



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI BALLARA EKLENEN LİMON SUYU KONSANTRESİNİN HMF
OLUŞUMUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nisa Sevinç CANER

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2022

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI BALLARA EKLENEN LİMON SUYU KONSANTRESİNİN HMF
OLUŞUMUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nisa Sevinç CANER
(19278347015)**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Rasim Alper ORAL

EYLÜL 2022

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 19278347015 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Nisa Sevinç CANER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “FARKLI BALLARA EKLENEN LİMON SUYU KONSANTRESİNİN HMF OLUŞUMUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Rasim Alper ORAL**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Rasim Alper ORAL**
Bursa Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gökçen YILDIZ
Bursa Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gülçin YILDIZ
İğdır Üniversitesi

Teslim Tarihi : Eylül 2022
Savunma Tarihi : 01 Eylül 2022



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Nisa Sevinç CANER

İmzası :

X X X X



Canım annem ve canım babama,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda bana yardımcı olan ve beni yönlendiren tez danışmanım Doç. Dr. Rasim Alper ORAL'a, tez süresi boyunca yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Hüseyin DEMİRCAN'a teşekkür ederim.

Tez sürecimde manevi desteğini esirgemeyen ve her zaman hissettiren, lisans sürecim boyunca sadece mühendislik alanıyla kalmayıp hayata dair şeylerde öğreten canım hocam Doç. Dr. Dilek ANGIN'a teşekkür ederim. Tez çalışmasının laboratuvar sürecinde manevi desteğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Neslihan DÜNDAR'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışması esnasında yardımlarını ve manevi desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Kübra UZUNER'e ve Yakup ÇAKMAK'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresince sürekli yanımda olan ve bu yüksek lisans tezini yazmam konusunda desteğini esirgemeyen Tubanur TÜRK'e, Eylem KARAKUŞ'a ve Kübranur MENGİL'e teşekkür ederim.

Bu tez sürecinde bana yoldaş olan, sürekli destekleyen ve zor anlarımda her zaman yanımda olan canım arkadaşım Mevlüde ERYILDIZ'a çok teşekkür ederim.

Tez sürecim boyunca desteklerini maddi, manevi desteğini esirgemeyen canım kardeşlerime teşekkür ederim. Her anlamda yanımda, eğitimim için her koşulu göze alan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen canım annem ve canım babama sonsuz teşekkür ederim.

Eylül 2022

Nisa Sevinç CANER
Gıda Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1 Bal	5
2.1.1 Balın tanımı.....	5
2.1.2 Balın bileşimi	5
2.1.3 Balın sınıflandırılması ve çeşitleri	6
2.1.4 Balın ürün özellikleri	7
2.1.5 Balın kimyasal özellikleri	7
2.1.5.1 Suda çözünür kuru madde (briks değeri)	7
2.1.5.2 Balda pH	8
2.1.5.3 Serbest asitlik	9
2.1.5.4 Şeker içeriği	10
2.1.5.5 Toplam fenolik madde	11
2.1.5.6 Antioksidan kapasite (DPPH)	12
2.1.5.7 Balda HMF (Hidroksimetilfurfural).....	13
2.2 Limon Suyu Konsantresi	15
2.2.1 Limon suyu konsantresi tanımı	15
2.2.2 Limonun bileşimi	15
2.2.3 Limon suyunda HMF	16
3. MATERYAL VE METOT	18
3.1 Materyal	18
3.2 Metot	18
3.2.1 Bal örneklerinin hazırlanması	18
3.2.2 Balda pH tayini	18
3.2.3 Suda çözünür kuru madde tayini (briks değeri)	19
3.2.4 Serbest asitlik tayini	19
3.2.5 Toplam fenolik madde tayini	19
3.2.6 Antioksidan kapasite tayini (DPPH)	20
3.2.7 Lane-Eynon metodu ile şeker tayini	21
3.2.7.1 Hazırlanan kimyasal çözeltiler	21
3.2.7.2 İndirgen ve toplam şeker tayini.....	22
3.2.8 HMF analizi	25

3.3 İstatistiksel Analiz	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	26
4.1 Suda Çözünür Kuru Madde (Briks Değeri).....	26
4.2 Balın pH Değeri	28
4.3 Balın Serbest Asitlik Değeri.....	30
4.4 Balda İndirgen Şeker ve Toplam Şeker.....	32
4.5 Balda Sakkaroz Miktarı.....	35
4.6 Balda Toplam Fenolik Madde Miktarı.....	37
4.7 Balda Antioksidan Kapasite	40
4.8 Balda HMF İçeriği	43
5. SONUÇ.....	48
KAYNAKLAR	50
EKLER.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	59



KISALTMALAR

μL	: Mikrolitre
μm	: Mikrometre
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
F	: Faktör
g	: Gram
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
HMF	: 5- Hidroksimetil furfural
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
kg	: Kilogram
L	: Litre
m	: Kütle
meq	: Miliekivalent
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
N	: Normalite
nm	: Nanometre
pH	: Hidrojenin gücü
s	: Saniye
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
v	: Hacim
w	: Kütle

