ arasında değiştiği rapor edilmiştir. Yine başka bir çalışmada Gela ve diğ. (2021) nin Etiyopya ballarında yaptığı araştırmada ballarda toplam asitlik değerleri 16.7-18.4 aralığında bulunmuştur. Diğer taraftan Terrab ve diğ. (2003) Morocco ballarında yapılan analizlerde asitlik değerleri 61.53-102.20 mg.kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen değerlerin diğerlerine ve bizim değerlerimize kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Balda asitlik parametresi, balda bulunan inorganik esterleri ve iyonları ile denge halindeki organik asitlerin miktarını ifade eder Normal aralıktaki değerler, taze balların göstergesi olarak kabul edilir ve çiçek kaynağı, mineral miktarı ve glukonik asit miktarı ve enzimatik etkiden kaynaklanan asitler ile değişebilir (Estevinho ve diğ. 2012). Bununla birlikte, yüksek asitlik, şekerin fermentasyonu ve balın tadının değişerek bozulması ile ilişkilidir (Bogdanov, 2011).

4.4 HMF Analizi

Saf ve tağışışlı bal örneklerimize ait HMF değerleri 25.68 ± 1.10 ile 41.67 ± 1.62 mg.kg⁻¹ arasında değişmektedir (Çizelge 4.3). Fruktoz şurubunda ise 49.06 mg.kg⁻¹ düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.1 de Maydanoz Hatay (16) saf ve tağışışlı bal örneklerine ve fruktoz şurubuna ait HMF kromatogramları verilmiştir. Saf bal örneklerinden şeker içeriği yüksek olan karabuğday ve karaçalı ballarında HMF miktarının da nispeten yüksek, şeker içeriği düşük olan çam ve püren ballarında HMF miktarının da nispeten düşük olduğu görülmektedir. Fruktoz şurubunda tüm örneklerden daha yüksek miktarda HMF tespit edilmiştir. Örneklere fruktoz şurubu eklendikçe HMF düzeyinin de nispeten arttığı ve HMF miktarında istatistiksel olarak farklılık olduğu görülmektedir. Ancak tüm örneklerdeki değerler yasal sınırlar içerisinde kalmaktadır. Derebaşı ve diğ. (2014)'nin yaptığı çalışmada, Karadeniz bölgesinin 18 ilinde üretilen 209 petekli bal örneğinin biyokimyasal analiz sonuçlarına göre; HMF ortalama 8.86 ± 0.38 mg.kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada Akdeniz ve diğ. (2013) çalışmalarında, Edirne ili Karaçalı ve Ayçiçeği ballarının biyokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Çalışmanın materyalini 15 adet Karaçalı ve 15 adet Ayçiçeği olmak üzere toplam 30 adet bal örneği oluşturmuştur. Yapılan analizler sonucunda; Karaçalı balında ortalama HMF değeri 6.3 mg.kg⁻¹, Ayçiçeği balında ise; HMF değeri 11.34 mg.kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Diğer bir çalışmada Muli ve diğ. (2007) tarafından, Afrika'da tüketilen geleneksel yöntemlerle hasat edilen kovandan 72 adet bal örneklerinin kalite özellikleri incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre; HMF miktarı 3.70-389.36 mg.kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bunun yanında Beşir ve diğ. (2020) tarafından yapılan çalışmada bal örneklerinde HMF 14.00-47.00 mg.kg⁻¹ aralığında bulunmuştur.



Şekil 4.1 Maydanoz Hatay (16) saf ve tağışışlı bal örneklerine ve fruktoz şurubuna ait HMF kromatogramları.

Diğer taraftan Ghramh ve diğ. (2020) tarafından Suudi balları üzerine yapılan diğer bir çalışmada ise balların HMF miktarının 1.33 mg.kg^{-1} dan daha az olduğu bildirilmiştir. Ayrıca Sakac ve diğ. (2019) nin Sırbistan balları üzerine yaptığı çalışmada farklı kaynaklardan 45 bal örneği değerlendirilmiş sonuçta örneklerin HMF miktarları 1.19 ile 3.37 aralığında bulunmuştur. Yine Boussaid ve diğ. (2015) Tunus ballarında, Khan ve diğ. (2016) Pakistan ballarında Truzzi ve diğ. (2014) İtalya ballarında yaptıkları çalışmalarda balların HMF düzeyinin 20 mg.kg^{-1} dan az olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmalardan elde edilmiş olan sonuçlar bu tez çalışmasında incelenen örneklerle kıyasla daha düşüktür. Lee ve Nagy (1990) ye göre HMF bal tazeliğini ve/veya aşırı ısınmayı ölçmek için kullanılan önemli bir kalite unsurudur. Taze bal örnekleri genellikle HMF içermez, ancak uzun süre saklandığında varlığı pH ve saklama sıcaklığına bağlı olarak artar. HMF, asidik koşullar altında düşük sıcaklıklarda bile oluşabilir. Balın sıcaklığı, ısıtma aralıkları, saklama koşulları, pH ve nektar kaynağı gibi çeşitli faktörler HMF seviyelerini etkiler. Fruktöz şurubunda ise uygun olmayan depolama şartlarından dolayı HMF oluşumu görülmektedir (Lee ve Nagy, 1990).

Çizelge 4.3 Ballara ait HMF değerleri (mg.kg^{-1} bal).*

Örnekler	HMF	Örnekler	HMF
Ekincik			
Çam Balı	35.08 ± 1.43^a	Çambalı Bencik	29.50 ± 1.29^a
% 10	36.79 ± 1.41^b	% 10	31.71 ± 1.31^b
% 20	37.97 ± 1.45^c	% 20	33.45 ± 1.34^c
% 40	39.96 ± 1.49^d	% 40	36.80 ± 1.35^d
Kestane Zonguldak	38.98 ± 1.50^d	Ekme Kekik	34.09 ± 1.45^a
% 10	39.62 ± 1.54^c	% 10	35.59 ± 1.48^b
% 20	39.27 ± 1.62^b	% 20	36.82 ± 1.52^c
% 40	39.57 ± 1.75^a	% 40	37.82 ± 1.56^d
Kestane Kastamonu	37.07 ± 1.24^a	Kara Buğday	36.06 ± 1.62^a
% 10	37.82 ± 1.26^b	% 10	36.75 ± 1.65^b
% 20	39.13 ± 1.30^c	% 20	37.36 ± 1.71^c
% 40	40.28 ± 1.32^d	% 40	38.34 ± 1.75^d
Püren	25.68 ± 1.10^a	Van-24	36.65 ± 1.34^a
% 10	28.03 ± 1.14^b	% 10	37.41 ± 1.37^b
% 20	30.09 ± 1.17^c	% 20	38.37 ± 1.40^c
% 40	33.38 ± 1.21^d	% 40	40.59 ± 1.42^d
Püren Yatağan	33.12 ± 1.18^a	Yeni Hayıt-1	36.11 ± 1.27^a
% 10	34.12 ± 1.21^b	% 10	36.75 ± 1.31^b
% 20	35.53 ± 1.23^c	% 20	37.41 ± 1.33^c
% 40	38.48 ± 1.27^d	% 40	38.49 ± 1.36^d
Orman Güllü+Çiçek	35.38 ± 1.34^a	Bay .Meşe	36.72 ± 1.63^a
% 10	36.81 ± 1.36^b	% 10	37.26 ± 1.67^b
% 20	37.85 ± 1.37^c	% 20	37.80 ± 1.68^c

% 40	40.03±1.37 ^d	% 40	39.11±1.71 ^d
Kestane B. Köyü	25.94±1.18 ^a	Soyyigit Karaçalı	38.04±1.51 ^a
% 10	27.97±1.22 ^b	% 10	39.07±1.55 ^b
% 20	30.13±1.25 ^c	% 20	40.79±1.59 ^c
% 40	33.54±1.29 ^d	% 40	41.67±1.62 ^d
Kestane Artvin	38.35±1.40 ^a	Maydanoz Hatay	34.65±1.43 ^a
% 10	39.68±1.44 ^b	% 10	35.53±1.46 ^b
% 20	40.69±1.49 ^c	% 20	37.04±1.48 ^c
% 40	40.72±1.54 ^d	% 40	38.96±1.52 ^d

*Her bir değer, üç paralelden elde edilen sonuçların ortalama $\pm$ standart sapmasını göstermektedir. Farklı harfler, farklı bal örnekleri için elde edilen sonuçların ANOVA testi (SPSS) ile belirlenen istatistiksel gruplarını göstermektedir ($P < 0.05$).

4.5 Şeker Bileşimi Analizi

Bal örneklerinde glikoz, fruktoz ve sakkaroz analizi sonucunda fruktoz oranının; % 39.47±2.45 ile 28.65±1.64, glikoz oranının % 33.26±0.91 ile 21.42±1.68 ve sakkaroz oranının % 3.35±0.54 ile 2.07±0.53 arasında değiştiği görülmüştür (Çizelge 4.4). Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde (Anonymous, 2020) fruktoz+glikoz miktarının en az % 60, fruktoz/glikoz oranının 0.9-1.4 aralığında, sakkaroz oranının en fazla % 5 olabileceği belirtilmiştir. Bal arılarındaki invertaz enzimi yardımı ile sakkaroz; glikoz ve fruktoza dönüştüğünden, baldaki şekerlerin büyük bir kısmı fruktoz ve glikozdan ibarettir (Çetin ve diğ., 2011). Daha önce yapılmış olan bazı çalışmalarda fruktoz ve glikoz toplamı % 42.44 (Çetin ve diğ., 2011), % 71.1 (Batu ve diğ., 2013) ve % 80.23 (Ateş, 2014) olarak farklı düzeylerde bulunmuştur. Alghamdi ve diğ. (2020) tarafından yapılan çalışmada Suudi ballarında fruktoz ve glikoz oranları belirlenmiş, fruktoz+glikoz miktarının % 50.26 – 74.74 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada fruktoz/glikoz oranının tüm örneklerde 1.0 değerinin üzerinde olduğu belirtilmiştir. Bu değer ortalama 1.3 düzeyinde olduğu bildirilmiştir. Carabetta ve diğ. (2020) nin Güney İtalya balları üzerine yaptığı çalışmada glikoz oranı narenciye ballarında % 32.39, akasya balında 27.47, kestane balında ise 23.79 bal düzeyinde tespit edilmiştir. Fruktoz oranı narenciye ballarında % 42.46, akasya balında 44.54, kestane balında ise 43.72 düzeyinde tespit edilmiştir. Czipa ve diğ. (2019) tarafından akasya ballarında yapılan bir çalışmada ise glikoz oranı % 27.33-33.00, fruktoz oranı % 39.01-47.00 olarak tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada Oroian ve diğ. (2018) farklı çiçek ballarında şeker analizi yapmışlardır. Sonuçta örneklerde glikoz % 27.91-34.91, fruktoz % 34.71-42.21 düzeyinde bulunmuştur. Cordella ve diğ. (2005)'nin yaptıkları çalışmada ise glikoz-fruktoz-maltoz şurubunun ballara %10 düzeyinde

eklenmesiyle sakkaroz konsantrasyonunun azaldığı ve maltoz konsantrasyonunun arttığı belirtilmiştir. Wang ve diğ. (2014) ise akasya balının kolza balı ile karıştırılması sonucu elde edilen bal üzerine yaptıkları çalışmada örneklerde % 0.81 ile 4.57 arasında sakkaroz, % 27.3 ile 32.3 arasında glikoz ve %37.8 ile 41.3 arasında fruktoz bulunduğunu rapor etmişlerdir. Başka bir çalışmada ise Guler ve diğ. (2007) arı kolonilerinin sakkaroz şurubu ile beslenmesi yoluyla elde ettikleri tağışışli balda % 38.97 fruktoz, 32.47 glikoz ve 4.75 sakkaroz bulunduğunu bildirmişleredir. Sonuçlarımız literatürdeki tüm bu çalışmalarla uyumludur. Örneklerimizden çam balları ve püren balları diğer örneklerle nispeten daha düşük glikoz ve fruktoz içeriğine sahipken, orman gülü+çiçek, karabuğday ve karaçalı balları yüksek glikoz ve fruktoz içeriğine sahiptir. Kestane, kekik ve diğer ballarda ise bu örneklerle oranla orta seviyede şeker içeriği görölmektedir. Ballardarda %10-40 oranlarında YFBS ilavesi sonucunda glukoz, fruktoz ve sakkaroz düzeylerinde genel olarak istatistiksel olarak önemli düzeyde değıışimler geçekleşmiş olmakla birlikte, yasal mevzuatla belirlenen limitler içinde kaldığı görölmüşür (Çizelge 4.4). Şekerler, esas olarak coğrafi ve çiçek kaynağına dayanan balın ana bileşenidir ve ayrıca işleme, depolama ve iklim koşullarından da etkilenir (Kamboj ve diğ. 2020).

Çizelge 4.4 Tağışlı ve otantik ballarda şeker oranları (%).*

Örnekler	Fruktoz	Glikoz	F+G	F/G	Sakkaroz
Ekincik Çam Balı	28.68± 1.29 ^a	21.42±1.68 ^a	50.11±1.65	1.33	3.03±0.34 ^d
% 10	28.94±1.64 ^a	21.26± 1.42 ^a	50.23±1.44	1.37	2.57±0.38 ^c
% 20	29.99±0.98 ^a	21.31±0.91 ^a	51.32± 1.45	1.35	2.38±0.37 ^b
% 40	29.98±1.44 ^a	21.99±1.28 ^a	51.92±1.65	1.32	2.18±0.33 ^a
Kestane Zonguldak	35.72±2.08 ^d	26.08±1.44 ^a	61.81±2.08	1.33	3.02±0.54 ^c
% 10	34.21±1.38 ^c	26.75±2.08 ^b	60.95±1.19	1.27	2.88±0.33 ^c
% 20	33.23±0.75 ^b	26.92±1.66 ^b	60.15±2.58	1.23	2.62±0.57 ^b
% 40	32.34±0.47 ^a	26.33±1.89 ^c	58.63±1.44	1.23	2.33±0.38 ^a
Kestane Kastamonu	33.46±2.08 ^a	24.04±1.48 ^a	57.52±2.45	1.35	3.13±0.59 ^a
% 10	31.92± 1.29 ^b	24.03±0.98 ^a	55.92±1.68	1.32	2.82±0.55 ^b
% 20	31.57±1.44 ^b	24.01±0.77 ^a	55.54±0.98	1.31	2.56±0.37 ^c
% 40	31.23±1.30 ^c	23.73±1.36 ^b	54.93±1.73	1.34	2.25±0.57 ^d
Püren	28.65±1.64 ^a	22.19±1.19 ^a	50.82±1.66	1.27	3.35±0.54 ^a
% 10	29.32±1.89 ^b	21.58±0.93 ^b	50.94±2.08	1.36	2.94±0.59 ^b
% 20	29.74±1.65 ^c	21.67±1.51 ^b	51.41±1.95	1.32	2.56±0.48 ^c
% 40	29.86±0.98 ^d	22.73±1.30 ^c	52.59±0.91	1.27	2.25±0.54 ^d
Püren Yatağan	29.42±0.91 ^a	22.19± 1.29 ^a	51.61±1.89	1.32	2.25±0.41 ^a
% 10	30.01±1.28 ^b	21.58±1.40 ^b	51.59±1.48	1.36	1.67±0.57 ^b
% 20	30.06±1.73 ^b	21.67±1.68 ^c	51.73±1.65	1.32	1.45±0.34 ^c
% 40	30.15±1.44 ^b	22.73±2.58 ^d	52.88±1.44	1.32	1.26±0.50 ^c
Orman Gülü+Çiçek	39.47±2.45 ^a	27.47±2.08 ^a	66.94±1.28	1.36	2.79±0.53 ^a
% 10	36.63±0.80 ^b	27.31±1.65 ^b	63.94±1.19	1.34	2.53±0.41 ^b
% 20	34.66±3.02 ^c	26.96±0.75 ^b	61.62±2.21	1.32	2.45±0.38 ^b
% 40	33.38±1.36 ^d	26.05±1.46 ^c	59.43±0.77	1.31	2.41±0.50 ^c

Çizelge 4.4 (Devam) Tağışlı ve otantik ballarda şeker oranları (%).*

Örnekler	Fruktoz	Glikoz	F+G	F/G	Sakkaroz
Kestane B. Köyü	30.12±1.68 ^a	26.05±1.38 ^a	56.15±1.46	1.22	3.08±0.48 ^a
% 10	30.12±1.38 ^a	25.49±0.80 ^b	55.59±1.28	1.23	2.59±0.33 ^b
% 20	30.11±1.66 ^a	24.83±0.47 ^c	54.94±1.19	1.21	2.25±0.34 ^c
% 40	30.09±1.51 ^a	24.55±2.47 ^d	54.64±1.73	1.24	2.05±0.32 ^d
Kestane Artvin	29.96±1.28 ^a	23.22±0.98 ^a	53.18± 1.29	1.27	2.55±0.53 ^a
% 10	30.31±1.68 ^b	23.57±1.43 ^b	53.88±1.65	1.16	2.38±0.54 ^a
% 20	29.96±1.64 ^b	23.64±1.66 ^b	53.65±1.38	1.32	2.13±0.53 ^b
% 40	29.99±0.80 ^b	23.74±1.28 ^b	53.73±2.08	1.34	1.91±0.32 ^c
Çambalı Bencik	29.95±1.40 ^a	23.58±0.77 ^a	53.53±2.55	1.27	2.54±0.41 ^a
% 10	30.42±1.38 ^b	23.61±2.21 ^a	54.03±1.30	1.26	2.45±0.57 ^{ab}
% 20	30.99±3.02 ^c	23.67±2.08 ^a	54.66±1.68	1.29	2.39±0.38 ^{ab}
% 40	31.97±1.44 ^d	23.77±1.46 ^a	55.74±1.66	1.33	2.33±0.53 ^b
Ekme Kekik	31.95±2.47 ^a	28.94±0.91 ^a	60.89±2.45	1.12	2.26±0.53 ^a
% 10	31.38±1.95 ^b	28.29±1.89 ^b	59.67±0.93	1.14	2.14±0.50 ^{ab}
% 20	31.47±1.19 ^b	27.67±1.36 ^c	59.14±1.89	1.11	2.01±0.33 ^{bc}
% 40	31.42±1.19 ^b	26.83±2.47 ^d	58.23±0.91	1.24	1.95±0.34 ^c
Kara Buğday	35.05±2.58 ^a	30.43±1.59 ^a	65.48±2.08	1.25	2.38±0.57 ^a
% 10	34.77±1.44 ^b	29.75±1.30 ^b	64.52±1.68	1.22	2.26±0.53 ^a
% 20	34.56±2.21 ^b	31.35±1.68 ^c	65.91±1.44	1.14	2.11±0.32 ^b
% 40	33.67±0.80 ^c	31.24±1.48 ^d	64.91±1.89	1.12	2.08±0.38 ^b
Van-24	31.35±1.46 ^a	28.13±1.28 ^a	59.48±0.47	1.11	2.07±0.53 ^a
% 10	31.24±1.65 ^a	27.37±1.38 ^b	58.61±2.58	1.13	2.03±0.53 ^a
% 20	30.85±1.66 ^b	26.65±1.65 ^c	57.51±0.75	1.25	1.97±0.50 ^b
% 40	30.81±0.80 ^b	26.19±1.64 ^d	57.01±1.38	1.22	1.86±0.55 ^c
Yeni Hayıt-1	34.18±1.68 ^a	26.98±1.73 ^a	61.16±3.02	1.28	2.62±0.41 ^a
% 10	33.05±0.91 ^b	26.21±1.51 ^b	59.26±0.98	1.27	2.51±0.48 ^b

Çizelge 4.4 (Devam) Tağışlı ve otantik ballarda şeker oranları (%).*

Örnekler	Fruktoz	Glikoz	F+G	F/G	Sakkaroz
% 20	32.13±0.77 ^c	25.33±1.36 ^c	57.43±1.40	1.32	2.41±0.55 ^c
% 40	31.47±1.89 ^d	24.97±1.38 ^d	56.44±1.65	1.34	2.25±0.37 ^d
Bay Meşe	30.62±1.44 ^a	26.82±0.77 ^a	57.42±1.95	1.12	3.15±0.59 ^a
% 10	30.43±2.45 ^b	26.21±0.80 ^b	56.64±1.30	1.25	2.78±0.57 ^b
% 20	30.34± 1.29 ^c	25.69±1.48 ^c	55.99±0.93	1.21	2.56±0.38 ^c
% 40	30.21±0.80 ^c	24.93±1.19 ^d	55.14±0.98	1.23	2.38±0.53 ^d
Soyyigit Karaçalı	37.68±2.08 ^a	32.35±0.93 ^a	70.03±1.44	1.26	2.12±0.41 ^a
% 10	33.45±1.89 ^b	31.29±1.38 ^b	64.74±1.36	1.12	2.09±0.37 ^a
% 20	32.35±1.66 ^c	30.91±1.64 ^c	63.26±0.77	1.04	2.01±0.48 ^b
% 40	31.66±1.38 ^d	29.85±1.28 ^d	61.51± 1.29	1.14	1.96±0.32 ^b
Maydanoz Hatay	34.11±0.75 ^a	33.26±0.91 ^a	67.37±1.48	1.02	2.65±0.55 ^a
% 10	32.96±1.44 ^b	32.37±2.08 ^b	65.33±1.19	1.04	2.52±0.59 ^b
% 20	32.31±1.44 ^c	31.99±1.30 ^c	64.32±1.89	1.06	2.32±0.33 ^c
% 40	31.83±0.47 ^d	31.29±1.51 ^d	63.12±1.66	1.08	2.15±0.38 ^d

*Her bir değer, üç paralelden elde edilen sonuçların ortalama ± standart sapmasını göstermektedir. Farklı harfler, farklı bal örnekleri için elde edilen sonuçların ANOVA testi (SPSS) ile belirlenen istatistiksel gruplarını göstermektedir ($P < 0.05$). Harflendirmeler, aynı balda farklı fruktoz şurubu içeriğine ait sonuçların karşılaştırılmasına göre yapılmıştır.

4.6 Oligosakkaritlerin Tayini

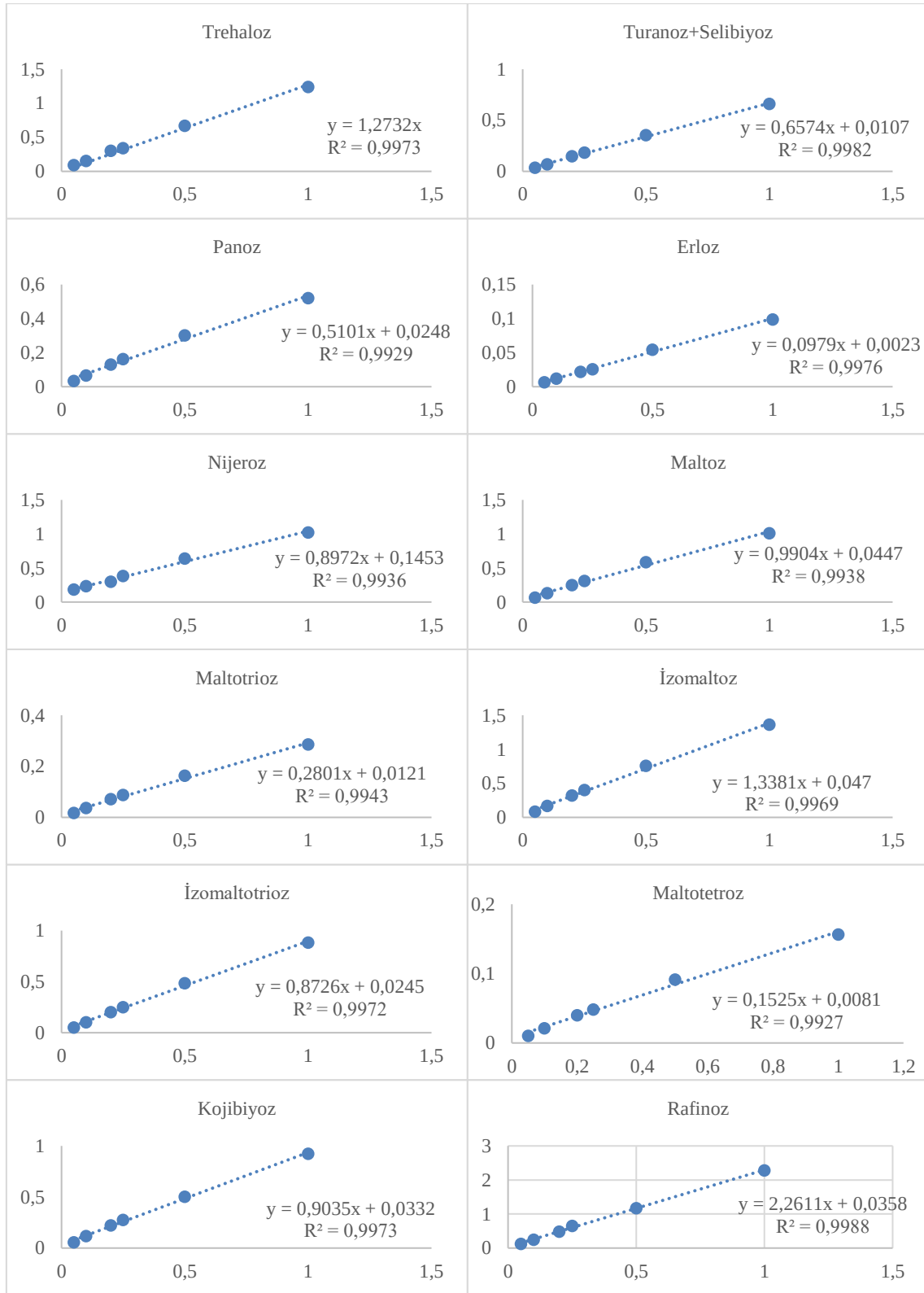
Bal örnekleri analiz edilmeden önce metot validasyon parametreleri belirlenmiştir. Metot validasyonu; bir metodun istenen amaca uygun nitelikte (performansta, kalitede) sonuç verip vermediğini test etmek ve metodun rutin kullanımı sırasında istenen performansı sağlayacağı koşulları belirlemek ve bu koşulları kontrol altında tutmak için yapılan bir dizi işlemi kapsamaktadır. Metot validasyon değerleri çizelge 4.5 de verilmiştir. Doğrusal aralığın örneklerden trehaloz, izomaltoz, turanoz+selobiyoz, izomaltotrioz, nijeroz ve maltoz için 2.5-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında olduğu, kojibiyoz, panoz, maltotrioz, maltotetroz için 5-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında olduğu, erloz ve rafinoz için 10-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Şeker standartlarının tespit limiti değerlerinin 1.50 ± 0.01 ile 30.55 ± 0.22 , tayin limiti değerlerinin ise 6.09 ± 0.06 ile 87.82 ± 2.60 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında değiştiği görülmüştür (Çizelge 4.5).

Geri kazanım değerleri bal örneklerine belirli konsantrasyonda (1 mg.L^{-1}) şeker standartları eklenerek belirlenmiştir. Bal örneklerinde bu değerlerin % 89.75 ± 0.65 ile 97.87 ± 0.90 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Metot validasyonunda yüksek geri kazanım değerleri istenen bir durumdur. Geri kazanım değerinin % 50 den fazla olması istenir (Peters ve diğ. 2007). Diğer taraftan şeker standartlarına ait kalibrasyon grafiği denklemleri, 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ şeker standartlarına ait interday (günler arası) ve intraday (gün içi) tekrarlanabilirlik analiz sonuçları verilmiştir. Tekrarlanabilirlik analizi için bağıl standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Literatüre bakıldığında genel olarak bağıl standart sapma değerinin 1 mg.L^{-1} den daha düşük konsantrasyonlar için %8 kabul edilebilir bir değerdir (Anonymous, 2018). Tüm standartlarda günüçi ve günler arası tekrarlanabilirlik analizinde elde edilen değerlerin belirtilen değerden düşük olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.5). Kalibrasyon eğrileri şeker konsantrasyonlarına karşılık pik alanları olacak şekilde oluşturulmuştur. R^2 değerleri 0.991 den yüksek çıkmıştır. Aynı gün ve farklı gün tekrarlanabilirlik değerleri aynı standardın beş farklı analizi değerlendirilerek elde edilmiştir (Çizelge 4.5). Ayrıca Şekil 4.3'te 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişimindeki şeker miksine ait kromatogram verilmiştir. Önerilen bu yöntemin literature göre değerlendirilmesi yapılmış, bu yöntemde elde edilen sonuçların doğruluğu ve karşılaştırılabilir olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.5 Metod validasyon parametreleri.

Şeker Standardı	Tespit limiti (µg L ⁻¹)	Tayin limiti (µg L ⁻¹)	Doğrusa l aralık (µg L ⁻¹)	Geri kazanım (%)	200 µg L ⁻¹	200 µg L ⁻¹	Bağıl Standart Sapma (%)	Bağıl Standart Sapma (%)	Grafik Denklemi*
					Güniçi tekrarlanabilirlik analiz sonuçları	Günler arası tekrarlanabilirlik analiz sonuçları	(Güniçi)	(Günler arası)	
Trehaloz	4.87±0.01	16.67±0.1	2.5-500	90.31±0.80	183.23±7.03	173.42±6.13	3.85	3.53	y = 1.2732x
İzomaltoz	6.34±0.02	22.92±0.05	2.5-500	92±0.95	185.43±6.43	180.29±7.31	3.46	4.05	y = 1.3381x + 0.047
Kojibiyoz	5.56 ±0.02	21.72±0.07	5-500	89.37±0.85	180.12±5.32	182.35±7.49	2.95	4.10	y = 0.9035x + 0.0332
Turanoz+Selobiyoz	1.50±0.01	6.09±0.06	2.5-500	89.75±0.65	190.67±5.98	188.86±5.75	3.13	3.02	y = 0.6574x + 0.0107
İzomaltotrioz	3.25±0.02	13.25±0.08	2.5-500	90.43±0.80	182.25±4.67	179.47±6.54	2.56	3.64	y = 0.8726x + 0.0245
Nijeroz	7.46±0.03	19.89±0.10	2.5-500	90.62±0.75	183.87±5.38	180.39±7.18	2.92	3.98	y = 0.8972x + 0.1453
Maltoz	6.03±0.02	22.61±0.09	2.5-500	95.93±0.70	190.93±6.53	186.54±6.62	3.42	3.54	y = 0.9904x + 0.0447
Erloz	17.12±0.15	54.18±1.55	10-500	94.43±0.80	188.37±5.36	182.19±7.83	2.84	4.29	y = 0.0979x + 0.0023
Rafinoz	30.55±0.22	87.82±2.60	10-500	93.93±0.85	187.34±6.21	181.65±6.45	3.31	3.55	y = 2.2611x + 0.0358
Panoz	8.26±0.07	28.58±0.75	5-500	92.51±0.95	183.29±5.47	177.42±5.68	2.98	3.20	y = 0.5101x + 0.0248
Maltotrioz	10.86±0.08	39.50±0.80	5-500	97.87±0.90	192.67±6.37	186.65±6.53	3.31	3.49	y = 0.2801x + 0.0121
Maltotetroz	1.93±0.02	6.60±0.09	5-500	94.75±0.80	186.23±7.41	176.79±6.69	3.97	3.78	y = 0.1525x + 0.0081

*Denklemden y değeri pik alanını (nC*min), x değeri konsantrasyonu (mg L⁻¹) belirtmektedir

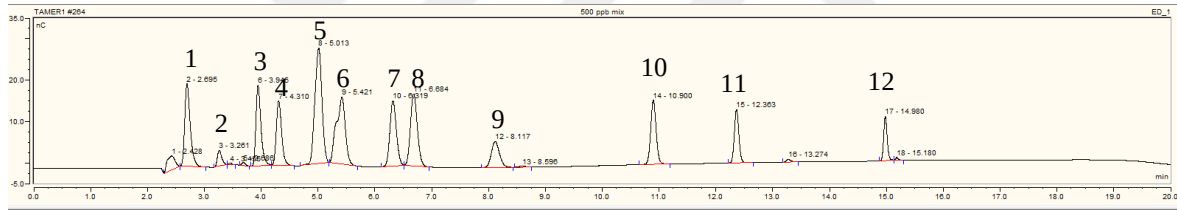


Şekil 4.2 Şeker standartlarına ait kalibrasyon grafikleri, eğri denklemleri ve R² değerleri.

Bu oligosakkaritler, bal ve fruktoz şurubunun bileşiminde bulunan glikoz ve fruktoz ünitelerinin farklı karbon atomlarından farklı şekillerde bağlanmasıyla oluşmaktadır. Çizelge 4.6 da ballarda bulunan bazı oligosakkaritlerin bileşimi verilmektedir.

Çizelge 4.6 Ballarda bulunan bazı oligosakkaritlerin bileşimi.

Oligosakkarit	Ünite 1	Kimyasal bağ	Ünite 2	Kimyasal bağ	Ünite 3	Kimyasal bağ	Ünite 4
Trehaloz	Glikoz	α (1-1)	Glikoz				
Turanoz	Glikoz	α (1-3)	Fruktoz				
Selobiyoz	Glikoz	β (1-4)	Glikoz				
Nijeroz	Glikoz	α (1-3)	Glikoz				
Kojibiyoz	Glikoz	α (1-2)	Glikoz				
Maltoz	Glikoz	α (1-4)	Glikoz				
İzomaltoz	Glikoz	α (1-6)	Glikoz				
Panoz	Glikoz	α (1-6)	Glikoz	α (1-4)	Glikoz		
Erloz	Glikoz	α (1-4)	Glikoz	α (1-2)	Fruktoz		
Rafinoz	Galaktoz	α (1-6)	Glikoz	β (1-2)	Fruktoz		
Maltotrioz	Glikoz	α (1-2)	Glikoz	α (1-4)	Glikoz		
İzomaltotrioz	Glikoz	α (1-6)	Glikoz	α (1-6)	Glikoz		
Maltotetroz	Glikoz	α (1-4)	Glikoz	α (1-4)	Glikoz	α (1-4)	Glikoz



Şekil 4.3 Şeker standart karışımının 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişimi için elde edilen kromatogram.

1: Trehaloz 2: İzomaltoz 3: Kojibiyoz 4: Turanoz 5: Selobiyoz 6: İzomaltotrioz 7: Nijeroz 8: Maltoz 9: Erloz 10: Panoz 11: Maltotrioz 12: Maltotetroz

Sonrasında bal örneklerinde ve tağışılı örneklerde oligosakkaritlerin miktarı HPAE ile belirlenmiştir. Şekil 4.3 de analiz sonucu belirlenen standartlara ait kromatogramlar görölmektedir. Bal örnekleri, Ekincik çam balı (1), Kestane Zonguldak (2), Kestane Kastamonu (3), Püren (4), Püren Yatağan (5), Orman gülü+çiçek (6), Kestane Beğendik köyü (7), Kestane Artvin (8), Çambalı Bencik (9), Ekme kekik (10), Kara buğday (11), Van-24 (12), Yeni hayıt-1 (13), Bay meşe (14), Soyyigit karaçalı (15), Maydanoz Hatay (16) şeklindedir. Saf bal örneklerinde trehaloz miktarı; en düşük (12) No'lu örnekte ($271.00 \pm 7.78 \text{ mg.kg}^{-1}$), en yüksek (7) No'lu örnekte ($8527.00 \pm 78.48 \text{ mg.kg}^{-1}$) tespit edilmiştir (Şekil 4.4). Fruktoz şurubunda ise trehaloz miktarı $56.00 \pm 0.70 \text{ mg.kg}^{-1}$ düzeyindedir ve fruktoz şurubu bal örneklerine eklendikçe tağışılı örneklerde nispeten trehaloz derişimi de düşmektedir. Ouchemoukh ve diğ. (2010) nin Cezayir ballarında şeker

profili üzerine yaptığı çalışmada örneklerde trehaloz düzeyi çok düşük çıkmıştır. Bal örneklerinde trehaloz miktarı ortalama 100 mg.kg^{-1} , en fazla 1400 mg.kg^{-1} olarak belirlenmiştir. Terrab ve diğ. (2003) Fas okalıptus ballarında yaptıkları çalışmada ortalama (900 mg.kg^{-1}) düzeyinde trehaloz tespit etmişlerdir. Mate ve diğ. (2018) nin Kuzey İber Platosu balları üzerine yaptığı diğer bir çalışmada örneklerde ortalama 1100 mg.kg^{-1} trehaloz bulunduğu bildirilmiştir. Manzanares ve diğ. (2011) nin bal özü ve çiçek ballarında yaptığı çalışmada örneklerde yüksek konsantrasyonda trehaloz bulunmuştur. Bal özünde ortalama 1890 mg.kg^{-1} , çiçek ballarında ortalama 1670 mg.kg^{-1} trehaloz tespit edilmiştir. Kamboj ve diğ. (2020) tarafından dört farklı Hindistan balı üzerine yapılan başka bir çalışmada ise örneklerde 1100 ile 2600 mg.kg^{-1} arasında trehaloz bulunduğu bildirilmiştir. Diğer taraftan Rybak ve diğ. (2013) Polonya balları üzerine yaptıkları araştırmada örneklerde daha yüksek oranda trehaloz belirlemişlerdir. Bu çalışmada, örneklerdeki trehaloz miktarlarının 600 - 4900 mg.kg^{-1} aralığında değiştiği bildirilmiştir.

Saf bal örneklerinde turanoz miktarı; en düşük (4) No'lu örnekte ($7672.00 \pm 216.37 \text{ mg.kg}^{-1}$), en yüksek (2) No'lu örnekte ($60566.00 \pm 183.84 \text{ mg.kg}^{-1}$) tespit edilmiştir (Şekil 4.5). Fruktoz şurubunda turanoz miktarı ise $546.00 \pm 14.14 \text{ mg.kg}^{-1}$ düzeyindedir ve fruktoz şurubu bal örneklerine eklendikçe taşıdığı örneklerde nispeten turanoz derişimi de düşmektedir. Dinkov (2014) tarafından Bulgar ballarının kalite parametreleri üzerine yapılan çalışmada örneklerin turanoz miktarı 11700 mg.kg^{-1} olarak tespit edilmiştir. Başka bir araştırmada Leite ve diğ. (2000) farklı botanik kökenli Brezilya balları üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada örneklerdeki turanoz miktarı 7800 mg.kg^{-1} ile 20300 mg.kg^{-1} aralığında bulunmuştur. Diğer taraftan Belay ve diğ. (2016) nin Etiyopya balları üzerine yaptığı çalışmada balların turanoz miktarının 3300 mg.kg^{-1} ile 17000 mg.kg^{-1} aralığında olduğu rapor edilmiştir. Bunun yanında Kas'koniene ve diğ. (2010) nin Litvanya ballarınının karbonhidrat kompozisyonu üzerine yaptığı çalışmada örneklerdeki turanoz miktarının 1800 mg.kg^{-1} ile 6100 mg.kg^{-1} aralığında olduğu bildirilmiştir. Yine Sanz ve diğ. (2004) yaptıkları çalışmada İspanya ballarını incelemişlerdir. Sonuçta bu çalışmada örneklerde 3200 ile 28700 mg.kg^{-1} düzeyinde turanoz bulunduğu belirtilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen değerler bizim örneklerimize ve diğer çalışmalarda elde edilen turanoz değerlerine göre düşüktür.

Saf bal örneklerinde selobiyoz miktarı; en düşük (4) No'lu örnekte ($3626.00 \pm 132.22 \text{ mg.kg}^{-1}$), en yüksek (2) No'lu örnekte ($28564.00 \pm 614.47 \text{ mg.kg}^{-1}$) tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Fruktoz şurubunda selobiyoz miktarı ise $172.32 \pm 2.06 \text{ mg.kg}^{-1}$ düzeyindedir.

Fruktoz şurubu bal örneklerine eklendikçe tağşişli örneklerde nispeten selobiyoz derişimi de düşmektedir. Primorac ve diğ. (2011) nin Hırvatistan ballarının karbonhidrat bileşimi üzerine yaptığı çalışmada bal örneklerinde 19000 mg.kg⁻¹ selobiyoz bulunduğu belirlenmiştir. Bunun yanında Kas̃koniene ve diğ. (2010) nin Litvanya ballarının karbonhidrat kompozisyonu üzerine yaptığı çalışmada örneklerdeki selobiyoz miktarının 1600 mg.kg⁻¹ ile 8100 mg.kg⁻¹ aralığında olduğu rapor edilmiştir.

Saf bal örneklerinde panoz miktarı; en düşük (8) No'lu örnekte (217.00±7.07 mg.kg⁻¹), en yüksek (7) No'lu örnekte (8156.00±56.56 mg.kg⁻¹) tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Fruktoz şurubunda panoz miktarı ise 38.03±2.17 mg.kg⁻¹ düzeyindedir. Fruktoz şurubu bal örneklerine eklendikçe tağşişli örneklerde nispeten panoz derişimi de düşmektedir. Schievano ve diğ. (2017) nin balda karbonhidrat profili üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama 13400 mg.kg⁻¹ panoz bulunduğu belirtilmiştir Ruiz-Matute ve diğ. (2010) ballarda tri ve tetrasakkaritler üzerine yapmış olduğu çalışmada örneklerde 170 ile 8630 mg.kg⁻¹ düzeyinde panoz bulunduğu rapor edilmiştir. Bu araştırmada farklı altı adet İspanya balı üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar bizim sonuçlarımıza yakındır. Leite ve diğ. (2000) farklı botanik kökenli Brezilya balları üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada örneklerdeki panoz miktarı 300 mg.kg⁻¹ ile 800 mg.kg⁻¹ aralığında bulunmuştur. Weston ve diğ. (1999) nin Yeni Zelanda manuka, funda ve kayın ağacı salgı balının oligosakkarit kompozisyonu üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama 15000 ile 66000 mg.kg⁻¹ aralığında panoz bulunduğu bildirilmiştir. Santos ve diğ. (2015) nin Atlantik ormanları tropikal balları üzerine yaptığı araştırmada örneklerde ortalama 100 ile 15000 mg.kg⁻¹ aralığında panoz bulunduğu bildirilmiştir. Pascual-Mate ve diğ. (2018) nin İber Platosu ballarının şeker kompozisyonu üzerine yaptığı çalışmada kestane, yonca, funda, lavanta ve çok çiçekli balların şeker bileşimi belirlenmiş, örneklerde ortalama 1300 ile 2500 mg.kg⁻¹ aralığında panoz bulunduğu rapor edilmiştir.

Saf bal örneklerinde erloz miktarı; en düşük (11) No'lu örnekte (1098.00±60.81 mg.kg⁻¹), en yüksek (3) No'lu örnekte (9734.00±72.12 mg.kg⁻¹) tespit edilmiştir (Şekil 4.8). Fruktoz şurubunda erloz miktarı ise 465.03±6.61 mg.kg⁻¹ düzeyindedir. Fruktoz şurubu bal örneklerine eklendikçe tağşişli örneklerde nispeten erloz derişimi de düşmektedir. Fröschle ve diğ. (2018) Güney Madagaskar balları üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama 6000 mg.kg⁻¹ erloz tespit etmişlerdir. Bu ortalama değerler bizim çalışmamızdaki değerlere yakındır. Başka bir çalışmada Astwood ve diğ. (1998) Yeni Zelanda salgı ballarında erloz oranının 9000 ile 18000 mg.kg⁻¹ aralığında olduğunu rapor etmişlerdir. Consonni ve diğ. (2012) nin araştırmasına göre ise farklı bitkisel orijinli çiçek

ballarında 3387 ile 3635 mg.kg⁻¹ erloz bulunmuştur. Primorac ve diğ. (2011) nin Hırvatistan ballarının karbonhidrat bileşimi üzerine yaptığı çalışmada adaçayı bal örneklerinde ortalama 8000 mg.kg⁻¹ erloz bulunduğu belirlenmiştir. Aynı çalışmada kestane ballarında ortalama 2000 mg.kg⁻¹ erloz bulunduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen değerler bizim sonuçlarımıza göre daha düşüktür. Sanz ve diğ. (2004) yaptıkları çalışmada nektar ballarını ve bal özlerini karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada örneklerde 1500 ile 24800 mg.kg⁻¹ aralığında erloz tespit etmişlerdir. Başka bir çalışmada Devillers ve diğ. (2004), monofloral balların sınıflandırılmasına yönelik bir araştırma yapmışlardır. Bu araştırmada köknar balında ortalama 8000 mg.kg⁻¹, kestane balında 4000 mg.kg⁻¹, lavanta balında 9000 mg.kg⁻¹ erloz bulunduğu bildirilmiştir.

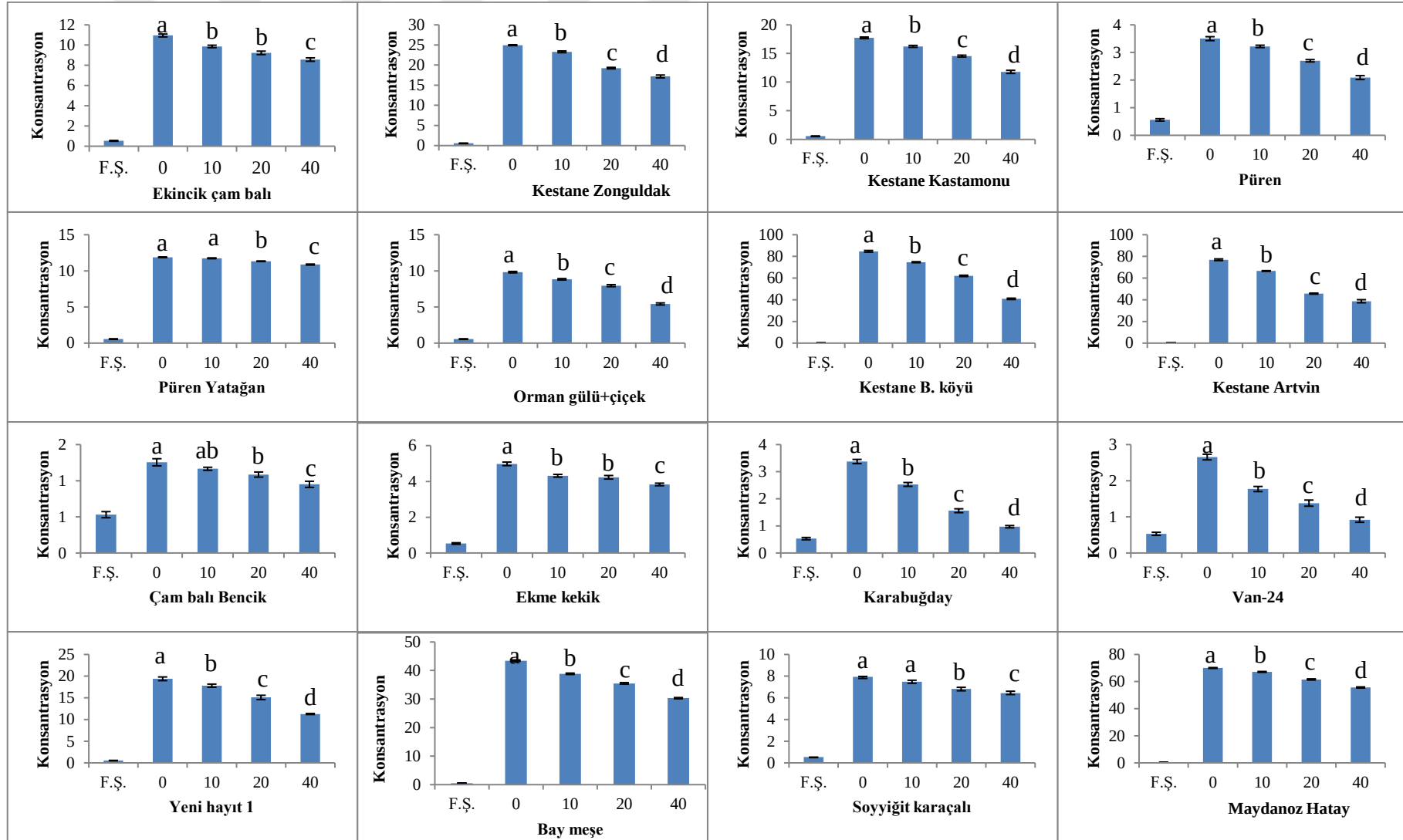
Saf bal örneklerinde nijeroz miktarı; en düşük (11) No'lu örnekte (5647.00±277.18 mg.kg⁻¹), en yüksek (5) No'lu örnekte (25431.00±219.20 mg.kg⁻¹) tespit edilmiştir (Şekil 4.9). Fruktoz şurubunda nijeroz miktarı ise 765.03±28.22 mg.kg⁻¹ düzeyindedir. Fruktoz şurubu bal örneklerine eklendikçe tağşişli örneklerde nispeten nijeroz derişimi de düşmektedir. Schievano ve diğ. (2017) nin balda karbonhidrat profili üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama 6540 mg.kg⁻¹ nijeroz bulunduğu belirtilmiştir. Başka bir çalışmada Santos ve diğ. (2015) nin Atlantik ormanları tropikal balları üzerine yaptığı araştırmada örneklerde ortalama 1700 ile 29000 mg.kg⁻¹ aralığında nijeroz bulunduğu bildirilmiştir. Consonni ve diğ. (2012) nin araştırmasına göre ise farklı bitkisel orijinli çiçek ballarında 4611 ile 5315 mg.kg⁻¹ nijeroz bulunmuştur. Weston ve diğ. (1999) nin Yeni Zelanda manuka, funda ve kayın ağacı salğı balının oligosakkarit kompozisyonu üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama 71000 ile 87000 mg.kg⁻¹ aralığında nijeroz bulunduğu bildirilmiştir. Leite ve diğ. (2000) farklı botanik kökenli Brezilya balları üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada örneklerdeki nijeroz miktarı 11000 mg.kg⁻¹ ile 28100 mg.kg⁻¹ aralığında bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen değerler bizim sonuçlarımıza yakındır. Ayrıca Ruoff ve diğ. (2006) yapmış olduğı araştırmada kullanılan bal örneklerinde ortalama 11300 mg.kg⁻¹ düzeyinde nijeroz bulunduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan Ruoff ve diğ. (2007) yapmış olduğı başka bir araştırmada ise kullanılan bal örneklerinde ortalama 21000 mg.kg⁻¹, maksimum 53000 mg.kg⁻¹ düzeyinde nijeroz bulunduğu belirtilmiştir.

Saf bal örneklerinde kojibiyoz miktarı; en düşük (11) No'lu örnekte (21365.00±233.18 mg.kg⁻¹), en yüksek (1) No'lu örnekte 76325.00±347.18 mg.kg⁻¹ tespit edilmiştir (Şekil 4.10). Fruktoz şurubunda kojibiyoz miktarı ise 1098.03±52.72 mg.kg⁻¹ düzeyindedir. Fruktoz şurubu bal örneklerine eklendikçe tağşişli örneklerde kojibiyoz

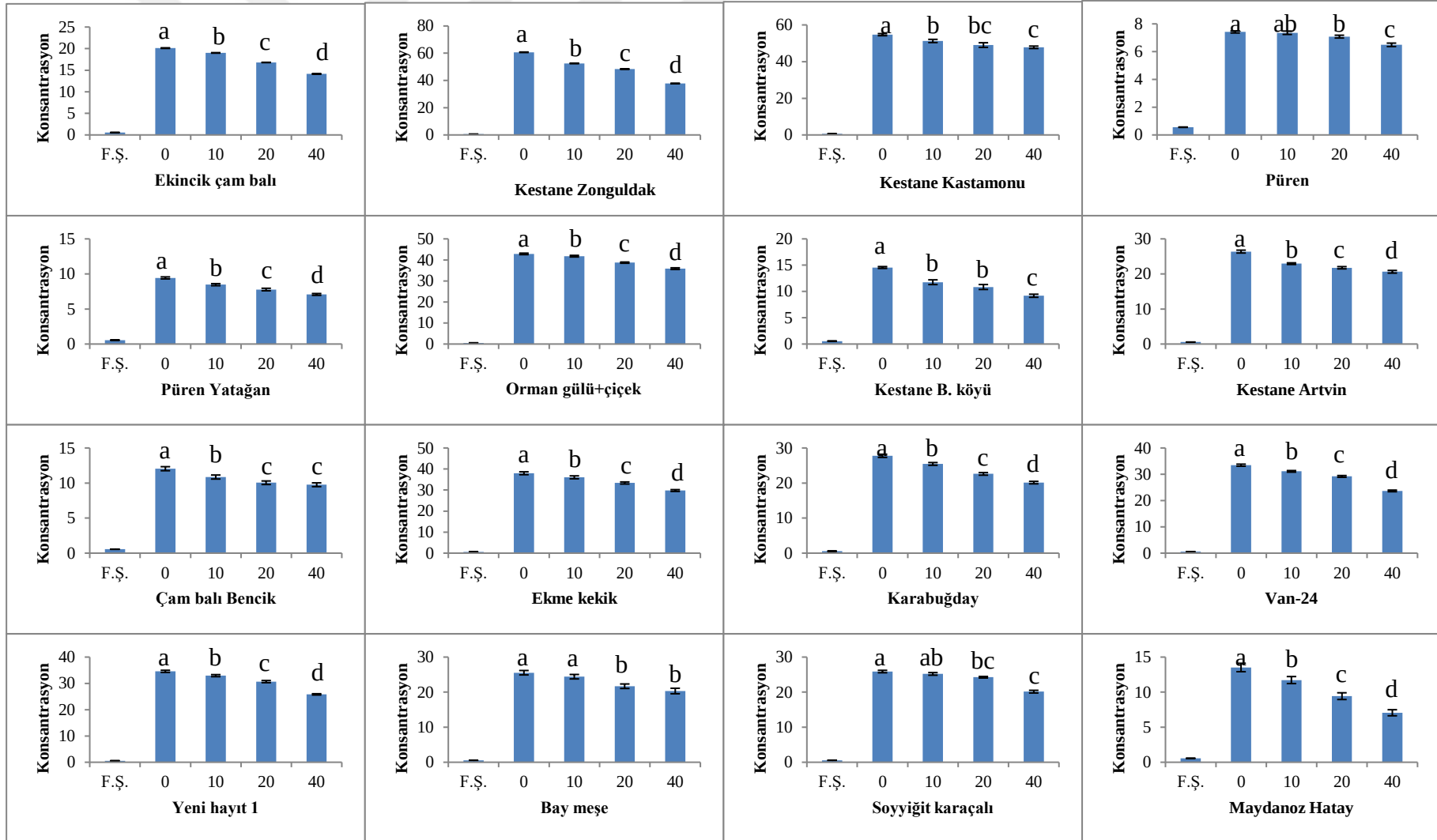
derişimi de nispeten düşmektedir. Mateo ve diğ. (1997) nin İspanya balları üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama 15500 ile 38000 mg.kg⁻¹ kojibiyoz bulunduğu bildirilmiştir. Ayrıca Ruoff ve diğ. (2006) yapmış olduğu araştırmada kullanılan bal örneklerinde ortalama 10000 mg.kg⁻¹ düzeyinde kojibiyoz bulunduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan Ruoff ve diğ. (2007) yapmış olduğu başka bir araştırmada ise kullanılan bal örneklerinde ortalama 10000 mg.kg⁻¹ düzeyinde, maksimum 19000 mg.kg⁻¹ düzeyinde nijeroz bulunduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen kojibiyoz sonuçları bizim ortalama değerlerimize göre düşüktür. Weston ve diğ. (1999) nin Yeni Zelanda manuka, funda ve kayın ağacı salğı balının oligosakkarit kompozisyonu üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama 37000 ile 154000 mg.kg⁻¹ aralığında kojibiyoz bulunduğu bildirilmiştir. Schievano ve diğ. (2017) nin balda karbonhidrat profili üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama 2870 mg.kg⁻¹ kojibiyoz bulunduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar bizim değerlerimize kıyasla daha düşük düzeydedir.