SEMBOLLER

% : Yüzde
°C : Derece



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Balın ürün özellikleri.....	7
Çizelge 2.2 : Çam ballarının bazı özellikleri	8
Çizelge 2.3 : Kestane ballarının bazı özellikleri.....	9
Çizelge 2.4 : Karışık çiçek ballarının bazı özellikleri.....	10
Çizelge 2.5 : 11 farklı Hindistan ticari ballarının bazı özellikleri.	11
Çizelge 2.6 : Balların bazı özellikleri.	13
Çizelge 2.7 : Doğu Karadeniz bölgesindeki salgı ballarının bazı özellikleri.	13
Çizelge 2.8 : Muğla ilinde üretilen ballarının bazı özellikleri.....	15
Çizelge 2.9 : Limonun yapısında bulunan temel bileşenler ve vitaminler.	16
Çizelge 2.10 : Limon suyu konsantresinde HMF oluşumu.	17
Çizelge 4.1 : Bal numunelerinin suda çözünür kuru madde (Briks) değerleri.	26
Çizelge 4.2 : Bal numunelerinin pH değerleri.....	28
Çizelge 4.3 : Bal numunelerinin serbest asitlik değerleri.	31
Çizelge 4.4 : Bal numunelerinin indirgen şeker ve toplam şeker değerleri.....	33
Çizelge 4.5 : Bal numunelerinin sakkaroz değerleri.....	36
Çizelge 4.6 : Bal numunelerinin toplam fenolik madde miktarı değerleri.	38
Çizelge 4.7 : Bal numunelerinin antioksidan kapasite değerleri.	41
Çizelge 4.8 : Bal numunelerinin HMF değerleri.	44
Çizelge A.1 : Çam ballarının 25 °C'deki korelasyon değerleri.....	56
Çizelge A.2 : Çam ballarının 35 °C'deki korelasyon değerleri.....	56
Çizelge A.3 : Çam ballarının 45 °C'deki korelasyon değerleri.....	56
Çizelge A.4 : Çiçek ballarının 25 °C'deki korelasyon değerleri.....	57
Çizelge A.5 : Çiçek ballarının 35 °C'deki korelasyon değerleri.....	57
Çizelge A.6 : Çiçek ballarının 45 °C'deki korelasyon değerleri.....	57
Çizelge A.7 : Kestane ballarının 25 °C'deki korelasyon değerleri.	58
Çizelge A.8 : Kestane ballarının 35 °C'deki korelasyon değerleri.	58
Çizelge A.9 : Kestane ballarının 45 °C'deki korelasyon değerleri.	58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Fenolik asitlerin karbon iskelet yapısı ve isimlendirilmesi.	12
Şekil 2.2 : HMF'nin kimyasal yapısı.	14
Şekil 3.1 : Hazırlanan numune kavanozu.	19



FARKLI BALLARA EKLENEN LİMON SUYU KONSANTRESİNİN HMF OLUŞUMUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada çam, çiçek ve kestane ballarına limon suyu konsantresi ilave edilmesiyle başlangıç ve depolama süresince balların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişiminin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda çam, çiçek ve kestane ballarının içerisine %0, %1, %2 ve %3 limon suyu konsantresi ilave edilerek balların suda çözünür kuru madde (briks), pH, serbest asitlik, indirgen şeker, toplam şeker, sakkaroz, toplam fenolik madde miktarı, antioksidan kapasite ve HMF analizleri yapılmıştır. Bununla birlikte içerisine %0, %1, %2 ve %3 limon suyu konsantresi ilave edilen çam, çiçek ve kestane balları 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıkta 6 ay süre ile depolanmıştır. Balların 0. ay, 3. ay ve 6. ayda toplam fenolik madde miktarları, antioksidan kapasiteleri ve HMF seviyeleri takip edilmiştir.

Bal örneklerinin ortalama suda çözünür kuru madde (briks) değerleri %78,83-82,00 aralığında tespit edilmiştir. Ortalama pH değerleri 3,00-4,46 aralığında bulunmuştur. Ortalama serbest asitlik değerleri 8,48-72,26 meq/kg olarak bulunmuştur. Ortalama toplam fenolik madde miktarı değerleri 4,14-218,70 mg GAE/100 g aralığında tayin edilmiştir. Ortalama antioksidan kapasite değerleri 1,01-16,09 mg GAE/100 g seviyesinde belirlenmiştir. Ortalama indirgen şeker değerleri %87,47-105,08 aralığında bulunmuştur. Ortalama toplam şeker değerleri %93,72-111,10 düzeyinde ölçülmüştür. Ortalama sakkaroz değerleri 4,02-7,68 g/100 g olarak saptanmıştır. Ortalama HMF seviyeleri ise 12,41-7646,46 mg/kg olarak belirlenmiştir. Depolama süresince toplam fenolik madde seviyesi her üç depolama sıcaklığında zamana bağlı olarak artış göstermektedir. Antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde seviyesi arasında genel olarak önemli seviyede pozitif korelasyon tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada HMF değerleri beklenildiği gibi her üç sıcaklıkta da zamana bağlı olarak artış göstermiştir. Bununla birlikte eklenen limon suyu konsantresinin miktarına bağlı olarak HMF seviyeleri depolama süresince dramatik olarak yükselmiştir.