Saf bal örneklerinde rafinoz miktarı; en düşük (11) No'lu örnekte (8125.00±414.36 mg.kg⁻¹), en yüksek (2) No'lu örnekte (31254.00±676.70 mg.kg⁻¹) tespit edilmiştir (Şekil 4.11). Fruktöz şurubunda rafinoz miktarı ise 485.01±16.06 mg.kg⁻¹ düzeyindedir. Fruktöz şurubu bal örneklerine eklendikçe tağşışli örneklerde nispeten rafinoz derişimi de düşmektedir. Devillers ve diğ. (2004)'nin, monofloral balların sınıflandırılmasına yönelik yaptıkları bir araştırmada köknar balında ortalama 15650 mg.kg⁻¹, kestane balında 2180 mg.kg⁻¹ rafinoz bulunduğunu bildirmişlerdir. Schievano ve diğ. (2017) nin balda karbonhidrat profili üzerine yaptıkları çalışmada örneklerde ortalama 16690 mg.kg⁻¹ kojibiyoz bulunduğu belirtilmiştir. Pascual-Mate ve diğ. (2018) nin İber Platosu ballarının şeker kompozisyonu üzerine yaptığı çalışmada kestane, yonca, funda, lavanta ve çok çiçekli balların şeker bileşimi belirlenmiş, örneklerde ortalama 100 ile 500 mg.kg⁻¹ aralığında rafinoz bulunduğu rapor edilmiştir. Senyuva ve diğ. (2009) nin Türk ballarının profili üzerine yaptığı çalışmada anzer balında ortalama 5000 ormangülü balında 18000, kestane balında ise 30000 mg.kg⁻¹ düzeyinde rafinoz bulunduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada kullanılan örneklerde ormangülü balında bizim örneklerimize göre yüksek, kestane balında aynı seviyede rafinoz belirlenmiştir. Ouchemoukh ve diğ. (2010) nin Cezayir ballarında şeker profili üzerine yaptığı çalışmada örneklerde rafinoz düzeyi çok düşük çıkmıştır. Ortalama rafinoz miktarı 2200 mg.kg⁻¹ düzeyinde bulunmuştur. Bal örneklerinde rafinoz en fazla 3500 mg.kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Kamboj ve diğ. (2020) tarafından dört farklı Hindistan balı üzerine yapılan başka bir çalışmada ise rafinoz oranının 600 ile 1200 mg.kg⁻¹ arasında olduğu belirtilmiştir. Bu sonuçlar bizim sonuçlarımıza

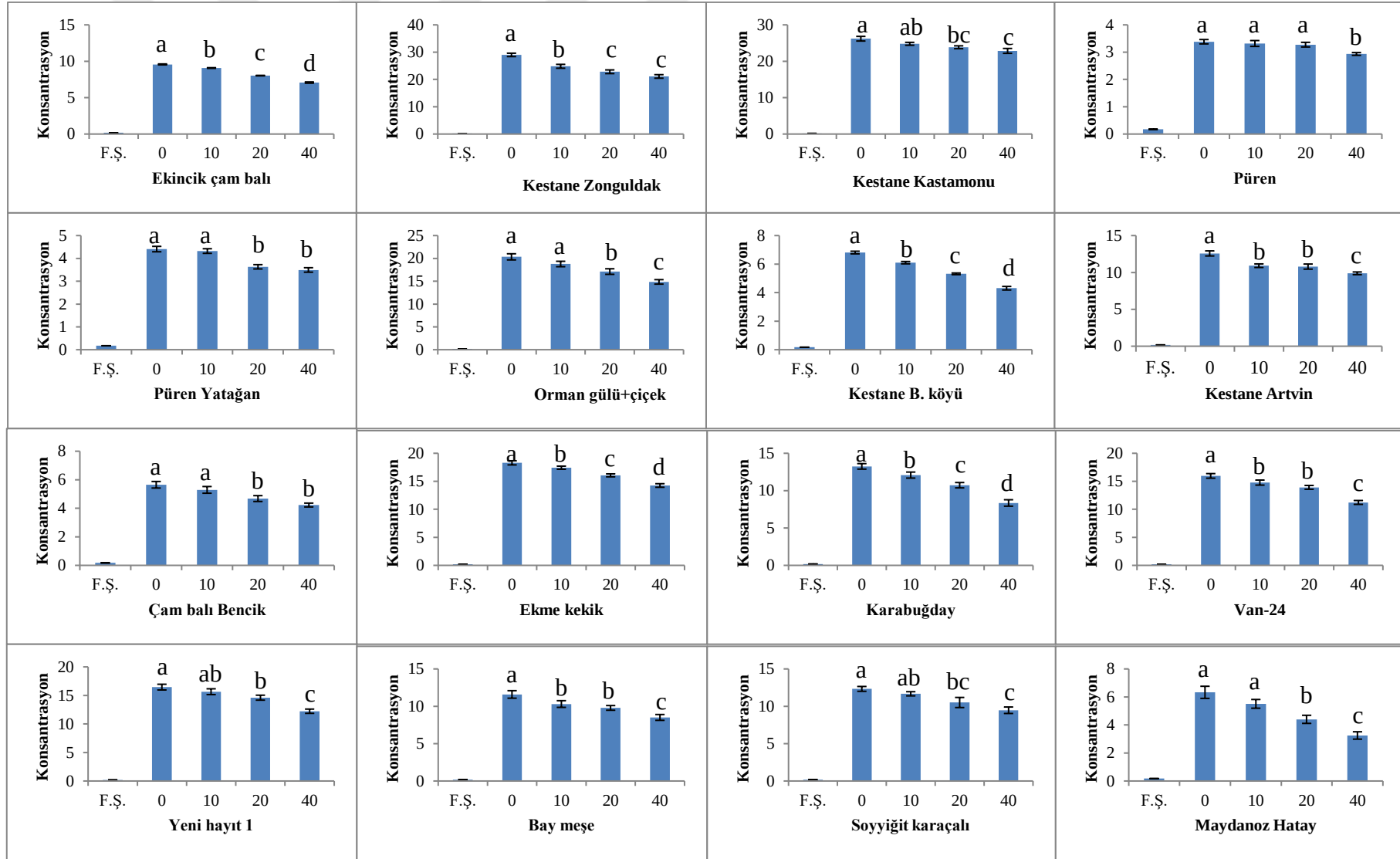
kıyasla çok düşüktür. De La Fuente ve diğ. (2011) nin İspanya balları üzerine yaptığı çalışmada ise rafinoz oranının örneklerde ortalama 200 ile 800 mg.kg⁻¹ arasında olduğu bildirilmiştir. Horvath ve Molnar-Per (1997) in kolza balında yaptığı araştırmada ise örneklerde 2800 mg.kg⁻¹ seviyesinde rafinoz bulunmuştur. Leite ve diğ. (2000) farklı botanik kökenli Brezilya balları üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada örneklerdeki rafinoz miktarı 300 mg.kg⁻¹ ile 800 mg.kg⁻¹ aralığında bulunmuştur. Ayrıca Leite ve diğ. (2000) nin yapmış olduğu çalışmaya göre çiçek balındaki rafinozun kökeni net değildir; rafinozun nektar bileşeni olabileceği veya bal özü kontaminasyonuna ile de bileşime girebileceği düşünülmektedir. Primorac ve diğ. (2011) nin Hırvatistan ballarının karbonhidrat bileşimi üzerine yaptığı çalışmada bal örneklerinde 2000 mg.kg⁻¹ rafinoz bulunduğu belirlenmiştir. Ruoff ve diğ. (2007) yapmış olduğu başka bir araştırmada ise kullanılan bal örneklerinde ortalama 200 mg.kg⁻¹ düzeyinde, maksimum 2200 mg.kg⁻¹ düzeyinde rafinoz bulunduğu belirtilmiştir. Santos ve diğ. (2015) nin Atlantik ormanları tropikal balları üzerine yaptığı araştırmada örneklerde ortalama 300 ile 400 mg.kg⁻¹ düzeyinde rafinoz bulunduğu bildirilmiştir.



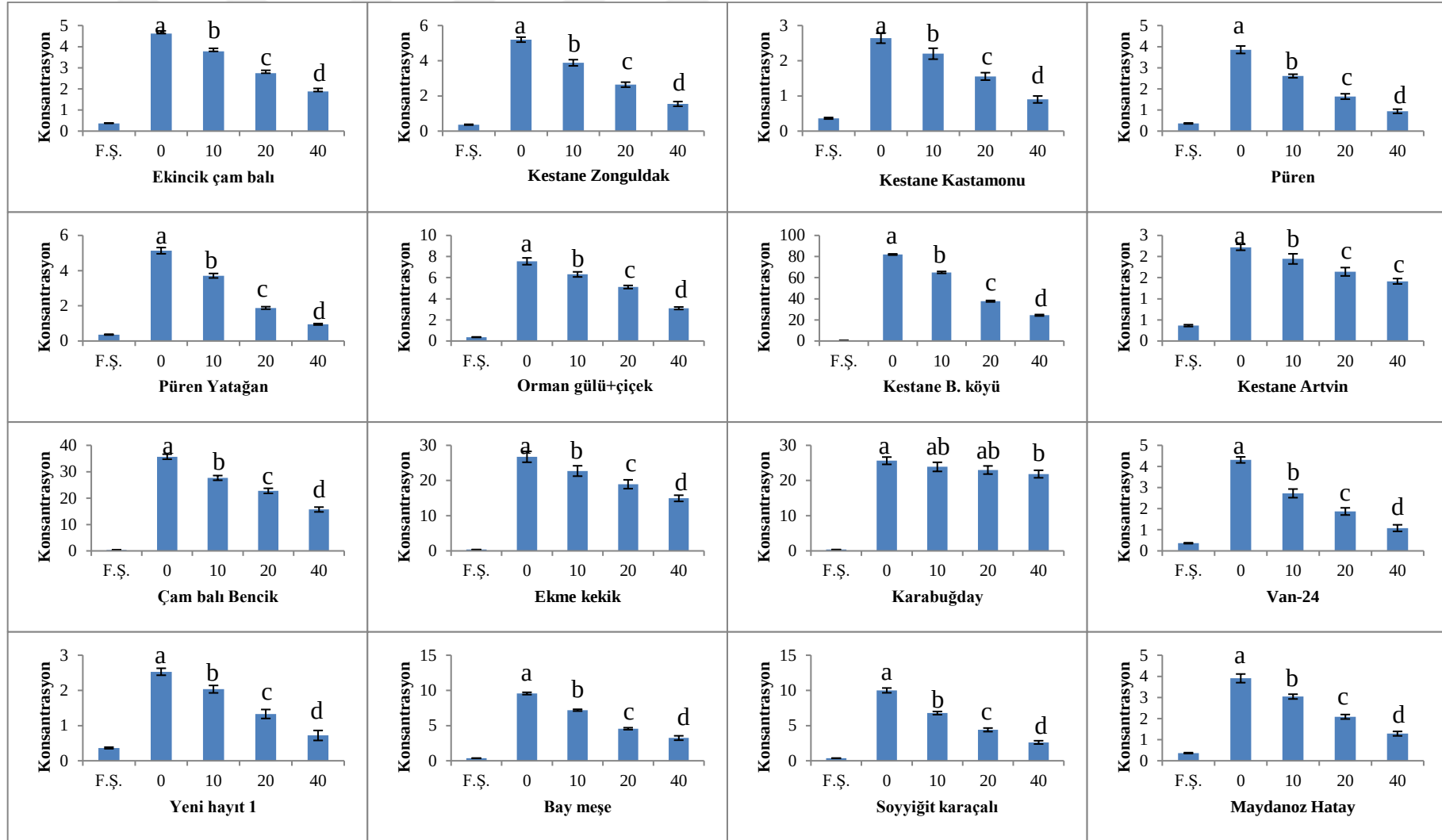
Şekil 4.4 Fruktoz şurubu, saf bal örnekleri ve tağışlı bal örneklerindeki trehaloz konsantrasyonları ($\times 10^2 \text{ mg.kg}^{-1}$).



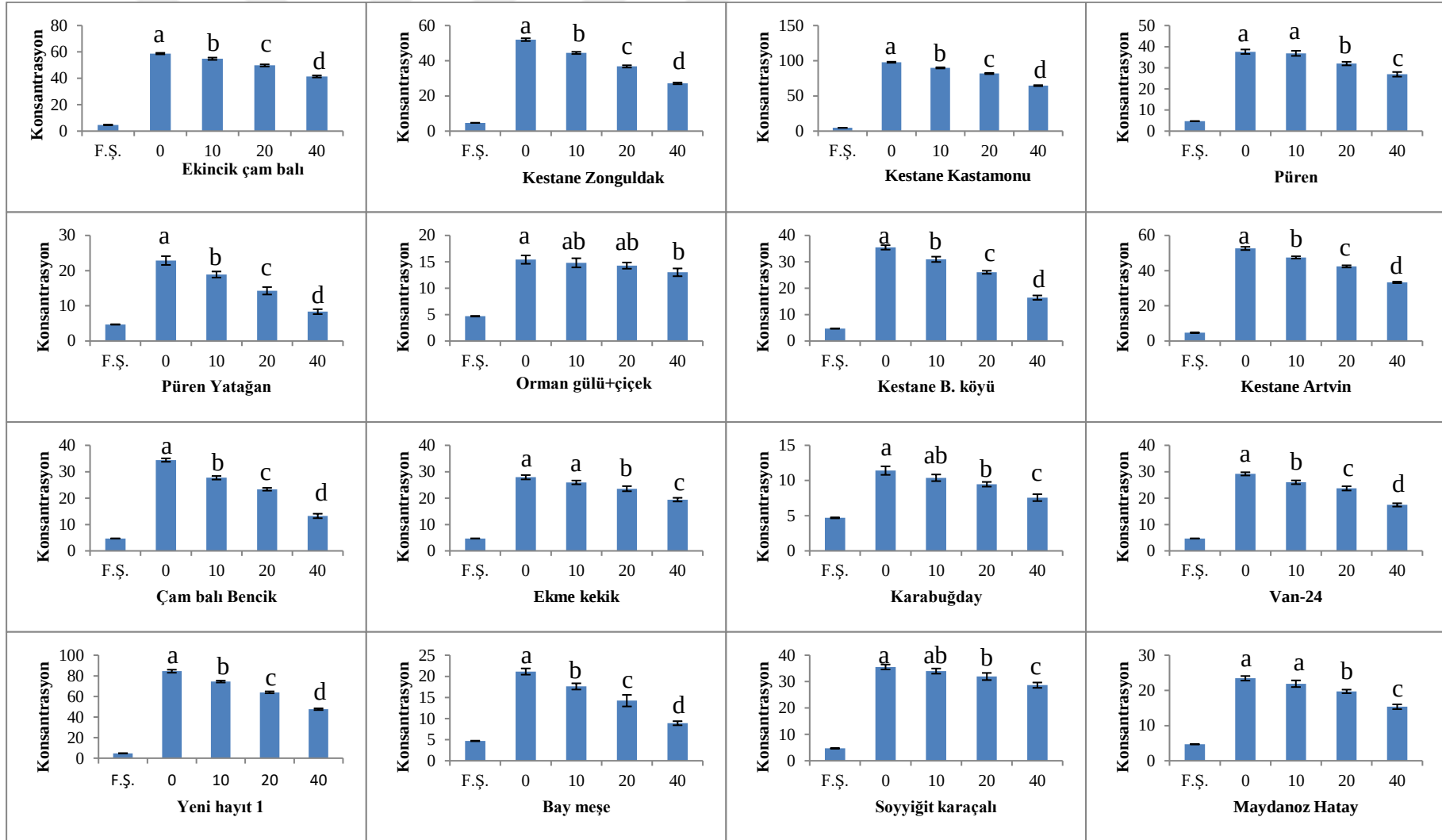
Şekil 4.5 Fruktoz şurubu, saf bal örnekleri ve tağışlı bal örneklerindeki turanoz konsantrasyonları ($\times 10^3 \text{ mg.kg}^{-1}$)



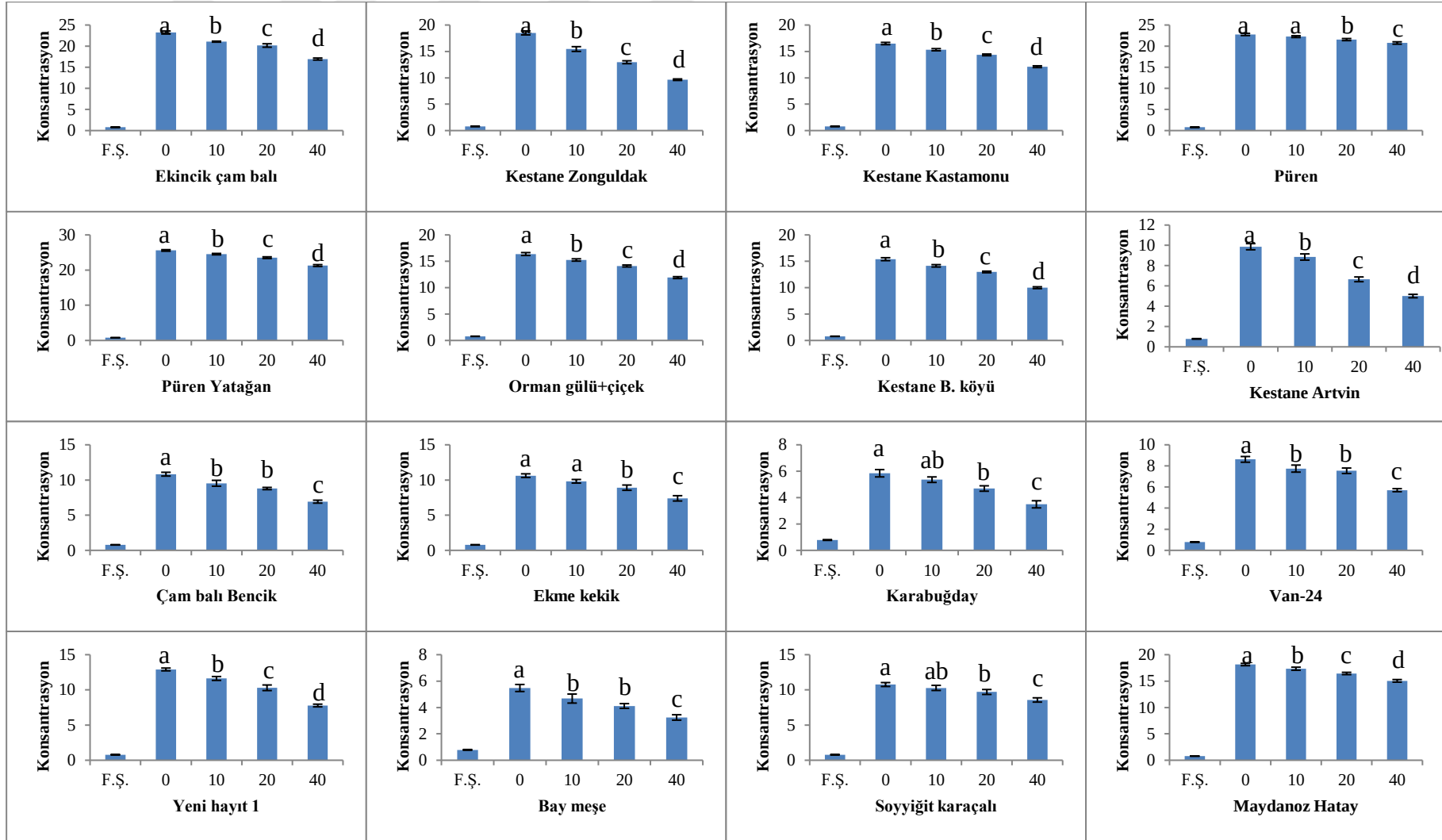
Şekil 4.6 Fruktoz şurubu, saf bal örnekleri ve tağışlı bal örneklerindeki selobiyoz konsantrasyonları ($\times 10^3 \text{ mg.kg}^{-1}$).



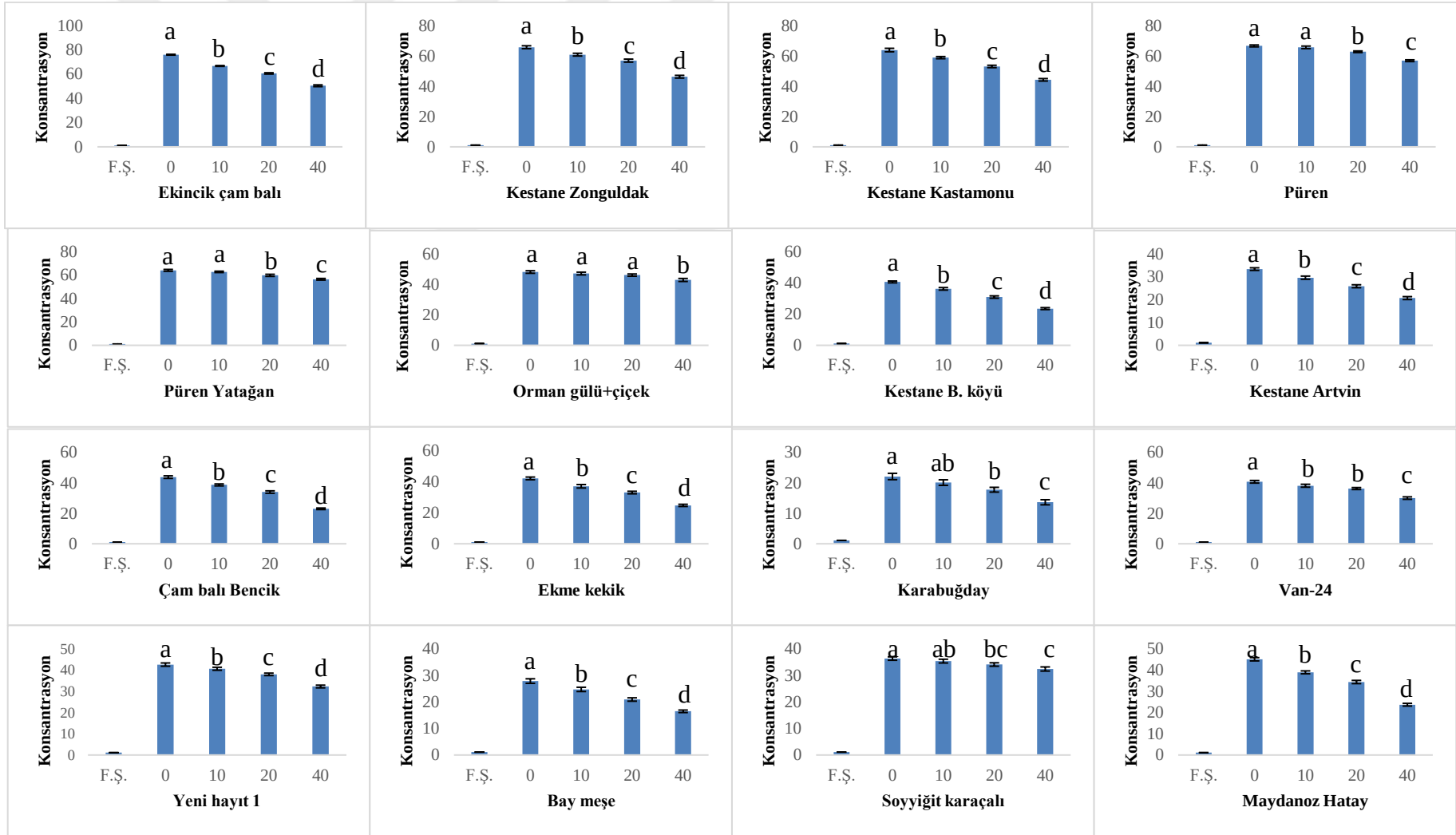
Şekil 4.7 Fruktöz şurubu, saf bal örnekleri ve tağışlı bal örneklerindeki panoz konsantrasyonları ($\times 10^2 \text{ mg.kg}^{-1}$).



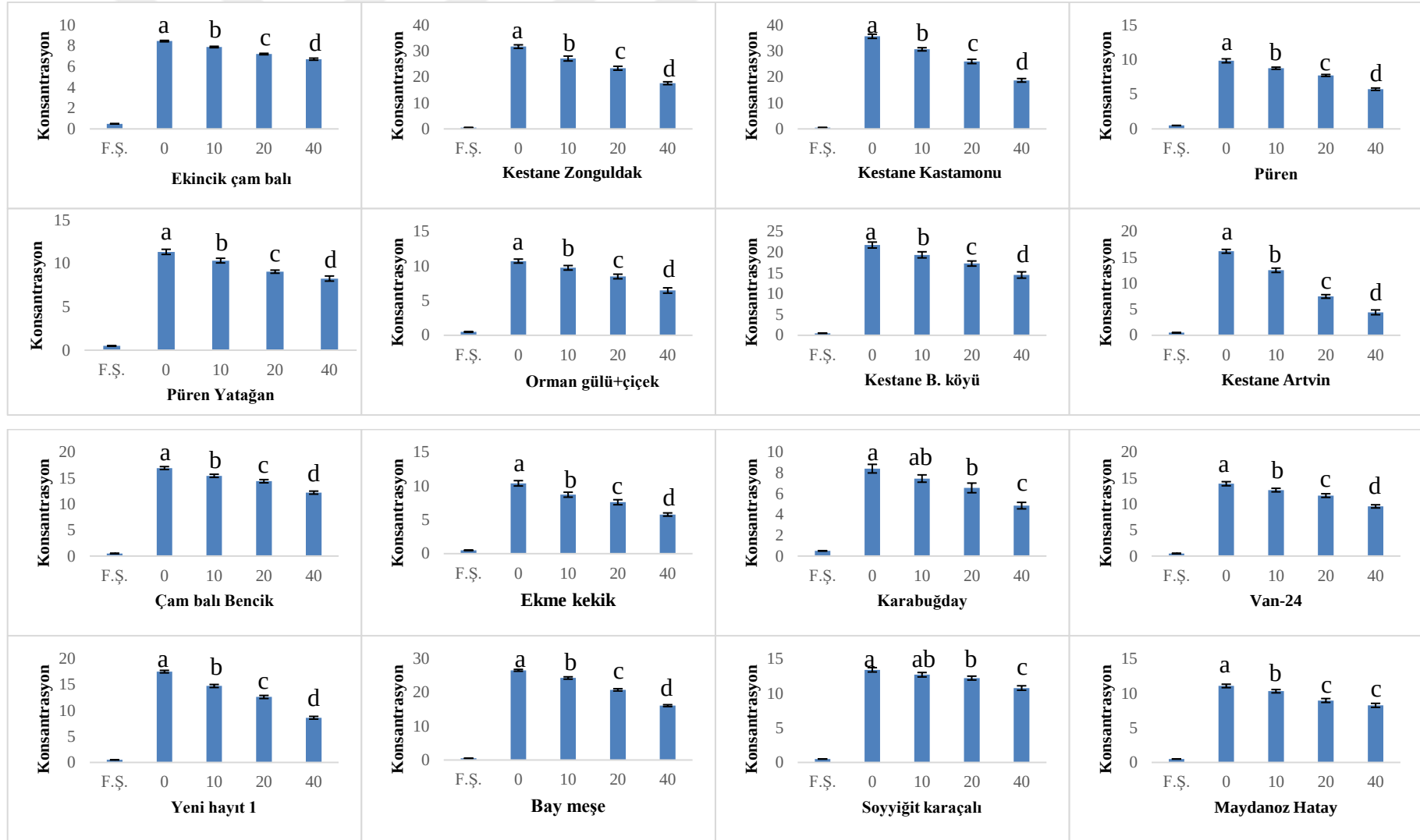
Şekil 4.8 Fruktoz şurubu, saf bal örnekleri ve tağşişli bal örneklerindeki erloz konsantrasyonları ($\times 10^2$ mg.kg⁻¹).



Şekil 4.9 Fruktoz şurubu, bal örnekleri taşıdığı örneklerdeki nijeraz konsantrasyonları ($\times 10^3$ mg.kg⁻¹).



Şekil 4.10 Fruktoz şurubu, bal örnekleri ve tağşişli örneklerdeki kojibiyoz konsantrasyonları ($\times 10^3$ mg.kg⁻¹).



Şekil 4.11 Fruktöz şurubu, saf bal örnekleri ve tağışlı bal örneklerindeki rafinoz konsantrasyonları ($\times 10^3 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Saf bal örneklerinde maltoz miktarı; en düşük (2) No'lu örnekte (4592.00 ± 526.79 mg.kg⁻¹), en yüksek (11) No'lu örnekte (38234.00 ± 840.04 mg.kg⁻¹) tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Fruktoz şurubunda maltoz miktarı ise 27829.01 ± 629.32 mg.kg⁻¹ düzeyindedir. Fruktoz şurubu bal örneklerine eklendikçe maltoz derişiminde iki farklı durum görölmektedir. Saf (11) örneğinde maltoz miktarı fruktoz şurubundan fazla olduğundan, örneklerde fruktoz şurubu oranı arttıkça maltoz miktarı düşmektedir (Grafiklerde mavi renkte gösterilmiştir). Diğer saf örneklerde ise maltoz daha düşük olduğundan fruktoz şurubu eklendikçe maltoz miktarı artmıştır (Grafiklerde kırmızı renkte gösterilmiştir). Gürbüz ve diğ. (2020) Güneydoğu Anadolu ballarında yapmış olduğu çalışmada örneklerde ortalama 28800 mg.kg⁻¹ düzeyinde maltoz bulunmuştur. Xagoraris ve diğ. (2020) nin Yunan ballarında yapmış olduğu çalışmada ise tüm örneklerde 23700 ile 25000 mg.kg⁻¹ seviyesinde maltoz bulunduğu bildirilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar bizim örneklerimizdeki maltoz değerlerine göre yüksektir. Ghramh ve diğ. (2020) tarafından Suudi balları üzerine yapılan diğer bir çalışmada ise balların maltoz miktarının 3700 ile 29700 mg.kg⁻¹ aralığında olduğu bildirilmiştir. Pauliuc ve diğ. (2020) nin Romanya balları üzerine yaptığı çalışmada ise ballarda ortalama 17900 mg.kg⁻¹ maltoz bulunduğu bildirilmiştir. Scripcă ve diğ. (2019) nin otlak balları ve farklı çiçek kökenli ballar üzerine yapmış olduğu araştırmada kolza balında 2900 , salğı balında 2700 , ıhlamur balında 2000 , akasya balında 500 , otlak balında ise 1800 mg.kg⁻¹ maltoz bulunduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ise bizim örneklerimizdeki maltoz değerlerine göre düşüktür. Baldaki maltoz seviyeleri, balın botanik ve coğrafi kökeni hakkında yararlı bilgiler sağlayabilir (Cotte ve diğ. 2004).

Saf bal örneklerinde maltotrioz miktarı; en düşük (16) No'lu örnekte (45.00 ± 7.07 mg.kg⁻¹), en yüksek (2) No'lu örnekte (3452.00 ± 83.43 mg.kg⁻¹) tespit edilmiştir (Şekil 4.13). Fruktoz şurubunda maltotrioz miktarı ise 881.01 ± 5.67 mg.kg⁻¹ düzeyindedir. Fruktoz şurubu bal örneklerine eklendikçe maltotrioz derişiminde iki farklı durum görölmektedir. Saf ballardan (1), (2), (5), (7), (11), (14) örneklerinde maltotrioz miktarı fruktoz şurubundan fazla olduğundan, örneklerde fruktoz şurubu oranı artıkça maltotrioz miktarı düşmektedir. Diğer saf örneklerde ise maltotrioz daha düşük olduğundan fruktoz şurubu eklendike maltotrioz miktarı artmıştır. Santos ve diğ. (2015) nin Atlantik ormanları tropikal balları üzerine yaptığı araştırmada örneklerde ortalama 300 ile 2000 mg.kg⁻¹ aralığında maltotrioz bulunduğu bildirilmiştir. Zhou ve diğ. (2014) nin baldaki maltooligosakkaritler üzerine yaptığı çalışmada örneklerde 15 ile 2000 mg.kg⁻¹ düzeyinde maltotrioz bulunduğu belirtilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar bizim

değerlerimize yakındır. Diğer taraftan Leite ve diğ. (2000) farklı botanik kökenli Brezilya balları üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada örneklerdeki maltotrioz miktarı 2400 mg.kg^{-1} ile 10300 mg.kg^{-1} aralığında bulunmuştur. Yine Ruoff ve diğ. (2007) yapmış olduğu başka bir araştırmada ise kullanılan bal örneklerinde maksimum 19000 mg.kg^{-1} düzeyinde maltotrioz bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca Fröschle ve diğ. (2018) Güney Madagaskar balları üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama 4000 mg.kg^{-1} maltotrioz tespit etmişlerdir. Başka bir çalışmada Wetwitayaklung ve diğ. (2018) Tayland ballarıyla ilgili bir araştırma yapmışlardır. Bu araştırmada örneklerde ortalama 9100 mg.kg^{-1} maltotrioz bulunduğu belirtilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar bu tez çalışmasında elde edilen değerlerden daha yüksektir.

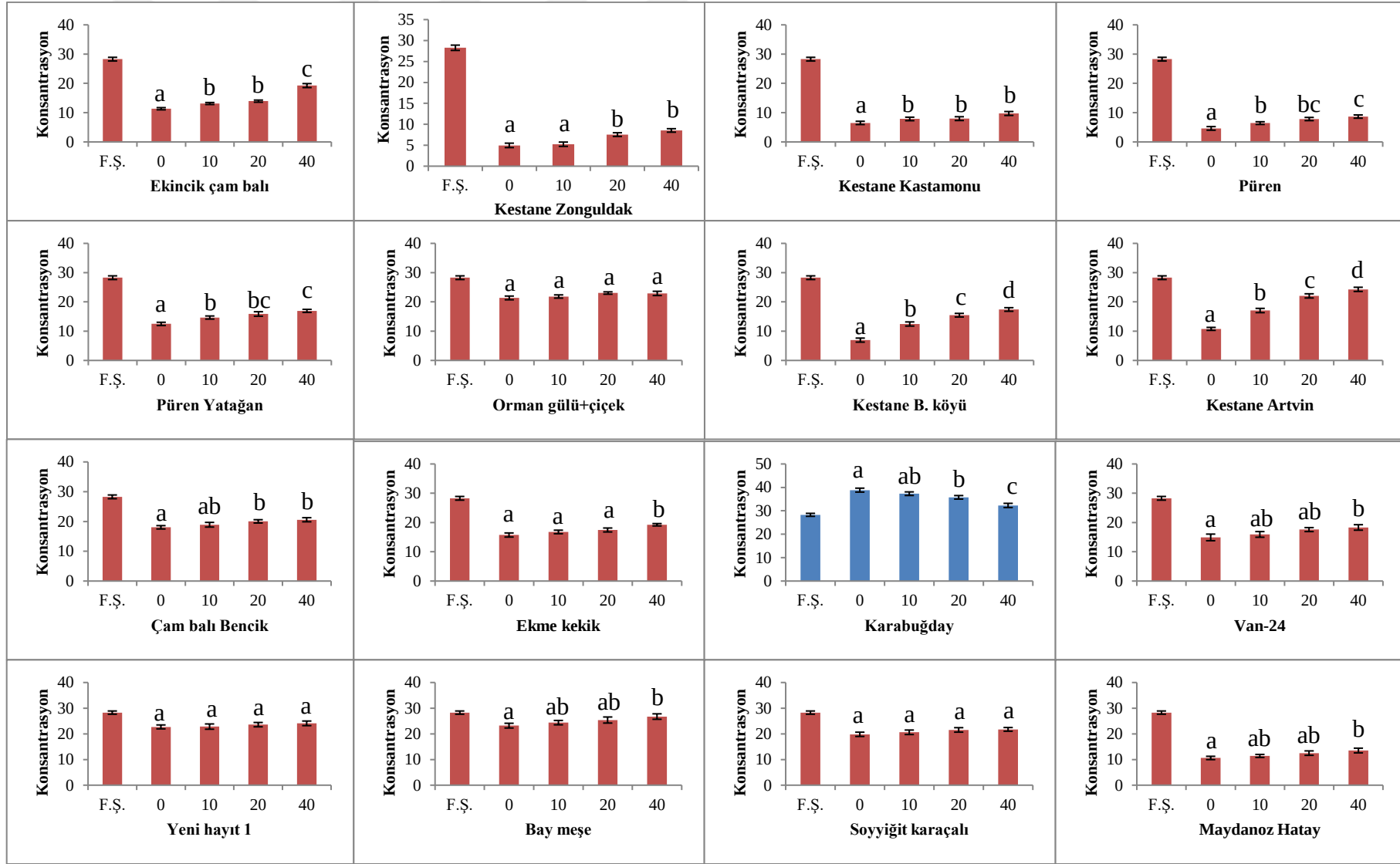
Saf bal örneklerinde izomaltoz miktarı; en düşük (11) No'lu örnekte ($4652.00 \pm 135.05 \text{ mg.kg}^{-1}$), en yüksek (5) No'lu örnekte ($85412.00 \pm 734.68 \text{ mg.kg}^{-1}$) tespit edilmiştir (Şekil 4.14). Fruktöz şurubunda izomaltoz miktarı ise $14325.04 \pm 96.16 \text{ mg.kg}^{-1}$ düzeyindedir. Fruktöz şurubu bal örneklerine eklendikçe izomaltoz derişiminde iki farklı durum görülmektedir. Saf ballardan (1), (2), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (12), (13), (14), (15), (16) örneklerinde izomaltoz miktarı fruktoz şurubundan fazla olduğundan, örneklerde fruktoz şurubu oranı artıkça izomaltoz miktarı düşmektedir. Diğer saf örneklerde ise izomaltoz daha düşük olduğundan fruktoz şurubu eklendike izomaltoz miktarı artmıştır. Belay ve diğ. (2016) nin Etiyopya balları üzerine yaptığı çalışmada balların izomaltoz miktarının 100 mg.kg^{-1} ile 15200 mg.kg^{-1} aralığında olduğu rapor edilmiştir. Bunun yanında Kas'koniene ve diğ. (2010) nin Litvanya ballarınının karbonhidrat kompozisyonu üzerine yaptığı çalışmada örneklerdeki izomaltoz miktarının 1500 mg.kg^{-1} ile 13000 mg.kg^{-1} aralığında olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar bizim değerlerimizden daha düşüktür. Ouchemoukh ve diğ. (2010) nin Cezayir ballarında şeker profili üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama izomaltoz miktarı 7900 mg.kg^{-1} düzeyinde bulunmuştur. Diğer taraftan Gašić ve diğ. (2014) nin Sırbistan balları üzerine yaptığı araştırmada örneklerdeki izomaltoz miktarının 10000 mg.kg^{-1} ile 36600 mg.kg^{-1} aralığında olduğu bildirilmiştir. Başka bir çalışmada Jiang ve diğ. (2020) nin karabuğday balları üzerine yaptığı araştırmada örneklerdeki izomaltoz miktarının 4100 mg.kg^{-1} ile 14000 mg.kg^{-1} aralığında olduğu bildirilmiştir. Ayrıca Taha ve diğ. (2020) nin farklı arı türlerine ait ballarda yaptığı çalışmada, örneklerde ortalama 10400 mg.kg^{-1} seviyesinde izomaltoz belirlenmiştir. Ayrıca bal örneklerinde maltoz/izomaltoz oranı önemli bir kriter olarak karşımıza çıkmaktadır. Bal örneklerimizin maltoz/izomaltoz oranı 1.29 ile 5.98

aralığında ortalama 3.63 ± 2.34 olarak bulunmuştur. Manzanares ve diğ. (2011) nin bal özü ve çiçek ballarında yaptığı çalışmada örneklerde maltoz/izomaltoz oranı 2.88-13.88 aralığında ortalama 7.04 ± 2.41 olarak hesaplanmıştır. Kas'koniene ve diğ. (2010) nin Litvanya ballarının karbonhidrat kompozisyonu üzerine yaptığı çalışmada ise maltoz/izomaltoz oranı çiçek ballarında 0.47-7.36 aralığında bulunmuştur.

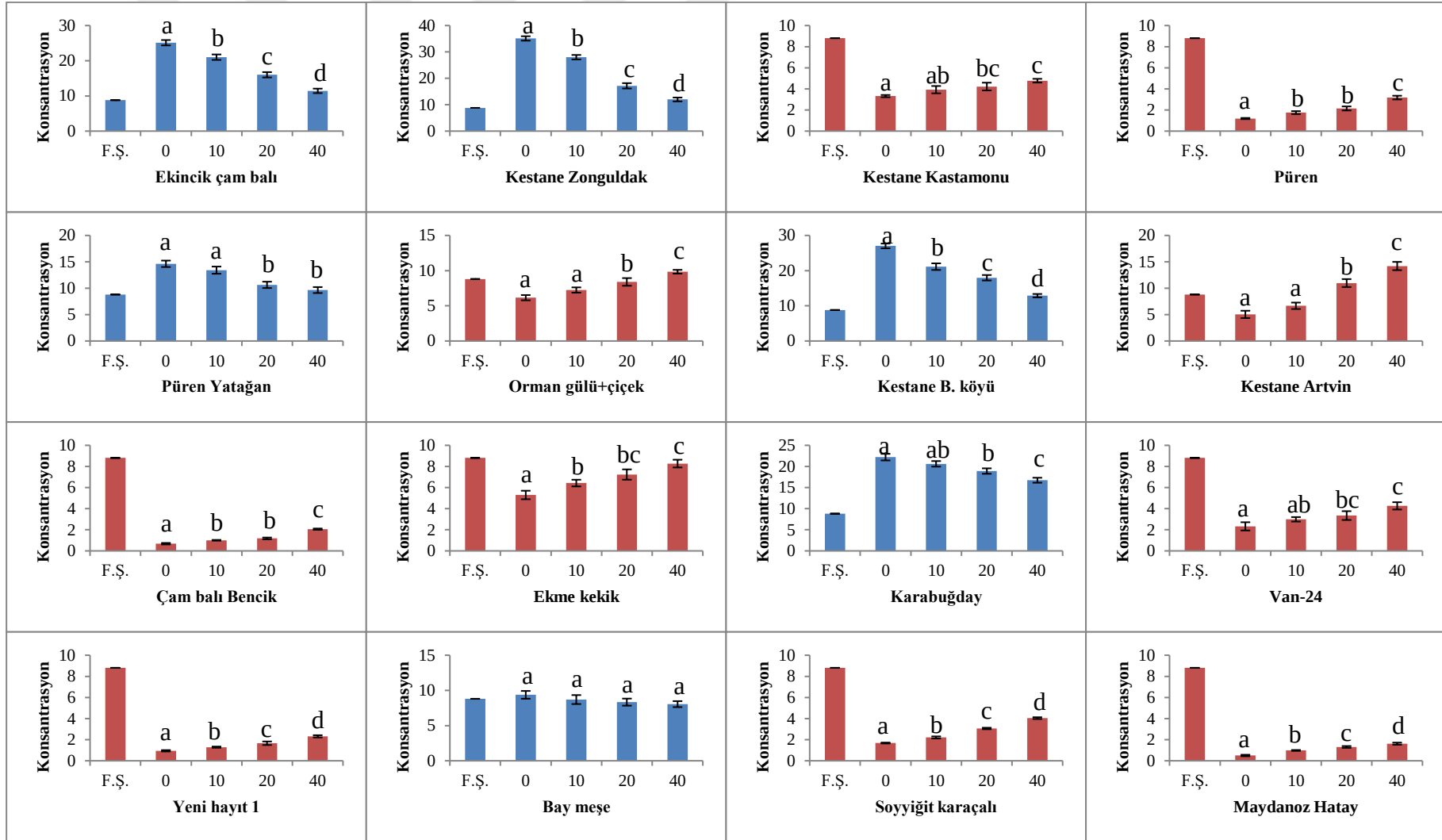
Saf bal örneklerinde izomaltotrioz miktarı; en düşük (11) No'lu örnekte (265.00 ± 16.26 mg.kg⁻¹), en yüksek (7) No'lu örnekte (8626.00 ± 81.31 mg.kg⁻¹) tespit edilmiştir (Şekil 4.15). Fruktoz şurubunda izomaltotrioz miktarı ise 165.04 ± 13.09 mg.kg⁻¹ düzeyindedir. Tüm saf bal örneklerinde izomaltotrioz miktarı fruktoz şurubundan fazla olduğundan, örneklerde fruktoz şurubu oranı artıkça izomaltotrioz miktarı düşmektedir. Jiang ve diğ. (2020) nin karabuğday balları üzerine yaptığı araştırmada örneklerdeki izomaltotrioz miktarının 1000 mg.kg⁻¹ düzeyinde olduğu bildirilmiştir. Bu sonuç bizim karabuğday balı örneğimize göre yüksektir. Gašić ve diğ. (2014) nin Sırbistan balları üzerine yaptığı araştırmada örneklerdeki izomaltotrioz miktarının 500 mg.kg⁻¹ ile 9900 mg.kg⁻¹ aralığında olduğu bildirilmiştir. Wetwitayaklung ve diğ. (2018) Tayland ballarıyla ilgili bir araştırma yapmışlardır. Yapılan araştırmada örneklerde ortalama 6900 mg.kg⁻¹ maltotrioz bulunduğu belirtilmiştir. Schievano ve diğ. (2017) nin balda karbonhidrat profili üzerine yaptığı çalışmada örneklerde ortalama 6520 mg.kg⁻¹ izomaltrioz bulunduğu belirtilmiştir. Bu araştırmalarda elde edilen sonuçlar bizim örneklerimize göre yüksektir. Diğer taraftan Pascual-Mate ve diğ. (2018) nin İber Platosu ballarının şeker kompozisyonu üzerine yaptığı çalışmada kestane, yonca, funda, lavanta ve çok çiçekli balların şeker bileşimi belirlenmiş, örneklerde ortalama 100 ile 400 mg.kg⁻¹ aralığında izomaltotrioz bulunduğu rapor edilmiştir. Ruiz-Matute ve diğ. (2010) ballarda tri ve tetrasakkaritler üzerine yapmış olduğu çalışmada örneklerde maksimum 5343 mg.kg⁻¹ düzeyinde izomaltotioz bulunduğu rapor edilmiştir.

Saf bal örneklerinde maltotetroz miktarı; en düşük (10) ve ile (15) No'lu örneklerde (2145.00 ± 84.85 mg.kg⁻¹), en yüksek (4) No'lu örnekte (11135.00 ± 161.22 mg.kg⁻¹) tespit edilmiştir (Şekil 4.16). Fruktoz şurubunda maltotetroz miktarı ise 11245.98 ± 172.12 mg.kg⁻¹ düzeyindedir. Tüm saf bal örneklerinde maltotetroz miktarı fruktoz şurubundan az olduğundan, örneklerde fruktoz şurubu oranı artıkça maltotetroz miktarı artmaktadır. Nayik ve diğ. (2019) nın Hindistan Keşmir bölgesine ait unifloral ballarda yaptıkları çalışmada safran balında 7500 mg.kg⁻¹, elma balında 6300, kiraz balında 8600 mg.kg⁻¹ düzeyinde maltotetroz bulunduğu bildirilmiştir. Consonni ve diğ. (2012) nin araştırmasına göre ise farklı bitkisel orijinli çiçek ballarında 5356 mg.kg⁻¹ maltotetroz bulunmuştur. Bu

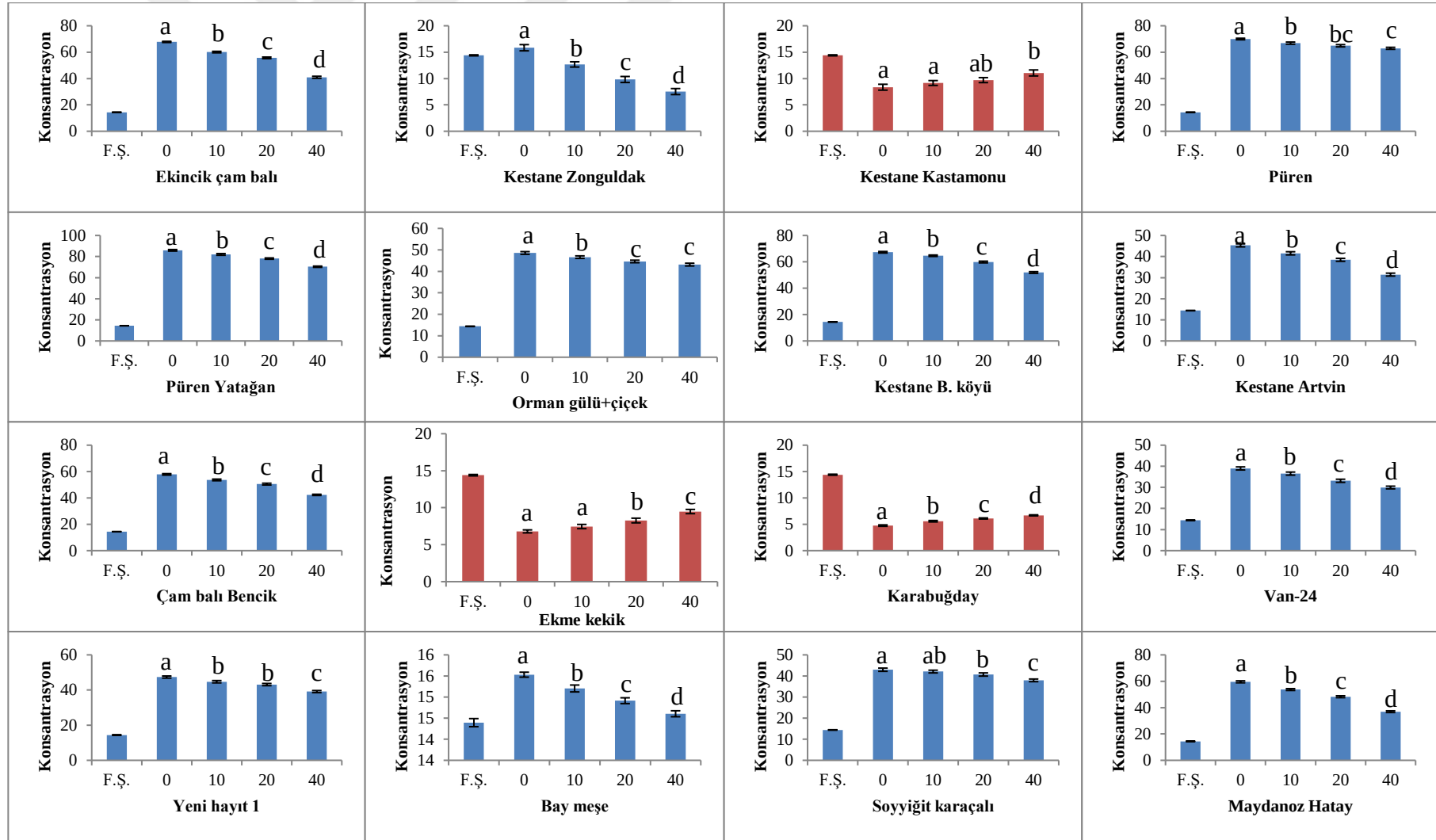
Çalışmalarda elde edilen sonuçlar bizim sonuçlarımıza benzerdir. Diğ er taraftan Zhou ve diğ . (2014) nin baldaki maltooligosakkaritler üzerine yapt ı çalışmada örneklerde 13000 mg.kg⁻¹ düzeyinde maltotetroz bulunduğ u belirtilmiştir. Bu araştırmada elde edilen sonuçlar bizim örneklerimize göre yüksektir. Başka biri çalışmada Pascual-Mate ve diğ . (2018) nin İber Platosu ballarının şeker kompozisyonu üzerine yapt ı araştırmada kestane, yonca, funda, lavanta ve çok iekli balların şeker bileşimi belirlenmiş, örneklerde ortalama 100 ile 300 mg.kg⁻¹ aralığında maltotetroz bulunduğ u rapor edilmiştir. Bu araştırmada elde edilen sonuçlar bizim örneklerimize göre düşüktür. Morales ve diğ . (2008) tarafından yapılan çalışmada %5, 10, 20 HFCS katkılı ballarda oligosakkaritler HPAEC metodu ile analiz edilmiş ve %20 HFCS ile karıştırılmış balın oligosakkarit profillerinde önemli değışiklikler görülmüş ve hatta %5 oranında HFCS ilavesi bile tespit edilebilmiştir. Yapılan çalışmada maltoz, maltotrioz, maltotetraoz, maltopentaoz, maltoheksaoz ve maltoheptaoz dahil olmak üzere maltooligosakkaritlerde büyük artış tespit edilmiştir. Cordella ve diğ . (2005)'nin yapt ı başka bir çalışmada ise glikoz-fruktoz-maltoz şurubunun ballara %10 düzeyinde eklenmesiyle maltoz konsantrasyonunda artış olduğ u belirtilmiştir.



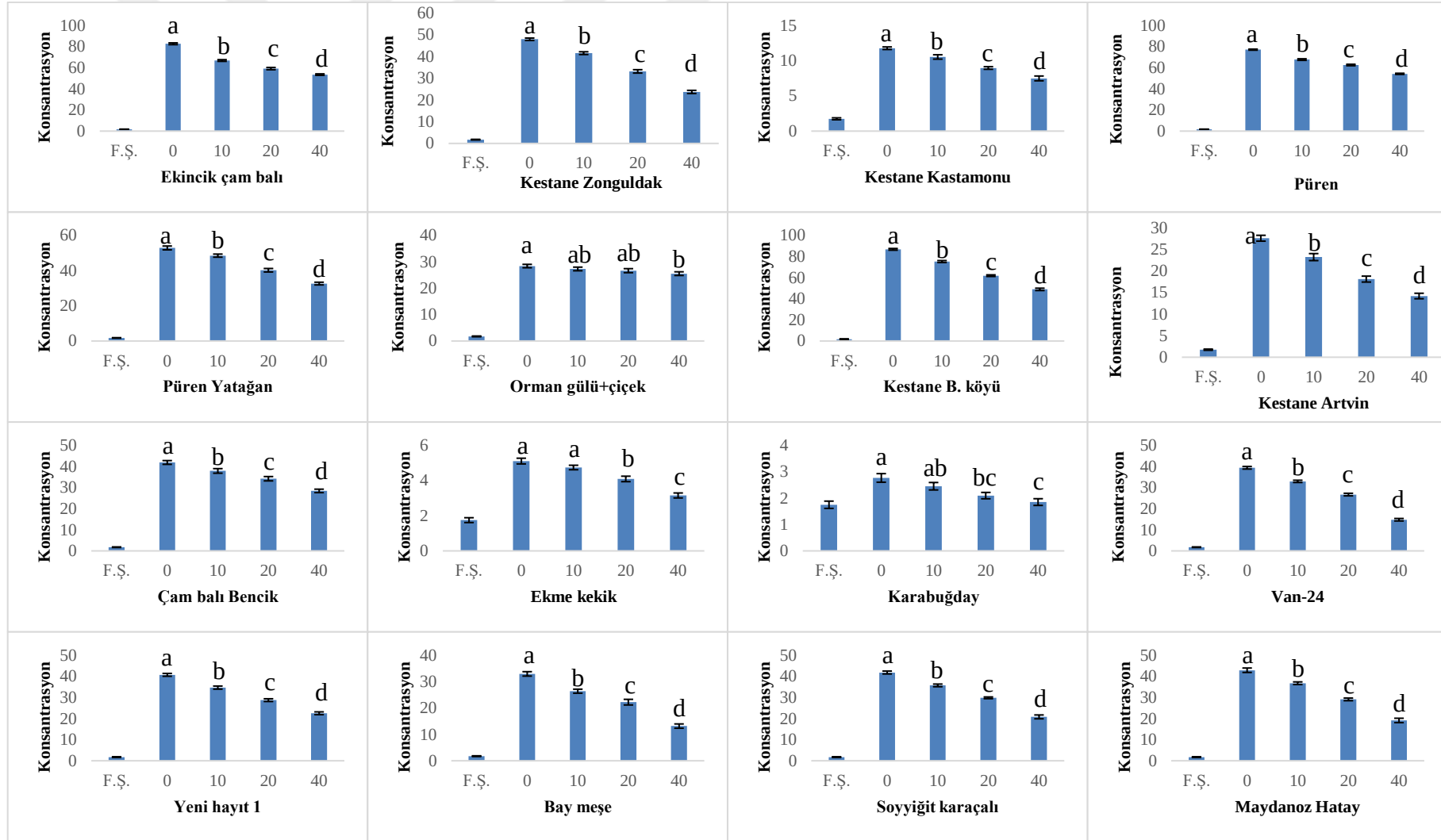
Şekil 4.12 Fruktöz şurubu, bal örnekleri ve tağışlı örneklerdeki maltoz konsantrasyonları ($\times 10^3 \text{ mg.kg}^{-1}$).



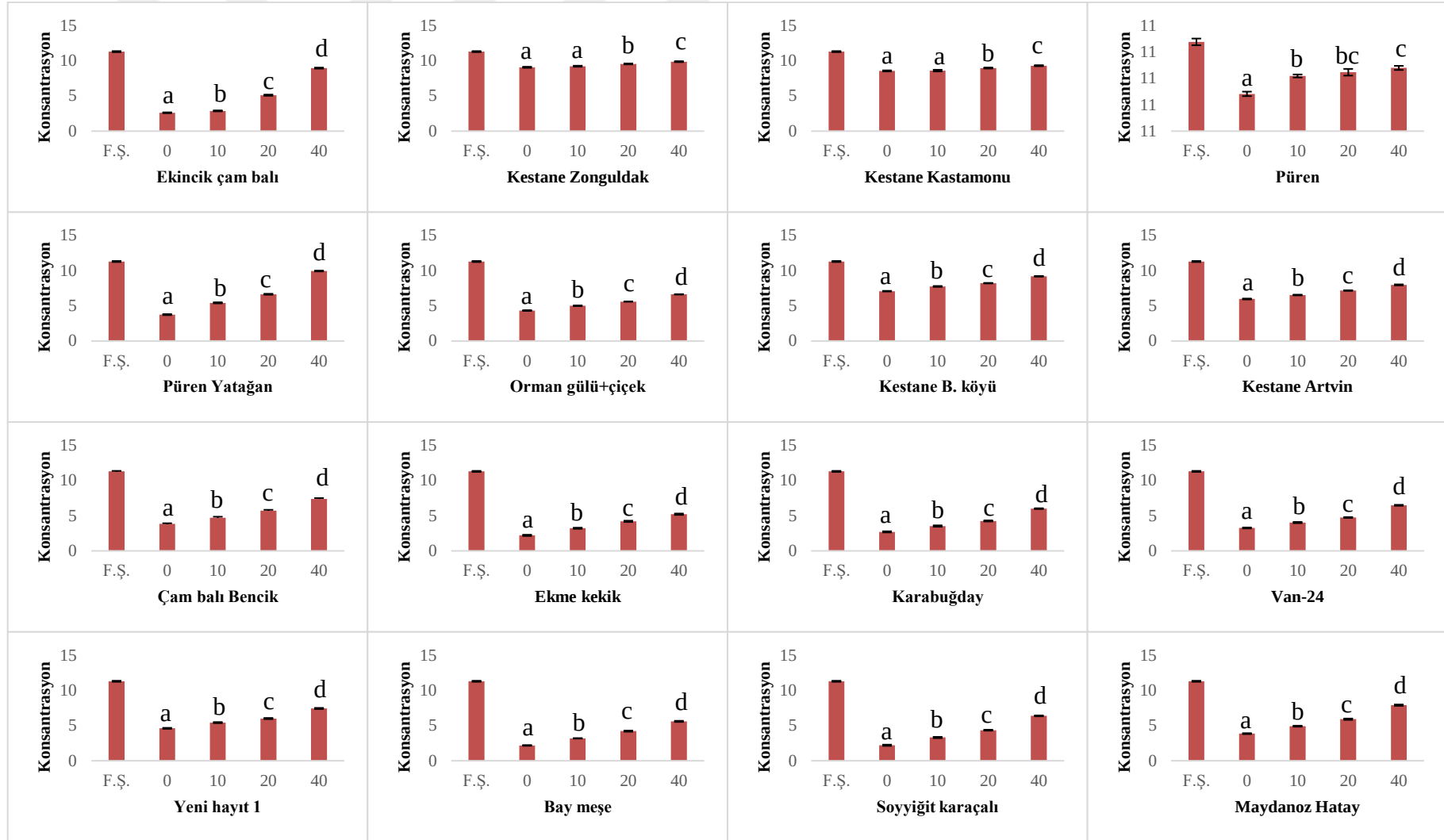
Şekil 4.13 Fruktöz şurubu, bal örnekleri ve tağışlı örneklerdeki maltotrioz konsantrasyonları ($\times 10^2 \text{ mg.kg}^{-1}$).



Şekil 4.14 Fruktöz şurubu, bal örnekleri ve taşıdığı örneklerdeki izomaltoz konsantrasyonları ($\times 10^3 \text{ mg.kg}^{-1}$).



Şekil 4.15 Fruktoz şurubu, bal örnekleri ve tağşişli örneklerdeki izomaltotrioz konsantrasyonları ($\times 10^2 \text{ mg.kg}^{-1}$).



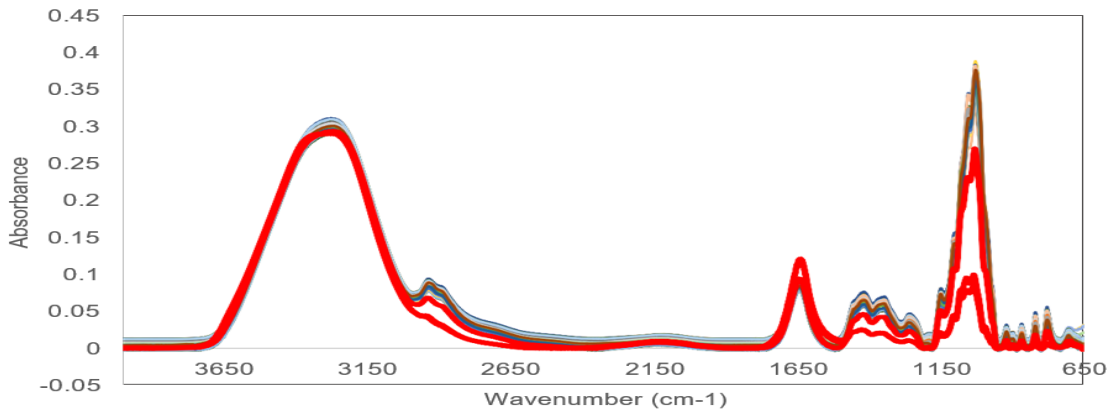
Şekil 4.16 Fruktöz şurubu, bal örnekleri ve tağşişli örneklerdeki maltotetroz konsantrasyonları ($\times 10^3 \text{ mg.kg}^{-1}$).

4.7 Balda $\delta^{13}\text{C}$ Değeri ve % C4 Şeker Oranı

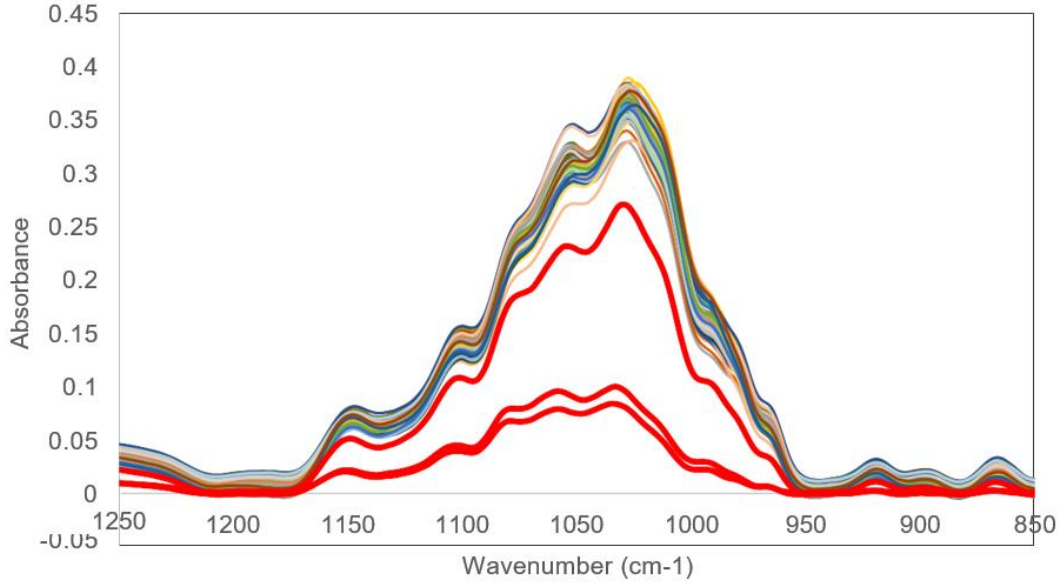
Bal örneklerinde $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ değeri ortalama -26.455, fruktoz şurubunda -25.631, % 10 fruktoz şurubu eklenmiş bal örneğinde -26.372, % 20 fruktoz şurubu eklenmiş bal örneğinde -26.290, % 40 fruktoz şurubu eklenmiş bal örneğinde -26.130 olarak bulunmuştur. Bal tebliğine göre $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ değeri çiçek ballarında -23 ve daha negatif olmalıdır. Tüm örneklerimizde $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ değerlerinin -23 ten daha negatif olduğu, yapılan hesaplamalar sonucunda da örneklerde % C4 şeker oranının ortalama % 1.854 – 2.032 aralığında olduğu görülmüştür. Bal tebliğine göre % C4 şeker oranının %7 den az olması gerekmektedir. Elde edilen sonuçlar bu yasal kriterlere uygundur. C4 bitkilerden üretilen şeker şurupları C3 bitkilerden üretilen şuruplara göre farklı karbon izotop ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) oranına sahiptir. Bu değer C4 şuruplar için – 10 iken, C3 bitkisi olan buğdayda bala yakındır. Bu nedenle C3 bitkisi olan buğday nişastasından kökenli fruktoz şurubu ile yapılan tağşişler karbon izotop analizi ile tespit edilememektedir.

4.8 İnfrared Spektroskopisi Analizleri

İnfrared spektroskopisi sonuçlarına sonrasında kemometrik analizler uygulanmış ancak örneklerin tamamı kemometri analizlerinde kullanılmamıştır. Materyal ve metot kısmında belirtilen 16 saf bal örneği, %10, 20, 40 tağşişli örnekler ve YFBS ile toplamda 65 örnek analiz edilmiştir. Şekil 4.17 de görüldüğü gibi, üç örneğin FTIR spektrumları beklenmedik şekilde diğerlerinden farklı çıkmıştır ve bu durum parmak izi bölgesinin büyütülmüş görüntüsünün olduğu Şekil 4.18 de daha net görülmektedir. Bu üç örneğin spektrumları, tüm örneklerin ön değerlendirmesinin ardından model setinden çıkarılmıştır. Kalan 62 örnek arasından 47'si kalibrasyon seti için seçilmiş ve kalan 15 örnek bağımsız doğrulama seti için ayrılmıştır. Bu çalışma üzerinden tüm örneklerin modellenenebildiği görülmüştür.



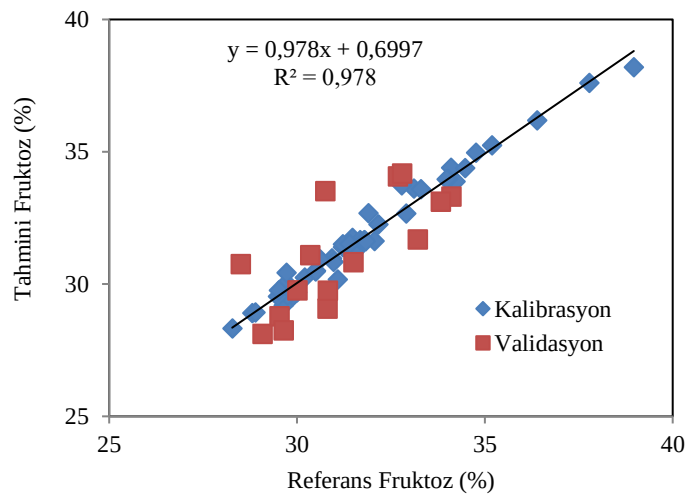
Şekil 4.17 Tüm bal örnekleri ve fruktoz şurubuna ait FTIR spektrumu.



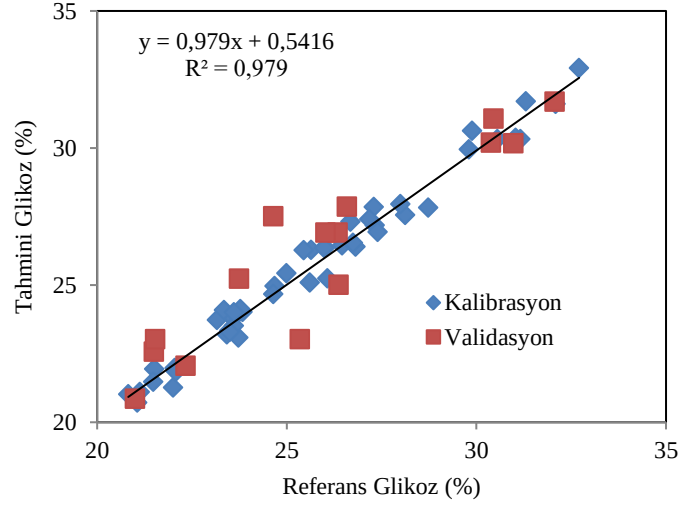
Şekil 4.18 Tüm bal örnekleri ve fruktoz şurubuna ait FTIR spektrumlarının 1250-850 cm⁻¹ arasındaki görüntüsü.

4.9 Kemometrik Analiz Sonuçları

Şekil 4.19 de fruktoza ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R² değeri 0.978 olarak belirlenmiştir. Fruktoz için 13 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 28 ila 39 fruktoz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.35 ve 1.43 bulunmuştur (% w/w).

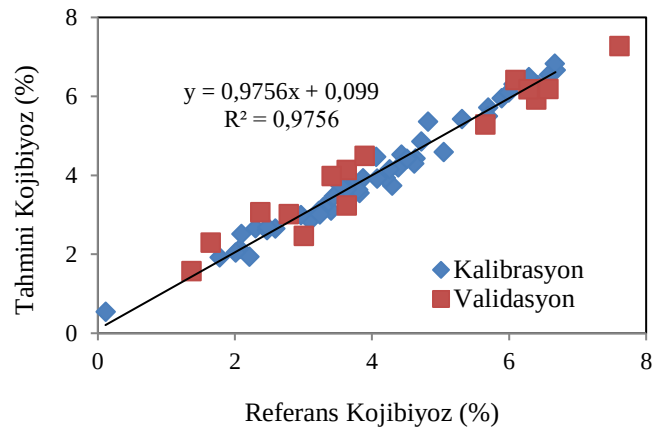


Şekil 4.19 PLS metoduyla belirlenen 13 temel değişkenli referans ve tahmini fruktoz grafiği (% w/w).



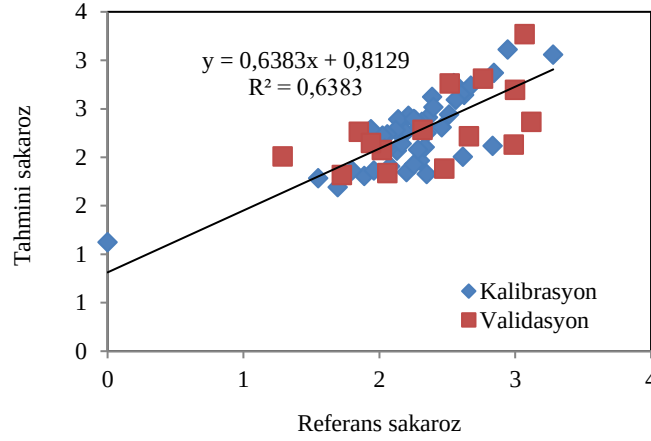
Şekil 4.20 PLS metoduyla belirlenen 12 temel değişkenli referans ve tahmini glikoz grafiği (% w/w).

Yine şekil 4.20’da glikoza ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.979 olarak belirlenmiştir. Glikoz için 12 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 21 ila 33 glikoz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.47 ve 1.34 olarak belirlenmiştir (% w/w). Ayrıca şekil 4.21’de ise kojibiyozu ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.9756 olarak belirlenmiştir. Kojibiyoz için 11 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.11 ila 6.67 kojibiyoz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.238 ve 0.472 olarak belirlenmiştir (% w/w).

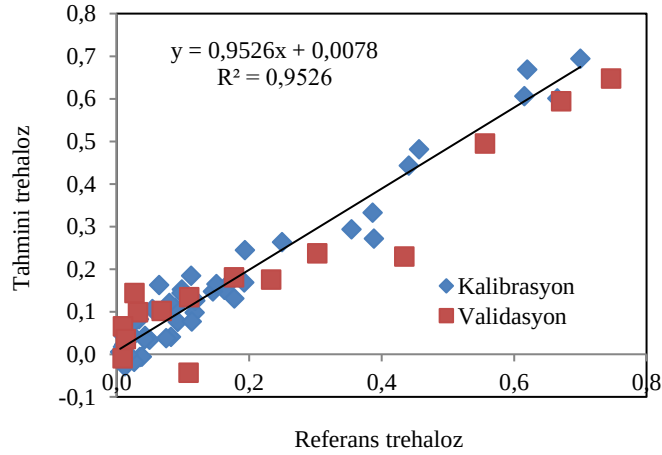


Şekil 4.21 PLS metoduyla belirlenen 11 temel değişkenli referans ve tahmini kojibiyoz grafiği (% w/w).

Benzer olarak şekil 4.22 'de ise sakkaroz a ait PLS grafiği görölmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.638 olarak belirlenmiştir. Sakkaroz için 5 temel değışkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0 ila 3,28 sakkaroz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değeri sırasıyla 0.282 ve 0.451 olarak tespit edilmiştir (% w/w).



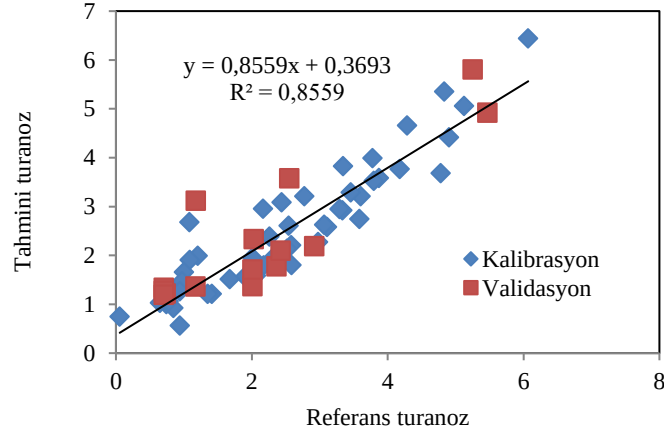
Şekil 4.22 PLS metoduyla belirlenen 5 temel değışkenli referans ve tahmini sakkaroz grafiği (% w/w).



Şekil 4.23 PLS metoduyla belirlenen 11 temel değışkenli referans ve tahmini trehaloz grafiği (% w/w).

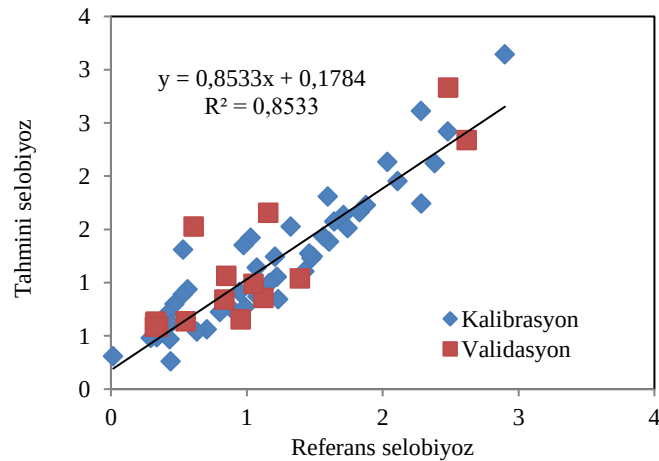
Ayrıca şekil 4.23'de ise trehaloz a ait PLS grafiği görölmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.9526 olarak belirlenmiştir. Trehaloz için 11 temel değışkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.05 ila 0.70 trehaloz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değeri sırasıyla 0.042 ve 0.091 olarak belirlenmiştir (% w/w). Yine şekil 4.24 'te ise turanoza a ait PLS grafiği görölmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.8559 olarak

belirlenmiştir. turanoz için 7 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.056 ila 6.07 turanoz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.54 ve 0.769 olarak tespit edilmiştir (% w/w).

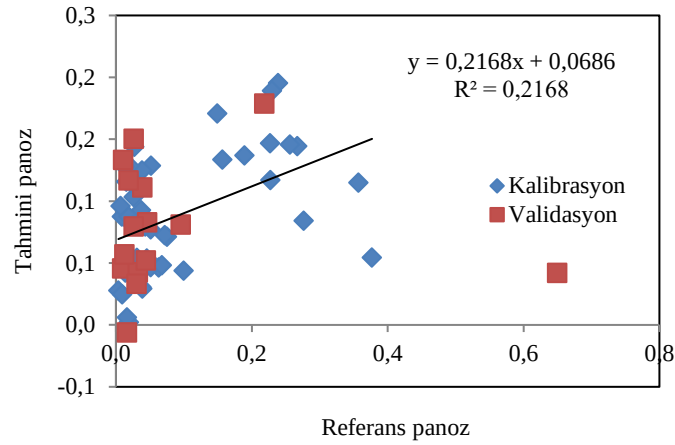


Şekil 4.24 PLS metoduyla belirlenen 7 temel değişkenli referans ve tahmini turanoz grafiği (% w/w).

Benzer olarak şekil 4.25 'te ise selobiyoz a ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.8533 olarak belirlenmiştir. Selobiyoz için 7 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.017 ila 2.90 selobiyoz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.262 ve 0.372 olarak tespit edilmiştir (% w/w).

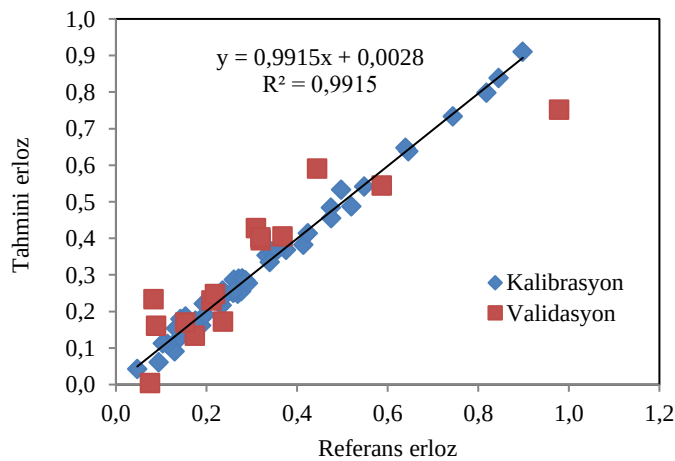


Şekil 4.25 PLS metoduyla belirlenen 7 temel değişkenli referans ve tahmini selobiyoz grafiği (% w/w).



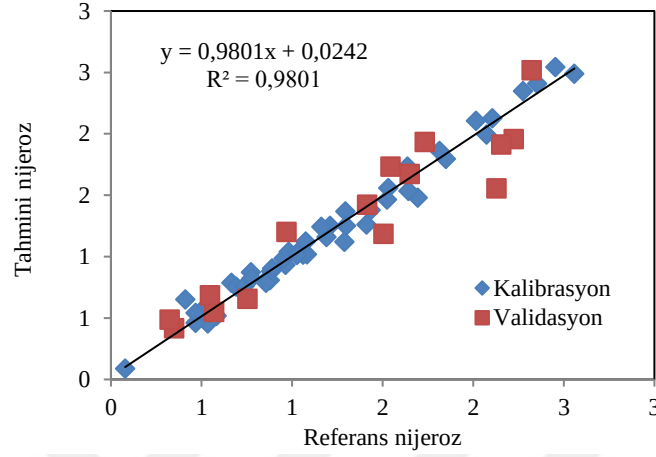
Şekil 4.26 PLS metoduyla belirlenen 2 temel değişkenli referans ve tahmini panoz grafiği (% w/w).

Ayrıca şekil 4.26’de ise panoza ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.2168 olarak belirlenmiştir. Panoz için 2 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.04 ila 0.377 panoz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.091 ve 0.174 olarak belirlenmiştir (% w/w). Benzer olarak şekil 4.27 ’de ise erloza ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.9915 olarak belirlenmiştir. Erloz için 14 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.047 ila 0.899 erloz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.019 ve 0.101 olarak tespit edilmiştir (% w/w).

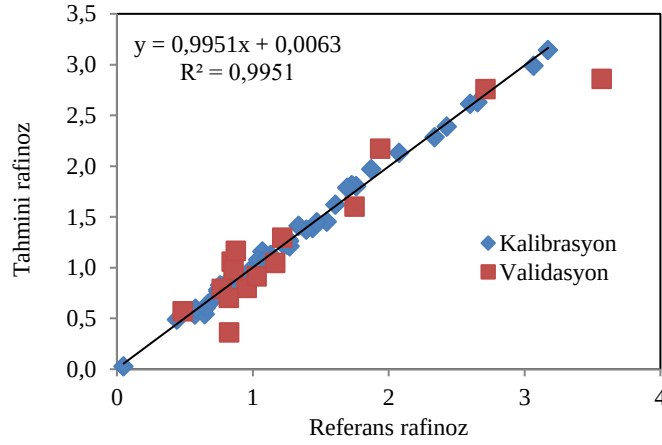


Şekil 4.27 PLS metoduyla belirlenen 14 temel değişkenli referans ve tahmini erloz grafiği (% w/w).

Yine şekil 4.28 'de ise nijeroza ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.9801 olarak belirlenmiştir. Nijeroz için 11 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.078 ila 2.559 nijeroz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.084 ve 0.237 olarak tespit edilmiştir



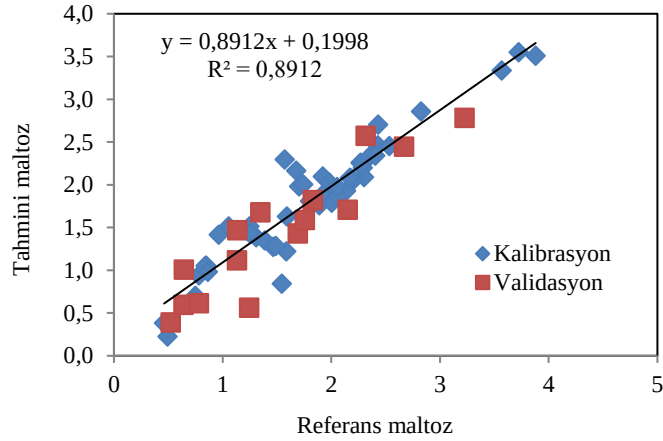
Şekil 4.28 PLS metoduyla belirlenen 11 temel değişkenli referans ve tahmini nijeroz grafiği (% w/w).



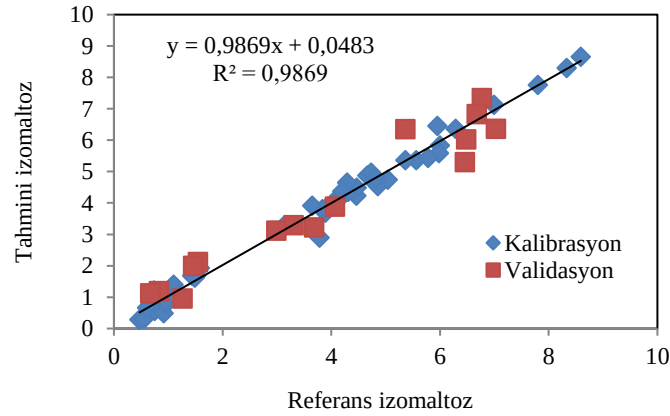
Şekil 4.29 PLS metoduyla belirlenen 14 temel değişkenli referans ve tahmini rafinoz grafiği (% w/w).

Benzer olarak şekil 4.29 'de ise rafinoza ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.9951 olarak belirlenmiştir. Rafinoz için 14 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.050 ila 3.173 rafinoz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.048 ve 0.270 olarak tespit edilmiştir (% w/w). Ayrıca şekil 4.30 'da ise maltoza ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.8912 olarak belirlenmiştir. Maltoz için 9 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.462 ila 3.88 maltoz aralığında, standart çapraz doğrulama

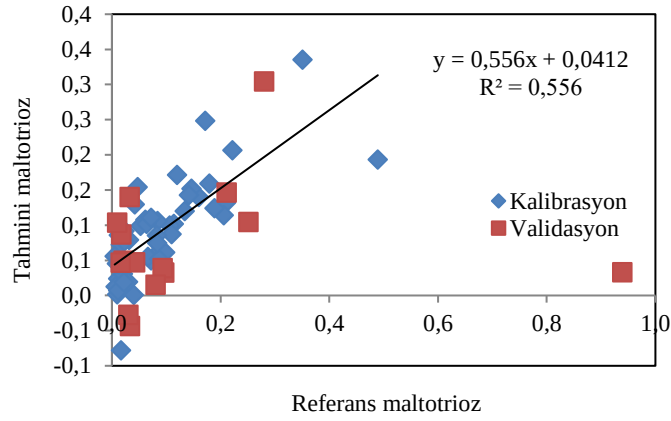
hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.255 ve 0.324 olarak bulunmuştur (% w/w). Bununla birlikte şekil 4.31 'da da izomaltoza ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.9869 olarak belirlenmiştir. İzomaltoz için 12 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.472 ila 8.593 izomaltoz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.263 ve 0.573 olarak tespit edilmiştir (% w/w).



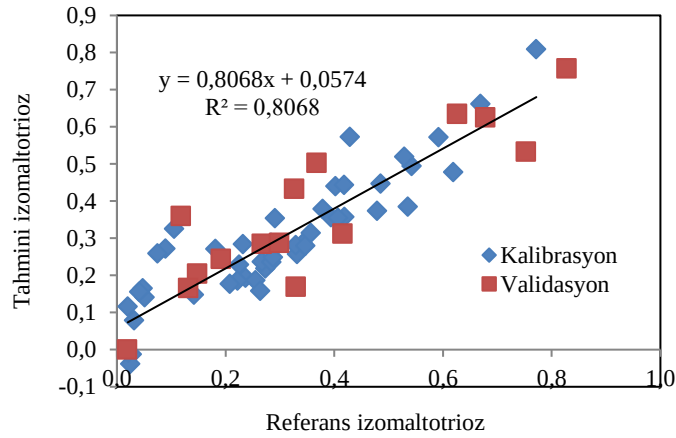
Şekil 4.30 PLS metoduyla belirlenen 9 temel değişkenli referans ve tahmini maltoz grafiği (% w/w).



Şekil 4.31 PLS metoduyla belirlenen 12 temel değişkenli referans ve tahmini izomaltoz grafiği (% w/w).



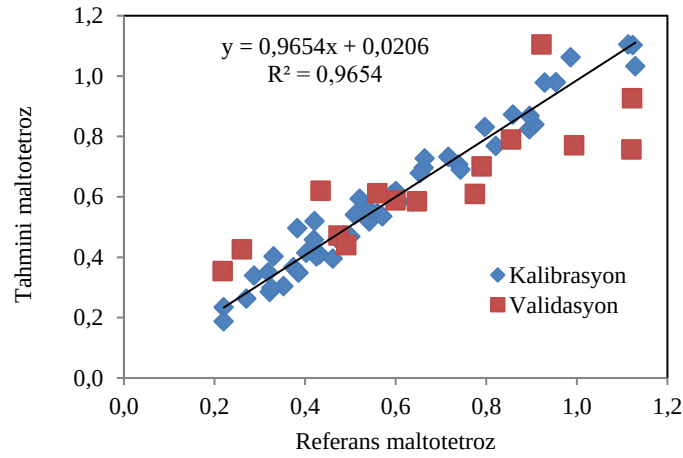
Şekil 4.32 PLS metoduyla belirlenen 7 temel değişkenli referans ve tahmini maltotrioz grafiği (% w/w).



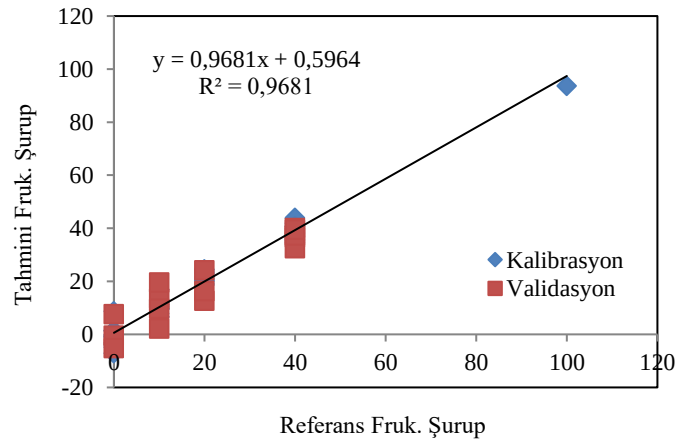
Şekil 4.33 PLS metoduyla belirlenen 7 temel değişkenli referans ve tahmini izomaltotrioz grafiği (% w/w).

Benzer olarak şekil 4.32 'de ise maltotrioz'a ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.556 olarak belirlenmiştir. Maltotrioz için 7 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.005 ila 0.489 maltotrioz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.064 ve 0.253 olarak bulunmuştur (% w/w). Bununla birlikte şekil 4.33 'de da izomaltotrioz'a ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.8068 olarak belirlenmiştir. İzomaltotrioz için 7 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.02 ila 0.772 izomaltotrioz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.084 ve 0.116 olarak tespit edilmiştir (% w/w). Yine şekil 4.34 'de ise maltotetroza ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.9654 olarak belirlenmiştir. Maltotetroz için 12 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.221 ila 1.130

maltotetroz aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.047 ve 0.166 olarak bulunmuştur (% w/w).



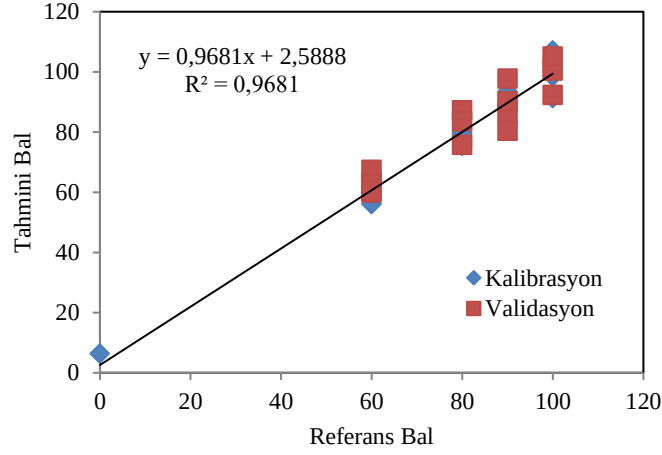
Şekil 4.34 PLS metoduyla belirlenen 12 temel değişkenli referans ve tahmini maltotetroz grafiği (% w/w).



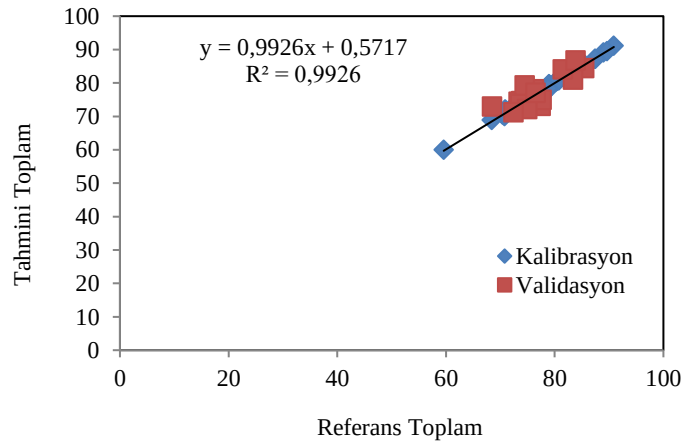
Şekil 4.35 PLS metoduyla belirlenen 11 temel değişkenli referans ve tahmini fruktoz şurubu grafiği (% w/w).

Ayrıca şekil 4.35 'de ise fruktoz şurubuna ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.9681 olarak belirlenmiştir. Fruktoz şurubu için 11 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.00 ila 40 fruktoz şurubu aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 3.357 ve 5.395 olarak bulunmuştur (% w/w). Bununla birlikte şekil 4.36 'de de bala ait PLS grafiği görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.9681 olarak belirlenmiştir. Bal için 11 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 0.0 ila 100 bal aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 3.357 ve 5.395 olarak tespit edilmiştir (% w/w). Yine şekil 4.37 'de ise toplam PLS grafiği

görülmektedir. Grafikte R^2 değeri 0.9926 olarak belirlenmiştir. Toplamda 14 temel değişkenle belirlenen modelde, örneklerdeki % 59.572 ila 90.880 aralığında, standart çapraz doğrulama hatası (SECV) ve standart tahmin hatası (SEP) değerleri sırasıyla 0.535 ve 2.732 olarak bulunmuştur (% w/w).



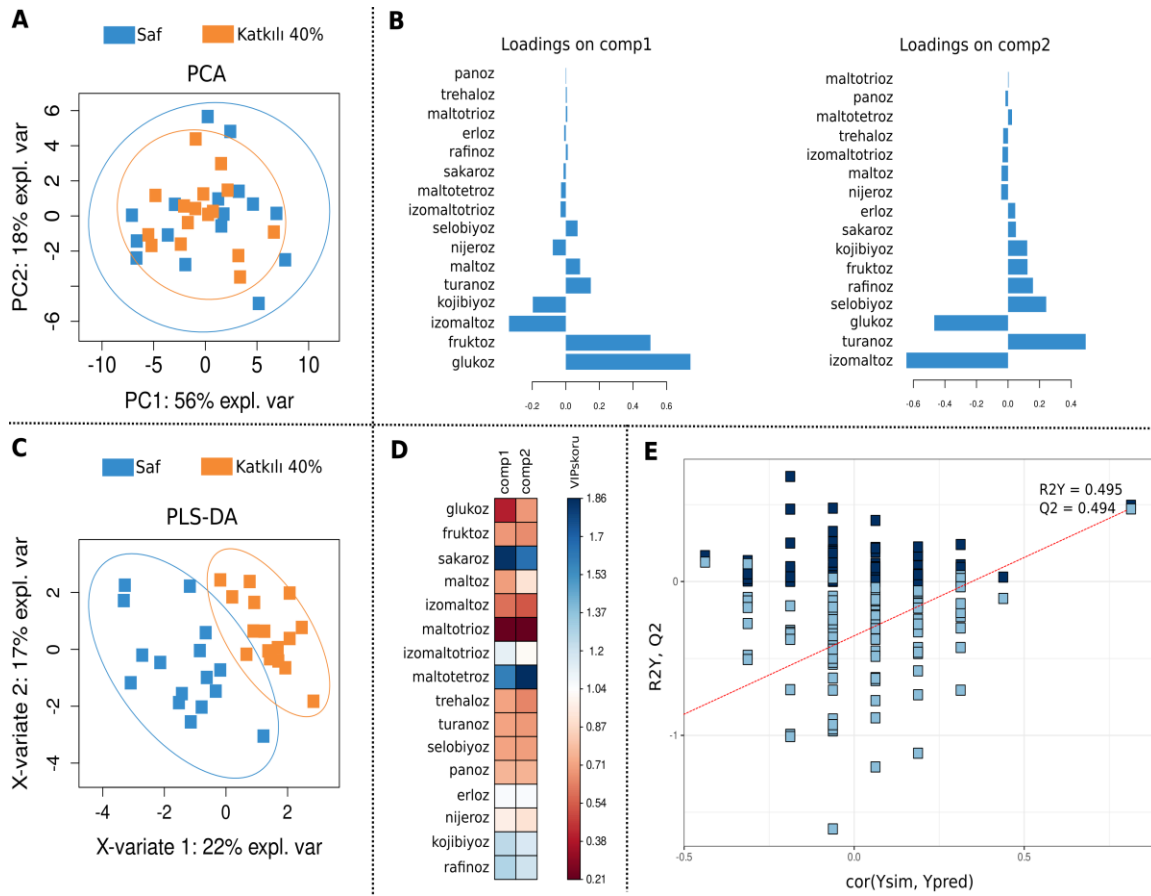
Şekil 4.36 PLS metoduyla belirlenen 11 temel değişkenli referans ve tahmini bal grafiği (% w/w).



Şekil 4.37 PLS metoduyla belirlenen 14 temel değişkenli referans ve tahmini toplam grafiği (% w/w).

İstatistiksel analiz metotlarından PCA skor ve yük (loading) eğrileri yardımıyla gruplar arasında bir ayrım olup olmadığı ve şayet ayrım varsa bu ayrımda hangi değişkenlerin katkısının daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Benzer şekilde, PLS-DA ile de gruplar arasında bir ayrım olmadığı skor eğrisi yardımıyla incelenebilmektedir. Yine şayet ayrım varsa hangi değişkenlerin ayrıma daha çok katkı sağladığı VIP (variable importance in projection) değerleri ile hesaplanabilmektedir.

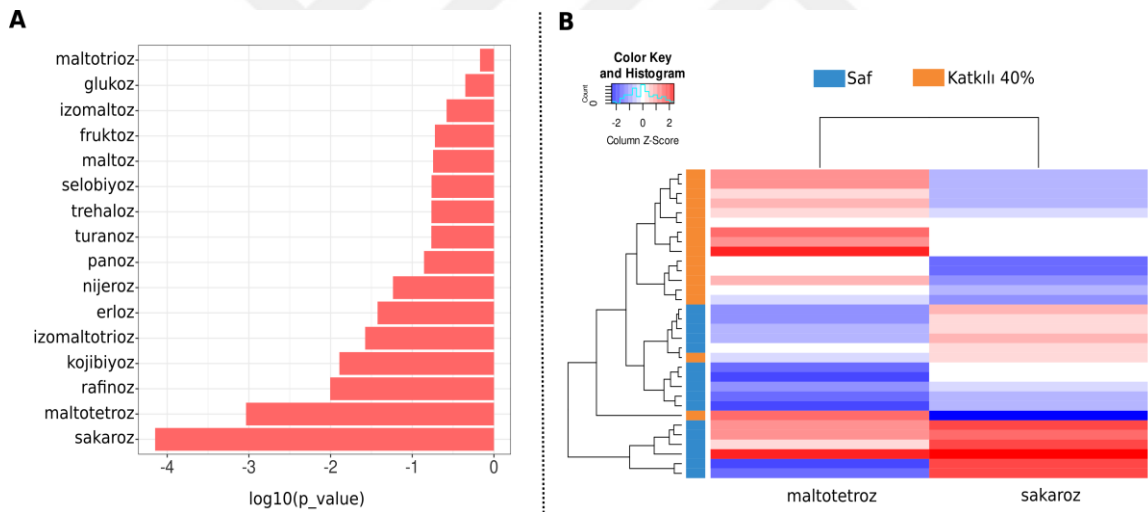
PCA'dan farklı olarak PLS-DA denetimli (supervised) bir yöntemdir. Dolayısıyla, PLS-DA sonuçlarını yorumlarken R^2 ve Q^2 istatistiksel değerlerini de göz önünde bulundurmak gerekir. Özellikle Q^2 geliştirilen modelin tahmin yeteneğini değerlendirmek açısından önemlidir ve bu değer mümkün olduğunca 1'e yakın olması istenir. Modelin güvenilirliğini test etmenin bir diğer yolu ise permütasyon analizi yapmaktır. Permütasyon analizi bize oluşturulan modelin rastgele oluşturulan modellerle karşılaştırmalı bir analizini sunar.



Şekil 4.38 Çok değişkenli istatistiksel analiz sonucu (A) PCA skor eğrisi (B) Her iki bileşen için PCA yük (loading) katsayıları (C) PLS-DA skor eğrisi (D) Değişkenlere ilişkin VIP değerleri (E) Permütasyon analizi sonucu (100 kez).

Kromatografik analiz sonucunda elde edilen verilerin çok değişkenli istatistiksel analizleri ikiye bölünmüş halde yapılmıştır. Analizler sonucunda saf ve %10 katkılı, saf ve %20 katkılı bal örneklerine ilişkin veriler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık bulunamamıştır. Şekil 4.38'de saf ve %40 katkılı bal örneklerine ilişkin verilerin çok değişkenli istatistiksel analiz sonucu görülmektedir. Şekil 4.38 (A)'dan görüldüğü üzere PCA sonucunda saf ve %40 katkılı bal örneklerine ilişkin veriler arasında belirgin bir

ayrım görülmemektedir. Şekil 4.38 (B)'de verilen yük katsayıları birinci ve ikinci bileşen için glikoz ve izomaltoz'un önemine işaret etmektedir. Fakat gruplar arasında bir ayrım görülmeyeceği için bu bilgi bizim açımızdan değerli değildir. Halbuki, Şekil 4.38 (C)'de verilen PLS-DA sonucu saf ve % 40 katkılı bal örnekleri arasında belirgin bir ayrıma işaret etmektedir. Şekil 4.38 (D)'de verilen VIP grafiği bu ayrıma birinci ve ikinci bileşenler için en çok sırasıyla sakkaroz, maltotetroz, rafinoz ve kojibiyozun katkı sağladığına işaret etmektedir. Oluşturulan modelin birinci bileşenin R^2 değeri 0.495 ve Q^2 değeri 0.494 olarak bulunmuştur. Bu değerler modelin güvenilir olduğuna işaret etmektedir. Fakat yine de modelin güvenilirliğinden emin olmak için 100 kez permütasyon testi yapılmıştır ve elde edilen grafik Şekil 4.38 (E)'de görülmektedir. Bu şekilden görüleceği üzere rastgele oluşturulan modellerin güvenilirliği geliştirilen modele kıyasla oldukça düşüktür. Geliştirilen modelin R^2 ve Q^2 değerleri negatif y-eksenini kesmektedir. Bu durum rastgele modellerin Q^2 değerlerinin negatif olduğunu ve dolayısıyla geliştirilen modelin güvenilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.39 (A) Tek değişkenli istatistiksel analiz (t-test) sonucu **(B)** Sadece maltotetroz ve sakkaroz ile saf ve %40 katkılı bal örneklerinin düzgün bir şekilde öbeklendiğini gösteren grafik.

Çok değişkenli istatistiksel analiz sonuçlarını desteklemek için tek değişkenli istatistiksel analiz (t-test) yapılmıştır. Şekil 4.39 (A)'da tek değişkenli istatistiksel analiz sonucu görülmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi iki grup arasında sakkaroz, maltotetroz, rafinoz, kojibiyoz, izomaltotrioz ve erloz değişkenlerine ilişkin değerlerin istatistiksel olarak ($p < 0.05$, $\log_{10}(p) < -1.3$) farklılık gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.39 (B)'de ise sadece maltotetroz ve sakkaroz değişkenlerine ilişkin analiz değerleri kullanılarak saf ve %40 katkılı bal örneklerinin hiyerarşik olarak büyük ölçüde doğru bir şekilde kümelendiği görülmektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bal, gerek lezzeti gerekse de sağlık üzerine olumlu etkilerinden dolayı insanların severek tükettiği bir gıda maddesidir. Üretiminin zor olması, çevresel koşullardan ve iklim değişimlerinden dolayı arı nüfusunun tehdit altında olması, artan Dünya nüfusuna kıyasla üretimin yeteri kadar artırılmaması gibi sebeplerden dolayı bal fiyatları günden güne artmakta ve bu da bazı üreticilerin hileli bal üretmelerine zemin hazırlamaktadır. Balda birçok farklı yolla hile yapılabilmeyle birlikte en yaygın hilelerden biri de süzme bala şeker şurupları katarak balın maliyetini düşürmek şeklinde gerçekleşen hiledir. Bu amaçla en yaygın kullanılan materyal olan YFMS, karbon izotop oranı analizi ile kolayca tespit edilebildiği için popüleritesini yitirmektedir. Son dönemlerde bal kaynağı olan bitkilerle aynı fotosentetik mekanizmaya sahip olan yani C3 grubundan bitkilerden elde edilen şeker şuruplarının bala katılması daha yaygın bir hile yöntemi olmaya başlamıştır. Şeker pancarı invert şekeri, pirinç ve buğday nişastası kökenli yüksek fruktoz şurupları bu grup materyallere en önemli örneklerdir. Bu tarz hilelerin tespiti, mevzuatlarda zikredilen temel analizlerle genelde mümkün olamamaktadır. Yapılan bu tez çalışmasında elde edilen bulgular da bunu göstermiştir. Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanan farklı botanik kökenli onaltı bal örneğine % 10, 20 ve 40 oranlarında YFBŞ katılarak elde edilen örneklerde glikoz, fruktoz, sakkaroz gibi temel şeker bileşenlerinin konsantrasyonu ve izotop oranları belirlenmiş ve yapılan taşıma rağmen bu parametrelerin tüm örnekler için yasal sınırlar içerisinde olduğu görülmüştür. Dolayısıyla YFBŞ ile yapılacak bir hilenin yürürlükteki mevzuatın öngörmüş olduğu parametrelerle belirlenemeyeceği ortaya konmuştur. Bal bileşimi, floral kaynak, iklim koşulları, arı cinsi gibi birçok parametreden etkilenebilen bir karaktere sahiptir. Dolayısıyla farklı balların bileşimi birbirinden oldukça farklı olabilmektedir. Bu da balda yapılan hilelerin tespitinin oldukça zor olmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı balda yapılan hilelerin tespitinde daha gelişmiş metotların kullanımının zorunlu olduğu bu çalışmayla bir kez daha ortaya konmuştur.

Bal ve benzeri şeker şuruplarında hile tespiti amacıyla en sık başvuru stratejilerden biri bu materyallerin minör şeker bileşenlerini HPAE, GC, kapilar elektroforez, HPLC gibi metotlarla belirlemek ve daha sonra kemometrik tekniklerle bu verileri analiz ederek hileyi tespit edebilecek bir algoritma geliştirmektir. Benzer şekilde örneklerin çeşitli spektroskopik tekniklerle elde edilen spektrum verilerinin çeşitli metotlarla işlenmesi yoluyla hileli balların saf ballardan ayırt edilmesi yaklaşımı da yaygın olarak başvuru bir stratejidir. Bu tez kapsamında da bu yaklaşımlar kullanılmış ve şeker analizlerinde çok

güçlü olan HPAE sistemi ile bal örneklerinde nispeten düşük düzeyde bulunan ve RID dedektörlü bir HPLC sistemiyle belirlenmesi pek mümkün olmayan şeker bileşenleri analizlenmiştir. Bu metodun analiz koşullarındaki validasyon parametreleri belirlenmiş ve tüm örneklerin şeker profili çıkarılmıştır. Spektroskopik teknik olarak da FT-IR-ATR sistemi kullanılmış ve her iki teknikle elde edilen sonuçlar kemometrik tekniklerle değerlendirilmiştir.

Minör şekerlerden; trehaloz, turanoz, selibiyoz, panoz, erloz, nijeroz, kojibiyoz ve rafinozun miktarının YFBŞ eklendikçe düştüğü, maltooligosakkaritler olan; maltoz, maltotrioz, izomaltoz, izomaltotrioz ve maltotetrozun ise ballardaki miktarına miktarına bağlı olarak bazı tağşişli ballarda azalırken bazılarında ise arttığı gözlenmiştir.

Kemometrik analizler sonucu, FT-IR sonuçları ile belirgin bir ayrımın yapılamadığı ancak kromatografik analiz sonuçlarının PLS-DA yöntemi ve hiyerarşik kümeleme metotları ile analizi ile %40 düzeyinde yapılan tağşişin güvenilir bir şekilde tespit edilebildiği görülmüştür. Bu ayrımda özellikle sakkaroz, maltotetroz, rafinoz ve kojibiyozun derişim değerlerinin önemli olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak buğday nişastası kökenli yüksek fruktoz şurubu ile yapılan tağşiş, bal tebliğinde belirtilen parametrelerle tespit edilememektedir. %40 oranında tağşiş uygulanan ballarda dahi bal tebliğinde belirtilen değerler yasal sınırlar içerisinde kalmaktadır. Bal üreticileri ve gıda sahtekârlarının yapabileceği tağşişi belirleyebilmek ve önleyebilmek adına gelişen teknoloji ve yeni metotlara yer verecek şekilde yasal düzenlemeler yapılmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- Ajibola, A., Chamunorwa, J.P. and Erlwanger, K.H.** (2013). Dietary supplementation with natural honey promotes growth and health of male and female rats compared to cane syrup, *Sci. Res. Essays*, 8, 543–553.
- Akdeniz, G., Şahin, S., Yılmaz, Ö., Karataş, Ü., Karmaz, E., Kabakçı, D. and Yaşar, N.** (2013). Karaçalı (*Paliurus spina-christi* Miller) ve Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Ballarının Mikroskopik Yapısı ve Biyokimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması, *Arıcılık Araştırma Dergisi*, 5(9), 22-25.
- Alberto, F.T., Borrás, M.J. and Escriche, I.** (2020). Antioxidant characteristics of honey from Mozambique based on specific flavonoids and phenolic acid compounds, *Journal of Food Composition and Analysis*, 86, 103377.
- Al-Farsi, M., Al-Amri, A., Al-Adhrami, A. and Al-Belushi, S.** (2018). Color, flavonoids, phenolics and antioxidants of Omanihoney, *Heliyon* 4, e00874.
- Alghamdi, B. A., Alshumrani, E.S., Saeed, M.S., Rawas, G. Alharthi, N.T., Baeshen, M.N. Helmi, N.M., Alam, M.Z. and Suhail, M.** (2020). Analysis of sugar composition and pesticides using HPLC and GC–MS techniques in honey samples collected from Saudi Arabian markets, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 27, 3720, 3726
- Al-Mamary, M., Al-Meer, A. and Al-Habori, M.** (2002). Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey, *Nutr Res.* 22, 1041–1047.
- Alqarni, S. A., Owayss, A. A., Mahmoud, A. A. and Hannan, M. A.** (2014). Mineral content and physical properties of local and imported honeys in Saudi Arabia, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 618-625.
- Alvarez-Suarez, J.M., Tulipani, S., Diaz, D., Estevez, Y., Romandini, S., Giampieri, F., Damiani, E., Astolfi, P., Bompadre, S., Battino, M.** (2010). Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds. *Food Chem Toxicol*, 48(8-9), 2490-2499
- Al-Waili, N. Salom, K. Al-Ghamdi, A. and Ansari, M.J.** (2012). Antibiotic, pesticide, and microbial contaminants of honey, *Human health hazards. Sci. World J.* 2012.
- Anonymous.** (2020). Erişim: 02 Haziran 2021, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2020/04/20200422-13.html>.
- Anonymous.** (2020). Erişim: 11 Eylül 2021, <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/Tarimurunleripiyasaları.pdf>.
- Anonymous.** (2019). Erişim: 11 Eylül 2021, https://geka.gov.tr/uploads/pages_v/guney-ge-bolgesi-aricilik-urunleri-sektor-raporu.pdf
- Anonymous.** (2017). Erişim: 04 Temmuz 2020, <http://biyodoc.com/Fotosentez-kemosentez-c3-bitkileri.html>

Anonymous. (2017). Erişim: 13 Temmuz 2020, <http://gida.erciyes.edu.tr/dosyalar/dokumanlar/DUYGUEL%C4%B0F/GIDA%20ANAL%C4%B0ZLER%C4%B0%20F%C3%96Y/Diastaz%20Say%C4%B1s%C4%B1.pdf>

Anonymous. (2008). Erişim: 13 Temmuz 2020, <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/gida/moduller/BalAnalizleri2.pdf>

Anonymous. (2007). Erişim: 13 Temmuz 2020, http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/gida/moduller/gidalarda_ne_mvetoplam_kuru_madde.pdf

Anonymous. (2018). Erişim: 18 şubat 2022, https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB_Gida_Kont/Kimyasal_Fiziksel_Val_Ver_Rehberi.pdf

Anhwange, B.A., Yiase, S.G., Atoo, G.H., Anzaki, A.J. (2015). Chemical study of natural and farmed samples of honey from Riyom, Plateau State, *J. Mater. Chem. Phys*, 1 (3), 347–351.

AOAC (2000) Official Method 998.12 C-4 Plant Sugars in Honey

Araujo, D., Cacho, P.R.R., Serrano, S., Palomares, R.D. and Soldevilla, H.G. (2020). Sensory Profile and Physico-Chemical Properties of Artisanal Honey from Zulia, Venezuela, *Foods*, 9, 339.

Artık, N. (2004). Bitkilerin bal potansiyeli ve balın bileşimi. *Teknik Arıcılık Dergisi*, 86, 21-24.

Astwood, K., Lee, B. and Manley-Harris, M. (1998). Oligosaccharides in New Zealand honeydew honey, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(12), 4958–4962.

Ateş, Y. (2014). Bingöl ve Yöresinde Üretilen Balların Kimyasal İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl.

Attanzio, A., Tesoriere, L., Allegra, M. and Livrea, M.A. (2016). Monofloral honeys by Sicilian black honeybee (*Apis mellifera* ssp. *sicula*) have high reducing power and antioxidant capacity, *Heliyon* 2 (11).

Bahçeci, K.S., Güzel, N., Çelik, S., Alkın, T., Marap, Z. and Dağlar, M. (2015a). Evaluation of some physicochemical properties of honeys from various regions of Turkey, *FHTT 2015 International Congress on Safety and Authenticity of Bee Products*, (84p). İstanbul, Turkey, May 21-22.

Batu, A., Küçük, E. and Çimen, M. (2013). Doğu Anadolu ve Doğu Karadeniz Bölgeleri çiçek ballarının fizikokimyasal ve biyokimyasal değerlerinin belirlenmesi, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8(1), 52-62.

Belay, A., Haki G.D., Birringer, M., Borck, H., Lee, Y.C., Cho, C.W., Kim, K.T., Bayissa, B., Baye, K. and Melaku, S. (2016). Sugar profile and physicochemical properties of Ethiopian monofloral honey, *International Journal of Food Properties*, 11.

Bentabol-Manzanares, A., Hernández-García, Z., Rodríguez-Galdón, B., Rodríguez-Rodríguez, E., Díaz-Romero, C. (2011). Differentiation of blossom and honeydew honeys using multivariate analysis on the physicochemical parameters and sugar composition. *Food Chem.*, 126 (2), 664–672.

Bergamo, G., Seraglio, S.K.T., Gonzaga, L.V., Fett, R. and Costa, A.C.O. (2019). Physicochemical characteristics of bracatinga honeydew honey and blossom honey produced in the state of Santa Catarina: An approach to honey differentiation, *Food Research International*, 116, 745-754

Besir, A., Yazici, F., Mortas, M. and Gul, O. (2020). A novel spectrophotometric method based on Seliwanoff test to determine 5-(Hydroxymethyl) furfural (HMF) in honey: Development, in house validation and application, *LWT-Food Science and Technology*, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110602>.

Bogdanov, S. Jurendic, T. and Sieber, R. (2013). Honey for Nutrition and Health: A Review, *Journal of the American College of Nutrition*, 27, 677-689.

Bogdanov, S. (2011). The Book of honey: A short History of honey. Muehlethurnen, Switzerland: Bee product science.

Bogdanov, S. (2009). Harmonised Methods of the International Honey Commission. Bern, Swiss Bee Research Center, International Honey Commission. World Network of Honey Science, 63 str.

Bogdanov, S., Jurendic, T. and Sieber, R. (2008). Gallmann, P. Honey for nutrition and health: A review, *J. Am. Coll. Nutr.*, 27, 677–689.

Bogdanov, S, Ruoff, K, Persano Oddo, L. (2007). Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: a review, *Apidologie*, 35, 4–17.

Bogdanov, S. (2002). Harmonised Methods of the International Honey Commission (Introduction and General Comments on the Methods) Swiss Bee Research Centre. FAM, Liebefeld, CH-3003 Bern, Switzerland.

Boussaid, A., Chouaibi, M., Rezig, L., Missaoui, R., Donsí, F., Ferrari, G., Hamdi, S. (2015). Physicochemical, rheological, and thermal properties of six types of honey from various floral origins in Tunisia, *Int. J. Food Prop.*, 18, 2624–2637.

Carabetta, S., Sanzo, R.D., Campone, L., Fuda, S., Rastrelli, L and Russo, M. (2020). High-Performance Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection (HPAEC–PAD) and Chemometrics for Geographical and Floral Authentication of Honeys from Southern Italy (Calabria region), *Foods*, 9, 1625.

Cataldi, T.R.I., Campa, C. and Benedetto, G.E.D. (2000). Carbohydrate analysis by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection: The potential is still growing, *Fresenius J Anal Chem*, 368, 739–758.

Cebrero, G., Sanhueza, O., Pezoa, P., Báez, M. E., Martínez, J., Báez, M., and Fuentes, E. (2020). Relationship among the minor constituents, antibacterial activity and geographical origin of honey: A multifactor perspective, *Food Chemistry*, 315, 126296.

Consuelo, P. C., Rodriguez, M. E. and Vazquez, M. (2017). Analytical Methods Used in the Quality Control of Honey, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65, 690-703.

Consonni, R., Cagliani, L.R. and Cogliati, C. (2012). NMR Characterization of Saccharides in Italian Honeys of Different Floral Sources, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 4526–4534.

Cordella, C., Militao, J.S., Clément, M.C. Drajnudel, P. and Cabrol-Bass, D. (2005). Detection and quantification of honey adulteration via direct incorporation of sugar syrups or bee-feeding: Preliminary study using high-performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD) and chemometrics, *Anal. Chim. Acta*, 531, 239–248.

Corradini, C., Cavazza, A. and Bignardi, C. (2012). High performance anion exchange chromatography coupled with pulsed electrochemical detection as a powerful tool to evaluate carbohydrates of food interest, principles and applications, *Int. J. Carbohydrate Chem*, 13.

Cotte, J.F., Casabianca, H., Chardon, S., Lheritier, J., Grenier-Loustalot, M.F. (2004). Chromatographic analysis of sugars applied to the characterisation of monofloral honey, *Anal Bioanal Chem*, 380, 698–705.

Craciun, M.E., Parvulescu, O.C., Donise, A.C., Dobre, T. and Stanciu, D.R., (2020). Characterization and classification of Romanian acacia honey based on its physicochemical parameters and chemometrics, *Scientific reports*, 10.

Crane, E, Walker, P, Day, R. (1984). Directory of important world honey sources, "London: International Bee Research Association.

Czipa, N. Phillips, C.J.C., and Kova'cs, B. (2019). Composition of acacia honeys following processing, storage and adulteration, *J Food Sci Technol*, 56(3), 1245–1255.

Çınar, S.B. (2010). Türk Çam Balının Analitik Özellikleri (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Çetin, K., Alkın, E. and Uçurum, H.Ö. (2011). Piyasada satılan çiçek ballarının kalite kriterlerinin belirlenmesi, *Gıda ve Yem Bilimi-Teknolojisi Dergisi /Journal of Food and Feed Science – Technology*, 11, 49-56 .

D'Arcy, B. (2007). High-power Ultrasound to Control of Honey Crystallisation, *Rural Industries Research and Development Corporation*, Australia, 140p.

De la Fuente, E., Ruiz Matute, A.I., Sanz, J., Valencia Barrera, R.M. and Martinez, Castro I. (2011). Carbohydrate composition of Spanish unifloral honeys, *Food Chemistry*, 129, 1483-1489.

Derebaşı, E., Bulut, G., Col, M., Güney, F., Yaşar, N. and Ertürk, Ö. (2014). Physicochemical and Residue Analysis of Honey From Black Sea Region of Turkey, *Fresenius Environmental Bulletin*, 23(1).

Devillers, J., Morlot, M., Pham-Delegue, M.H. and Dore, J.C. (2004). Classification of monofloral honeys based on their quality control data, *Food Chemistry* 86, 305–312.

Dinca, O.R., Ionete, R.E., Popescu, R., Costinel, D. and Radu, G.L. (2015). Geographical and Botanical Origin Discrimination of Romanian Honey Using Complex Stable Isotope Data and Chemometrics, *Food Anal. Methods*, 8, 401–412

Dinkov, D.H. (2014). Quality parameters of bulgarian kinds of bee honey, *Mac Vet Rev.*, 37 (1), 35-41.

Dominguez, M.A., Jacksén, J., Emmer, A. and Centurión, M.E. (2016). Capillary electrophoresis method for the simultaneous determination of carbohydrates and proline in honey samples, *Microchemical Journal*, 129, 1-4.

do Nascimento, A.S., Marchini, L.C., de Carvalho, C.A.L., Araújo, D.F.D., de Olinda, R.A. and Silveira, T.A. (2015). Physical-chemical parameters of honey of stingless bee (Hymenoptera: Apidae), *Chem. Sci. Int. J.*, 139–149.

Doner, L.W., White Jr., J.W., Phillips, J.G. (1979). Gas-liquid chromatographic test for honey adulteration by high fructose corn syrup, *Journal of the Association of Official Analytical Chemist*, 69, 186-189.

Durmuş, R. (2013). “Ülkemizde Üretilen Bazı Balların Çeşitli Fizikokimyasal Özellikleri ve Camsılığa Geçiş Sıcaklığının Tespiti” (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.

Escuredo, O., Miguez, M., Fernandez-Gonzalez, M. and Seijo, M.C. (2013). Nutritional value and antioxidant activity of honeys produced in a European Atlantic area, *Food Chem*, 138(2-3), 851– 856.

Esteki, M., Simal-Gandara, J., Shahsavari, Z., Zandbaaf, S., Dashtaki, E., & Vander Heyden, Y. (2018b). A review on the application of chromatographic methods, coupled to chemometrics, for food authentication, *Food Control*, 93, 165–182.

Estevinho, L. M., Féas, X., Seijas, J. A. and 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.

Feas, X., Pires, J., Iglesias, A. and 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.

Ferreira, I.C., Aires, E., Barreira, J.C.M. and Estevinho, L.M. (2009). Antioxidant activity of Portuguese honey samples: different contributions of the entire honey and phenolic extract, *Food Chem.* 114, 1438-1443.

Fröschle, M., Horna, H. and Spring, O. (2018). Characterization of *Jatropha curcas* honeys originating from the southern highlands of Madagascar, *LWT-Food Science and Technology*, 93, 525–533.

Ganaie, T.A., Masoodi F.A., Rather, S.A. and Wani, S.M., (2021). Physicochemical, antioxidant and FTIR-ATR spectroscopy evaluation of Kashmiri honeys as food quality traceability and Himalayan brand, *J Food Sci Technol*.

Gašić, U., Šikoparija, B., Tosti, T., Trifković, J., Milojković-Opsenica, D., Natić, M. and Tešić, Z. (2014). Phytochemical Fingerprints of Lime Honey Collected in Serbia, *Journal of AOAC International*, 97, 1259.

Gela, A., Hora, Z.A., Kebebe, D. and Gabresilassie, A. (2021). Physico-chemical characteristics of honey produced by stingless bees (*Meliponula beccarii*) from West Showa zone of Oromia Region, Ethiopia, *Heliyon*, e05875.

Ghramh, H.A., Khan, K.A., Zubair, A. and Ansari, M.J. (2020). Quality evaluation of Saudi honey harvested from the Asir province by using high-performance liquid chromatography (HPLC), *Saudi Journal of Biological Sciences*, 27, 2097–2105.

Gok, S., Severcan, M., Goormaghtigh, E., Kandemir, I. and Severcan, F. (2015). Differentiation of Anatolian honey samples from different botanical origins by ATR-FTIR spectroscopy using multivariate analysis, *Food Chemistry*, 170, 234-240.

Granato, D., Putnik, P., Kovačević, D. B., Santos, J. S., Calado, V., Rocha, R. S., Pomerantsev, A. (2018a). Trends in chemometrics: Food authentication, microbiology, and effects of processing. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17, 663–677.

Grobler, S. R., Toit, I. J. and Basson, N. J. (1994). The effect of honey on human tooth enamel *in vitro* observed by electron microscopy and microhardness measurements, *Archs Oral Biology*, 39, 147-153.

Gül A. and Pehlivan, T. (2018). Antioxidant activities of some monofloral honey types produced across Turkey, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25, 1056-1065.

Güler, A., Garipoğlu, A. V., Önder, H., Bıyık, S. and Kocaokutgen, H. (2016). Comparing Biochemical Properties of Pure and Adulterated Honeys Produced By Feeding Honeybees (*Apis mellifera* L.) Colonies with Different Levels of Industrial Commercial Sugars, *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*.

Guler, A., Bakan, A., Nisbet, C. and Yavuz, O. (2007). Determination of important biochemical properties of honey to discriminate pure and adulterated honey with sucrose (*Saccharum officinarum* L.) syrup, *Food Chemistry*, 105, 1119–1125.

Gürbüz, S., Çakıcı, N., Mehmetoğlu, S., Atmaca, H., Demir, T., Apan M. A., Atmaca, Ö.F. and Güney, F. (2020). Physicochemical Quality Characteristics of Southeastern Anatolia Honey, Turkey, *International Journal of Analytical Chemistry*.

Hailu, D. and Belay, A. (2020). Melissopalynology and antioxidant properties used to differentiate *Schefflera abyssinica* and polyfloral honey, *PLoS ONE* 15(10): 0240868.

Horvath, K., and Molnar-Perl, I. (1997). Simultaneous quantitation of mono-, di- and trisaccharides by GC-MS of their TMS ether oxime derivatives: II. In honey, *Chromatographia*, 45, 328–335.

Ioannis, K.K., Badeka, A., Kontakos, S., Karabournioti, S. and Kontaminas, 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.

Irawati, N., Isa, N.M., Mohamed, A.F., Rahman, H.A., Harun, S.W. and Ahmad, H. (2017). Optical microfiber sensing of adulterated honey, *IEEE Sens. J.*, 17, 5510–5514.

Irudarajay, J., Xu, F. and Tewari, J. (2003). Rapid Determination of Invert Cane Sugar Adulteration in Honey Using FTIR Spectroscopy and Multivariate Analysis, *Journal Of Food Science*, Vol. 68.

J. Yang, R. Gadi, R. Paulino and Thomson, T. (2010), Total phenolics, ascorbic acid and antioxidant capacity of noni (*Morinda citrifolia* L.) juice and powder as affected by illumination during storage, *Food Chemistry*, 122, 627-632.

Jiang, L., Xie, M., Chen, G., Qiao, J., Zhang, H. and Zeng, X. (2020). Phenolics and Carbohydrates in Buckwheat Honey Regulate the Human Intestinal Microbiota, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, Volume 2020, Article ID 6432942, 11.

Kanbur, E.D., Yuksek, T., Atamov, V. and Ozcelik, A.E. (2021). A comparison of the physicochemical properties of chestnut and highland honey: The case of Senoz Valley in the Rize province of Turkey, *Food Chemistry*, 345, 128864.

Kas̃konienė, V., Venskutonis, P.R. and Ceksteryte, V. (2010). Carbohydrate composition and electrical conductivity of different origin honeys from Lithuania, *LWT-Food Science and Technology*, 43, 801–807.

Khan, K.A., Al-Ghamdi, A.A., Ansari, M.J. (2016). The characterization of blossom honeys from two provinces of Pakistan, *Ital. J. Food Sci.*, 28, 625–638.

Kivrak, Ş., Kivrak, İ. and Karababa, E. (2017). Characterization of Turkish honeys regarding of physicochemical properties and their adulteration analysis, *Food Science and Technology*, 37, 80-89.

Klockmann, S., Reiner, E., Bachmann, R., Hackl, T., & Fischer, M. (2016). Food fingerprinting: Metabolomic approaches for geographical origin discrimination of hazelnuts (*Corylus avellana*) by UPLC-QTOF-MS, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(48), 9253–9262.

Kolayli, S., Can, Z., Yildiz, O., Sahin, H. and Karaoglu, S.A. (2016). A comparative study of the antihyaluronidase, antiurease, antioxidant, antimicrobial and physicochemical properties of different unifloral degrees of chestnut (*Castanea sativa* Mill.) honeys, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31, 96-104.

Kushnir, I. (1979). Sensitive thin layer chromatographic detection of high fructose corn syrup and other adulterants in honey, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 62, 917-920.

Laaroussi, H., Bouddine, T., Bakour, M., Ousaaid, D. and Lyoussi, B. (2020). Physicochemical Properties, Mineral Content, Antioxidant Activities, and Microbiological Quality of Bupleurum spinosum Gouan Honey from the Middle Atlas in Morocco, *Hindawi Journal of Food Quality*.

Lachman, J., Orsak, M., Hejtmankova, A. and Kovarova, E. (2010). Evaluation of antioxidant activity and total phenolics of selected Czech honeys, *Food Sci. Technol.* 43, 52-58.

Lee, H. and Nagy, S. (1990). Relative reactivities of sugars in the formation of 5-hydroxymethylfurfural in sugar-catalyst model systems 1, *J. Food Process. Preserv.*, 14, 171–178.

Leite, J.M.C., Costa, L.S.M., Quinteiro, L.M.C., Trugo, L.C., Barth, O. M., Dutra, V.M.L. and De Maria, C.A.B. (2000). Determination of oligosaccharides in Brazilian honeys of different botanical origin, *Food Chemistry*, 70, 93-98.

Levent, O. (2011). Gün Kurusu Malatya Kayıslarının Naturel Bileşikler İle Raf Ömrünün Uzatılması (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Makhloufi, C., Taibi, K. And Abderrahim, L.A. (2020). Characterization of Invertase and Diastase Activities, 5-Hydroxymethylfurfural Content and Hydrogen Peroxide Production of Some Algerian Honeys, *Iran J Sci Technol Trans Sci*, 44,1295–1302.

Manzanares, B., García, Z.H., Galdón B.R., Rodríguez E.R. and Romero C.D. (2014). Physicochemical characteristics of minor monofloral honeys from Tenerife, Spain, *LWT-Food Science and Technology*, 55, 572-578.

Mato, I., Huidobro, F.J., Lozano, S. J. and Sancho, T. M. (2006). Rapid Determination of Nonaromatic Organic Acids in Honey by Capillary Zone Electrophoresis with Direct Ultraviolet Detection, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1541-1550.

Maté, A.P., Osés, S.M., Marcazzan, G.L., Gardini, S., Muiño, M.A.F. and Sanchoa, M.T. (2018). Sugar composition and sugar-related parameters of honeys from the northern Iberian Plateau, *Journal of Food Composition and Analysis*, 74, 34-43.

Mateo, R. and Bosch-Reig, F. (1997). Sugar profiles of Spanish unifloral honeys, *Food Chemistry*, 60, 33-41.

Megherbi, M., Herbreteau, B., Faure, R. and Salvador, A. (2009). Polysaccharides as a marker for Detection of Corn Sugar Syrup Addition in Honey, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 2105-2111.

Mehryar, L., Esmaili, M. (2011). Honey and honey adulteration detection: A review. In *Proceedings of the 11th International Congress on Engineering and Food*, (pp. 1713–1714). Athens, Greece, 22–26 May 2011.

Molina, O.F., Alizadeh, K., Bucarey, S.A., Zúñiga, E.C. and Quiral, P.V. (2020). Analysis of organic molecules, physicochemical parameters, and pollen as indicators for authenticity, botanical origin, type and quality of honey samples examined, *International Journal of Food Properties*, 23:1, 2242-2256.

Morales, V., Corzo, N. and Sanz, M.L. (2008). HPAEC-PAD oligosaccharide analysis to detect adulteration of honey with sugar syrups, *Food Chemistry*, 107, 922–928.

Muli, E., Munguti, A. and Raina, S.K. (2007). Quality of Honey Harvested and Processed Using Traditional Methods in Rural Areas of Kenya, *Acta Vet. Brno.* 76, 315-320.

Nayik, G.A., Dar, B.N. and Nanda, V. (2019). Physico-chemical, rheological and sugar profile of different unifloral honeys from Kashmir valley of India, *Arabian Journal of Chemistry*.

Oroian, M., Ropciuc and S., Paduret, S. (2018). Honey authentication using rheological and physicochemical properties, *J Food Sci Technol.*, 55(12), 4711–4718.

Osato, M. S., Reddy, S. G. and Graham, D. Y. (1999). Osmotic Effect of Honey on Growth and Viability of *Helicobacter pylori*, *Digestive Diseases and Sciences*, 44, 462-464.

Ouchemoukh, S., Schweitzer, P., Bey, M.B., Kadji, H.D. and Louaileche, H. (2010). HPLC sugar profiles of Algerian honeys, *Food Chemistry* 121, 561–568.

Pascual-Maté, A., Osés, S.M., Marcazzan, G.L., Gardini, S., Muiño, M.A.F. and Sanchoa, M.T. (2018). Sugar composition and sugar-related parameters of honeys from the northern Iberian Plateau, *Journal of Food Composition and Analysis*, 74, 34–43.

Pauliuc, D., Dranca, F. and Oroian, M. (2020). Antioxidant Activity, Total Phenolic Content, Individual Phenolics and Physicochemical Parameters Suitability for Romanian Honey Authentication, *Foods*, 9, 306.

- Pereira^a, J.R., Campos^b, A.N.R., Oliveir^a, F.C., Silv^a, V.R.O., David^c, G.F., Silva^a, J.G., Nascimento^a, W.W., Silv^a, M. H.L. and Denadaia^a, A.M.L.** (2020). Physical-chemical characterization of commercial honeys from MinasGerais, Brazil, *Food Bioscience*, 36,100644.
- Peters, F.T., Drummer, O.H and Musshoff, F.** (2007). Validation of new methods, *Forensic Science International*, 165, 216–224.
- Primorac, L., Flanjak, I., Kenjeric, D., Bubalo, D. and Topolnjak, Z.** (2011). Specific Rotation and Carbohydrate Profile of Croatian Unifloral Honeys, *Czech J. Food Sci.*, 29, 515–519.
- Rosa, A., Tuberoso, C.I.G., Atzeri, A., Melis, M.P., Bifulco, E. and Dessì, M.A.** (2011). Antioxidant profile of strawberry tree honey and its marker homogentisic acid in several models of oxidative stress, *Food Chem.*, 129 (3), 1045–1053.
- Ruoff, K., Iglesias, M.T., Luginbuhl, W., Bosset, J.O., Bogdanov, S. and Amado, R.** (2006). Quantitative analysis of physical and chemical measurands in honey by mid-infrared spectrometry, *Eur Food Res Technol*, 223, 22–29.
- Ruoff, K., Luginbuhl, W., Bogdanov, S., Bosset, J.O., Estermann, B., Ziolk, T., Kheradmandan, S. and Amado, R.** (2007). Quantitative determination of physical and chemical measurands in honey by near-infrared spectrometry, *Eur Food Res Technol*, 225, 415–423.
- Ruiz-Matute, A.I., Brokl, M., Soria, A.C., Sanz, M.L. and Martínez-Castro, I.** (2010). Gas chromatographic–mass spectrometric characterisation of tri- and tetrasaccharides in honey, *Food Chemistry*, 120, 637–642.
- Ruiz-Matute, A.I., Sanz, M.L., Sanchez, S.R. and Castro, I. M.** (2010). Detection of adulterations of honey with high fructose syrups from inulin by GC analysis, *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 273–276.
- Ruiz- Matute, A.I., Weiss, M., Sammartaro, D., Finely, J. and Sanz, M.L.** (2010). Carbohydrate Composition of High-Fructose Corn Syrups (HFCS) Used for Bee Feeding: Effect on Honey Composition, *J. Agric. Food Chem.*, 58, 7317–7322.
- Ruiz-Matute, A.I., Soria, A.C., Martínez-Castro, I. and Sanz, M.L.** (2007). A new methodology based on GC-MS to detect honey adulteration with commercial syrups, *J. Agric. Food Chem.*, 55, 7264–7269.
- Rybak-Chmielewska, H., Szczesna, T., Was, E., Jaskiewicz, K. and Teper, D.** (2013). Characteristics of Polish unifloral honeys IV honeydew honey, mainly *Abies alba* L. *J Apic Sci*, 57, 51–59.
- Sağdıç, O., Silici, S. and Ekici, L.** (2013). Evaluation of the phenolic content, antiradical, antioxidant, and antimicrobial activity of different floral sources of honey. *Int J Food Prop*, 16, 658–666.

Saito, K. and Tomita, F. (2000). Diffructose Anhydrides: Their Mass-Production and Physiological Functions, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 64, 1321-1327.

Sakač, M.B., Jovanova, P.T., Marića, A.Z., Pezob, L.L., Kevrešana, Z.S., Novakovića, A.R. and Nedeljkovića, N.M. (2019). Physicochemical properties and mineral content of honey samples from Vojvodina (Republic of Serbia), *Food Chemistry*, 276, 15–21.

Santos, A., Moreira, R.F.A. and, De Maria, C.A.B. (2015). Study of the principal constituents of tropical angico (*Anadenanthera* sp.) honey from the atlantic forest, *Food Chemistry*, 171, 421–425.

Sanz, M. L., Sanz, J., and Martí'nez-Castro, I. (2004). Gas chromatographic–mass spectrometric method for the qualitative and quantitative determination of disaccharides and trisaccharides in honey, *Journal of Chromatography A*, 1059, 143–148.

Sanz, M. L., Dolores, Del Castillo, M., Corzo, N. and Olano, A. (2003). “2-Furoylmethyl Amino Acids and Hydroxymethylfurfural as Indicators of Honey Quality”, *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 51, 4278-4283.

Sanz, M.L., Gonzalez, M., Lorenzo, C., Sanz, J., and Castro, I.M. (2004). A contribution to the differentiation between nectar honey and honeydew honey, *Food Chemistry*, 9, 313–317.

Senyuva, H.Z., Gilbert, J., Silici, S., Charlton, A., Dal, C., Gürel, N. and Cimen, D. (2009). Profiling Turkish Honeys to Determine Authenticity Using Physical and Chemical Characteristics, *J. Agric. Food Chem.*, 57, 3911–3919.

Serem, J.C. and Bester, M.J. (2012). Physicochemical properties, antioxidant activity and cellular protective effects of honeys from southern Africa, *Food Chem.*, 133 (4), 1544–1550.

Serpen, A., Gökmen, V., Pellegrini N. and Fogliano, V. (2008). Direct measurement of the total antioxidant capacity of cereal products, *Journal of Cereal Science*, 48, 816-820.

Serrano, S., Villarejo, M., Espejo, R. and Jodral M. (2004). Chemical and physical parameters of Andalusian honey: Classification of Citrus and Eucalyptus honeys by discriminant analysis, *Food Chemistry*, 87, 619-625.

Schievano, E., Tonoli, M. and Rastrelli, F. (2017). NMR Quantification of Carbohydrates in Complex Mixtures. A Challenge on Honey, *Analytical Chemistry*, 89, 13405–13414.

Scripcă, L.A., Norocel, L. and Amariei, S. (2019). Comparison of Physicochemical, Microbiological Properties and Bioactive Compounds Content of Grassland Honey and other Floral Origin Honeys, *Molecules*, 24, 2932.

Siddiqui, A.J., Musharraf, S. G., Choudhary, M.I. and Rahman, A. (2017). Application of analytical methods in authentication and adulteration of honey, *Food Chemistry*, 217, 687-698.

- Siddiqui, IR.** (1970). The sugars of honey, *Adv Carbohydr Chem.*, 25, 285– 309.
- Silva, P.M., Gonzaga, L.V., Biluca F.C., Schulz, M., Vitali, L., Micke, G.A., Costa, A.C.O. and Fett, R.** (2020). Stability of Brazilian *Apis mellifera* L. honey during prolonged storage: Physicochemical parameters and bioactive compounds, *LWT-Food Science and Technology*, 129.
- Silva, M., Gauche, C., Gonzaga, V. L., Costa, O. C. and Fett, R.** (2016). Honey: Chemical composition, stability and authenticity, *Food Chemistry*, 196, 309-323.
- Singh, I. and Singh, S.** (2018). Honey moisture reduction and its quality, *Journal of Food Science and Technology*, 55, 3861-3871.
- Sivakesava, S. and Irudayaraj, J.** (2001). Detection of inverted beet sugar adulteration of honey by FTIR spectroscopy, *J Sci Food Agric* 81:683-690.
- Stojkovic, M., Cvetkovic, D., Savic, A., Trivunovic, L.T., Velemir, A., Papuga, S. and Zabic, M.** (2020). Changes in the physicochemical, antioxidant and antibacterial properties of honeydew honey subjected to heat and ultrasound pretreatments, *J Food Sci Technol*.
- Taha, E.A., Kahtani, S. and Taha, R.** (2020). Comparison of the physicochemical characteristics of sidr (*Ziziphus* spp.) honey produced by *Apis florea* F. and *Apis mellifera* L., *Journal of Apicultural Research*.
- Tahmasbi, M., Khoshayand, M., Tahmasbi, G. and Shirvani, F.** (2015). Determination of the total antioxidant potential in Iranian honey as well as their radical scavenging activity, *Bull. Environ. Pharm. Life Sci.* 4 (8), 43-47.
- Terrab, A., Recamales, A.F., Hernanz, D. and Heredia, F.J.** (2004). Characterization of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents, *Food Chemistry*, 88, 537-542.
- Terrab, A., González, A. G., Díez, M. J. and Heredia, F. J.** (2003). Characterisation of Moroccan unifloral honeys using multivariate analysis. *European Food Research and Technology*, 218(1), 88–95.
- Terrab, A., Díez, M. J., & Heredia, F. J.** (2003). Palynological, physico-chemical and colour characterization of Moroccan honeys: III. Other unifloral honey types, *International Journal of Food Science and Technology*, 38, 395–402.
- Tolon, B.** (1999). Muğla ve Yöresi Çam Ballarının Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Bir Araştırma (Doktora Tezi). Ege Üniv., Fen Bil. Enst., İzmir.
- Tomczyk, M., Milek, M., Sidor, E., Kapusta, I., Nczuk, W. L., Puchalski, C. and D'zuga, M.** (2019). The Effect of Adding the Leaves and Fruits of *Morus alba* to Rape Honey on Its Antioxidant Properties, Polyphenolic Profile, and Amylase Activity, *Molecules* 2020, 25, 84.

- Tuchado, P., Martos, I., Bortolotti, L., Sabatini, A.G., Ferreres, F. and Tomasbarberan, F.A.** (2009). Use of quinoline alkaloids as a markers of the floral origin of chestnut honey, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 5680-5686.
- Truzzi, C., Illuminati, S., Annibaldi, A., Finale, C., Rossetti, M., Scarponi, G.** (2014). Physicochemical properties of honey from Marche, Central Italy: classification of unifloral and multifloral honeys by multivariate analysis, *Nat. Prod. Commun.* 9, 1934578X1400901117.
- Vazquez, L., Verdu, A., Miquel, A., Burlo, F. and Carbonell, A.A.** (2007). Changes in physico-chemical properties, hydroxymethylfurfural and volatile compounds during concentration of honey and sugars in Alicante and Jijona Turron, *Euro Food Res Technology*, 225, 757-767.
- Wang, J., Xue, X., Du, X., Cheng, Ni., Chen, L., Zhao, J., Zheng, J., and Cao, W.** (2014). Identification of Acacia Honey Adulteration with Rape Honey Using Liquid Chromatography–Electrochemical Detection and Chemometrics, *Food Anal. Methods*, 7, 2003–2012.
- Weston, R.J. and Brocklebank, L.K.** (1999). The oligosaccharide composition of some New Zealand honeys, *Food Chemistry*, 64, 33-37.
- Wetwitayaklung, P., Narakornwit, W., Sratthaphut, L. and Wangwattana, B.** (2018). Physicochemical analysis and determination of di- and tri-saccharide content in Longan, Litchi and Siam weed honeys of Thailand, *Journal of Apicultural Research*, 57, 175–185.
- White, J.W., Winters, K.** (1989). Honey protein as internal standard for stable carbon isotope ratio detection of adulteration of honey, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 72, 907-911.
- White, Jr.** (1978). Honey. In: Chichester, C.O. (Ed.), *Advances in Food Research*. Springer, 287–374.
- Wilczyn´ ska, A.** (2010). Phenolic content and antioxidant activity of different types of polish honey – a short report, *Polish J. Food Nutr. Sci.*, 60, 309–313.
- Wu, L., Du, B., Heyden, Y. V., Chen, L., Zhao, L., Wang, M. and Xue, X.** (2017). Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey, *Trends in Analytical Chemistry*, 86, 25-38.
- Xagoraris, M., Lazarou, E., Kaparakou, E. H., Alissandrakis, E., Tarantilis, P.A. and Pappas, C.S.** (2020). Botanical origin discrimination of Greek honeys: physicochemical parameters versus Raman spectroscopy, *J Sci Food Agric*.
- Xue, X., Wang, Q., Li, Y., Wu, L., Chen, L. and Zhao, J.** (2013). 2-Acetylfuran-3-Glucopyranoside as a Novel Marker for the Detection of Honey Adulterated with Rice Syrup, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 7488-7493.

Yabancı, N. (2010). İnulin ve oligofruktozların insan sağlığı ve beslenmesi üzerine etkileri, *Akademik Gıda*, 8, 49-54.

Yücel, Y. and Sultanoglu, P. (2013). Characterization of honeys from Hatay region by their physicochemical properties combined with chemometrics, *Food Bioscience*, 1, 16–25.

Zhou, J., Qi, Y., Ritho, J., Duan, L., Wu, L., Diao, Q., Li, Y. and Zhao, J. (2014). Analysis of maltooligosaccharides in honey samples by ultra-performance liquid chromatography coupled with evaporative light scattering detection, *Food Research International*, 56, 260–265.

Zhu, X., Li S., Shan, Y., Zhang, Z., Li, G.Y and Su, D.L. (2010). Detection of adulterants such as sweeteners materials in honey using near-infrared spectroscopy and chemometrics, *Journal Food Eng*, 101, 92-97.



EKLER

EK A : Bal örneklerindeki HMF miktarına ait SPSS istatistiksel analiz sonuçları

Çizelge A.1 : Ekincik Çam Balı HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	35,1300			
10,00	3		36,8400		
20,00	3			37,9200	
40,00	3				39,9100
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.3 : Kestane Kastamonu HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	37,1200			
10,00	3		37,8700		
20,00	3			39,1800	
40,00	3				40,3300
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.2 : Kestane Zonguldak HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	41,5200			
20,00	3		43,3200		
10,00	3			43,5700	
,00	3				43,9300
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.4 : Püren HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	25,7300			
10,00	3		28,0800		
20,00	3			30,1400	
40,00	3				33,4300
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.5 : Püren Yatağan HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	33,1700			
10,00	3		34,1700		
20,00	3			35,5300	
40,00	3				38,5300
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.7 : Kestane B. Köyü HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	25,8900			
10,00	3		27,9200		
20,00	3			30,1800	
40,00	3				33,5900
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.6 : Orman Gülü+Çiçek HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
10,00	3		36,8600		
20,00	3			37,8000	
40,00	3				40,0800
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.8 : Kestane Artvin HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	38,4000			
10,00	3		39,7300		
20,00	3			40,7400	
40,00	3				41,7700
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.9 : Çambalı Bencik HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	29,5500			
10,00	3		31,7600		
20,00	3			33,5000	
40,00	3				36,8500
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.11 : Kara Buğday HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	41,1100			
10,00	3		41,8000		
20,00	3			42,4100	
40,00	3				43,3900
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.10 : Ekme Kekik HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	34,1400			
10,00	3		35,5400		
20,00	3			36,7700	
40,00	3				37,7700
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.12 : Van-24 HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	36,7000			
10,00	3		37,3600		
20,00	3			38,4200	
40,00	3				40,5400
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.13 : Yeni Hayıt-1HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	41,1600			
10,00	3		41,8000		
20,00	3			42,4600	
40,00	3				43,5400
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.15 : Soyyigit Karaçalı HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	38,0900			
10,00	3		39,1200		
20,00	3			40,8400	
40,00	3				41,7200
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.14 : Bay Meşe HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	41,6700			
10,00	3		42,2100		
20,00	3			42,7500	
40,00	3				44,0600
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Çizelge A.16 : Maydanoz Hatay HMF

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	34,6000			
10,00	3		35,5800		
20,00	3			37,0900	
40,00	3				38,9100
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

EK B : Bal örneklerindeki glikoz, fruktoz ve sakkaroz a ait SPSS istatistiksel analiz sonuçları

Çizelge B.1 : Ekincik Çam Balı Glikoz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1
,00	3	21,9200
10,00	3	22,2600
20,00	3	22,3100
40,00	3	23,4900
Sig.		,358

Çizelge B.2 : Ekincik Çam Balı Fruktoz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1
,00	3	29,1800
10,00	3	29,9400
40,00	3	30,9800
20,00	3	30,9900
Sig.		,234

Çizelge B.3 : Ekincik Çam Balı Sakkaroz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1 2 3 4
10,00	3	2,8650
20,00	3	2,9750
,00	3	3,0250
40,00	3	3,0900
Sig.		1,000 1,000 1,000 1,000

Çizelge B.4 : Kestane Zonguldak Glikoz

Duncan ^a			
fs	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2 3
,00	3	26,1300	
40,00	3	26,3800	
10,00	3	26,8000	
20,00	3	26,8700	
Sig.		1,000 1,000	,378

Çizelge B.5 : Kestane Zonguldak Fruktoz

Duncan ^a				
fs	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3 4
40,00	3	32,2900		
20,00	3	33,2800		
10,00	3	34,2600		
,00	3	35,7700		
Sig.		1,000 1,000 1,000	1,000	

Çizelge B.6 : Kestane Zonguldak Sakkaroz

Duncan ^a			
fs	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2 3
40,00	3	2,3800	
20,00	3	2,6700	
10,00	3	2,9300	
,00	3	3,0700	
Sig.		1,000 1,000	,119

**Çizelge B.7 : Kestane Kastamonu
Glikoz**

Duncan ^a			
fs	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
40,00	3	23,7800	
20,00	3		24,0600
10,00	3		24,0800
,00	3		24,0900
Sig.		1,000	,696

**Çizelge B.8 : Kestane Kastamonu
Fruktoz**

Duncan ^a				
fs	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
40,00	3	31,2800		
20,00	3		31,6200	
10,00	3		31,8700	
,00	3			33,5600
Sig.		1,000	,056	1,000

Çizelge B.9 : Kestane Kastamonu Sakkaroz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	2,3000			
20,00	3		2,6100		
10,00	3			2,8700	
,00	3				3,1800
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.10 : Püren Glikoz

Duncan ^a				
fs	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
10,00	3	21,6300		
20,00	3	21,7200		
,00	3		22,2400	
40,00	3			22,7800
Sig.		,272	1,000	1,000

Çizelge B.11 : Püren Fruktoz

Duncan ^a				
fs	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
,00	3	28,7000		
10,00	3		29,3700	
20,00	3			29,7900
40,00	3			29,9100
Sig.		1,000	1,000	,165

Çizelge B.12 : Püren Sakkaroz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	2,2000			
20,00	3		2,5100		
10,00	3			2,8900	
,00	3				3,3000
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.13 : Püren Yatağan Glikoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
,00	3	21,1000			
10,00	3		21,8300		
20,00	3			22,4800	
40,00	3				22,8900
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.14 : Püren Yatağan Fruktöz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2		
,00	3	29,4700			
10,00	3		30,0600		
20,00	3		30,1100		
40,00	3		30,2000		
Sig.		1,000	,124		

Çizelge B.15 : Püren Yatağan Sakkaroz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	
40,00	3	1,3100			
20,00	3	1,5000			
10,00	3		1,7200		
,00	3			2,3000	
Sig.		,055	1,000	1,000	

Çizelge B.16 : Orman Gülü+Çiçek Glikoz

Duncan ^a				
fs	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
40,00	3	26,9100		
20,00	3		27,3600	
10,00	3		27,5200	
,00	3			28,3400
Sig.		1,000	,086	1,000

Çizelge B.17 : Orman Gülü+Çiçek Fruktöz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	33,4300			
20,00	3		34,7100		
10,00	3			36,6800	
,00	3				39,5200
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.18 : Orman Gülü+Çiçek Sakkaroz

Duncan ^a				
fs	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	
40,00	3	2,4500		
20,00	3	2,5000		
10,00	3	2,5800		
,00	3			2,8400
Sig.		,145	1,000	

Çizelge B.19 : Kestane B. Köyü Glikoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	24,5000			
20,00	3		24,7800		
10,00	3			25,4400	
,00	3				26,1000
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.20 : Kestane B. Köyü Fruktöz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1			
40,00	3	30,0400			
,00	3	30,0500			
10,00	3	30,0500			
20,00	3	30,0600			
Sig.		,791			

Çizelge B.21 : Kestane B. Köyü Sakkaroz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	2,1000			
20,00	3		2,3000		
10,00	3			2,5400	
,00	3				3,1300
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.22 : Kestane Artvin Glikoz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1 2
,00	3	23,1700
10,00	3	23,5200
20,00	3	23,5900
40,00	3	23,6900
Sig.		1,000 ,078

Çizelge B.23 : Kestane Artvin Fruktöz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1 2
,00	3	29,9100
20,00	3	29,9100
40,00	3	29,9400
10,00	3	30,2600
Sig.		,696 1,000

Çizelge B.24 : Kestane Artvin Sakkaroz

Duncan ^a				
fs	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
40,00	3	1,8600		
20,00	3		2,0800	
10,00	3			2,3300
,00	3			2,5000
Sig.		1,000	1,000	,074

Çizelge B.25 : Çambalı Bencik Glikoz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1
,00	3	23,5300
10,00	3	23,5600
20,00	3	23,6200
40,00	3	23,7200
Sig.		,059

Çizelge B.26 : Çambalı Bencik Fruktoz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1 2 3 4
,00	3	29,9000
10,00	3	30,3700
20,00	3	30,9400
40,00	3	31,9200
Sig.		1,000 1,000 1,000 1,000

Çizelge B.27 : Çambalı Bencik Sakkaroz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1 2
40,00	3	2,2650
20,00	3	2,3650 2,3650
10,00	3	2,4150 2,4150
,00	3	2,4950
Sig.		,082 ,115

Çizelge B.28 : Ekme Kekik Glikoz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1 2 3 4
40,00	3	26,7800
20,00	3	27,6200
10,00	3	28,2900
,00	3	28,8900
Sig.		1,000 1,000 1,000 1,000

Çizelge B.29 : Ekme Kekik Fruktoz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1 2
10,00	3	31,3300
40,00	3	31,3500
20,00	3	31,4200
,00	3	31,9000
Sig.		,278 1,000

Çizelge B.30 : Ekme Kekik Sakkaroz

Duncan ^a		
fs	N	Subset for alpha = 0.05
		1 2 3
40,00	3	1,9400
20,00	3	2,0400 2,0400
10,00	3	2,1200 2,1200
,00	3	2,2200
Sig.		,103 ,167 ,103

Çizelge B.31 :Kara Buğday Glikoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	28,3300			
20,00	3		29,1300		
10,00	3			29,7000	
,00	3				30,3800
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.32 :Kara Buğday Fruktoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	
40,00	3	33,6200			
20,00	3		34,6100		
10,00	3		34,7200		
,00	3			35,1000	
Sig.		1,000	,195	1,000	

Çizelge B.33 :Kara Buğday Sakkaroz

Duncan ^a				
fs	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	
40,00	3	2,1100		
20,00	3	2,1300		
10,00	3		2,3200	
,00	3		2,3950	
Sig.		,713	,213	

Çizelge B.34 :Van-24 Glikoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	26,2400			
20,00	3		26,6000		
10,00	3			27,3200	
,00	3				28,1800
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.35 :Van-24 Fruktoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2		
40,00	3	30,8600			
20,00	3	30,9000			
10,00	3		31,1900		
,00	3		31,3000		
Sig.		,602	,195		

Çizelge B.36 :Van-24 Sakkaroz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	
40,00	3	1,8650			
20,00	3		1,9500		
10,00	3			2,0500	
,00	3			2,0900	
Sig.		1,000	1,000	,181	

Çizelge B.37 :Yeni Hayıt-1 Glikoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	24,8700			
20,00	3		25,4300		
10,00	3			26,3100	
,00	3				26,9300
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.38 :Yeni Hayıt-1 Fruktoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	31,4200			
20,00	3		32,1500		
10,00	3			33,1000	
,00	3				34,1300
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.39 :Yeni Hayıt-1 Sakkaroz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	2,2600			
20,00	3		2,3850		
10,00	3			2,5200	
,00	3				2,6300
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.40 :Bay Meşe Glikoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	24,8800			
20,00	3		25,7400		
10,00	3			26,1600	
,00	3				26,8500
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.41 :Bay Meşe Fruktoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	
40,00	3	30,1600			
20,00	3	30,2500			
10,00	3		30,4300		
,00	3			30,6500	
Sig.		,216	1,000	1,000	

Çizelge B.42 :Bay Meşe Sakkaroz

Duncan ^a					
	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	2,4150			
20,00	3		2,5850		
10,00	3			2,8100	
,00	3				3,1150
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.43 :Soyyigit Karaçalı Glikoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	29,8000			
20,00	3		30,8600		
10,00	3			31,2400	
,00	3				32,3000
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.44 :Soyyigit Karaçalı Fruktöz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	31,7100			
20,00	3		32,4000		
10,00	3			33,5000	
,00	3				37,7300
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.45 :Soyyigit Karaçalı Sakkaröz

Duncan ^a			
fs	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
40,00	3	1,9650	
20,00	3	1,9950	
10,00	3		2,0800
,00	3		2,1000
Sig.		,145	,294

Çizelge B.46 :Maydanoz Hatay Glikoz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	31,3900			
20,00	3		31,9400		
10,00	3			32,4700	
,00	3				33,5100
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.47 :Maydanoz Hatay Fruktöz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	31,7800			
20,00	3		32,2600		
10,00	3			32,9100	
,00	3				34,0600
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Çizelge B.48 :Maydanoz Hatay Sakkaröz

Duncan ^a					
fs	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40,00	3	2,1300			
20,00	3		2,3350		
10,00	3			2,5350	
,00	3				2,6400
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Tamer ARSLAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2006, İnönü Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2014, İnönü Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans
- **Doktora** : 2021, İnönü Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora

MESLEKİ DENEYİM:

- 2011-2018 İnönü Üniversitesinde çalıştı.
- 2018-.... Malatya Turgut Özal Üniversitesinde çalıştı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR (Makaller, Bildiriler, Patentler v.b.)

- **Arslan, T., Durmaz, G., Yıldız, O. & Özdemir, D. (2021, June).** Determination of Adulteration in Honeys with Wheat Starch Based High Fructose Syrup In 2021 International Conference on Raw Materials to Processed Foods (RP FOODS) (poster).