Yapılan bu çalışmada, kullanılan üç çeşit balın analiz sonuçlarının Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne uygun olduğu ortaya konmuştur. Çalışma sonrasında ortaya çıkan sonuçlar belirlenen hipotezler ile paralellik göstermektedir. Hazır bal preparatlarının beslenme ve fonksiyonel özelliklerini artırmak amacıyla kullanılan limon konsantresinin depolama süresince istenmeyen reaksiyon ürünlerinin oluşumunu hızlandırabileceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: HMF, bal, limon suyu konsantresi, sıcaklık, depolama.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF LEMON JUICE CONCENTRATE ADDED TO DIFFERENT HONEYS ON HMF FORMATION

SUMMARY

In this study, it was aimed to examine the changes in the physical and chemical properties of honey during the initial and storage period by adding lemon juice concentrate to pine, flower and chestnut honeys. In this context, by adding 0%, 1%, 2% and 3% lemon juice concentrate into pine, flower and chestnut honeys, water soluble dry matter (brix), pH, free acidity, reducing sugar, total sugar, sucrose, total phenolic substance amount, antioxidant capacity and HMF analyzes were made. In addition, pine, flower and chestnut honeys in which 0%, 1%, 2% and 3% lemon juice concentrate was added were stored at 25°C, 35°C and 45°C for 6 months. Total phenolic content, antioxidant capacity and HMF levels of honeys were monitored at 0, 3 and 6 months.

Average water-soluble dry matter (brix) values of honey samples were determined in the range of 78.83-82.00%. Average pH values were found in the range of 3.00-4.46. Average free acidity values were found to be 8.48-72.26 meq/kg. Average total phenolic content values were determined in the range of 4.14-218.70 mg GAE/100 g. Average antioxidant capacity values were determined at the level of 1.01-16.09 mg GAE/100 g. Average reducing sugar values were found in the range of 87.47-105.08%. Average total sugar values were measured as 93.72-111.10%. Average sucrose values were determined as 4.02-7.68 g/100 g. Average HMF levels were determined as 12.41-7646.46 mg/kg. During storage, the total phenolic substance level increases with time at all three storage temperatures. A generally significant positive correlation was found between antioxidant capacity and total phenolic substance level. In this study, HMF values increased over time at all three temperatures, as expected. However, depending on the amount of lemon juice concentrate added, HMF levels increased dramatically during storage.

In this study, it has been revealed that the analysis results of the three types of honey used are in compliance with the Turkish Food Codex Honey Communiqué. The results obtained after the study show parallelism with the hypotheses determined. It has been observed that lemon concentrate, which is used to increase the nutritional and functional properties of ready-made honey preparations, can accelerate the formation of unwanted reaction products during storage.

Keywords: HMF, honey, lemon juice concentrate, temperature, storage.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışıyla beraber insanların büyük çoğunluğu şehirlerde yaşamaktadır. Gıda ihtiyacının çoğalmasıyla insanların hazır tüketime yönelimi olmakta ve hazır tüketilen gıda ürünlerinin üretiminden tüketimine kadar geçen sürede raf ömrünün korunması ve dışarıdan gelebilecek etkenlere karşı korunması için içerisine birçok katkı maddesi eklenebilmektedir. Bu katkı maddelerinin sağlığa olumsuz etkileri olabileceği ihtimali, bilinçli tüketicilerin sağlıklı yaşam için doğal gıda tüketimine yönelimlerini artmaktadır [1,2].

İnsanlar çoğunlukla doğal gıdaların tüketim açısından herhangi bir zararı olmayacağını düşünmektedirler. Oysaki gıdaların içerisinde az bir miktarda da olsa toksik bileşikler bulunmaktadır. Bu toksik bileşikler zamana bağlı olarak ve ısısal olaylarla beraber gıdanın içerisinde artış gösterebilmektedirler. Gıdaların içerisinde bulunan bu toksik bileşikler insan sağlığı için bir risk oluşturabilmektedir [3]. Bal, içerisinde az bir miktarda toksik bileşik bulunduran doğal gıdalardan biridir.

Bal, arılar tarafından üretilen ve içerisinde; şekerler, organik asitler, amino asitler, enzimler, mineraller, vitaminler, lipitler, flavonidler, pigmentler, mumlar, polen taneleri ve diğer fitokimyasallar bulunan sindirimi basit ve besinsel değerleri yüksek olan fonksiyonel doğal bir gıdadır [4]. Balın içeriğindeki yüksek besinsel değerlerden ötürü antibakteriyel, antimikrobiyal, antiviral ve antiparaziter özellikler göstermektedir [5]. Bu özelliklerinden ötürü tüm dünyada ve ülkemizde üretimi, tüketimi ve ticareti oldukça fazla yapılan tarımsal bir üründür [6].

Arıcılık ürünlerinde en çok bilinen ürün %99,4 ile baldır. Baldan sonra en çok bilinen diğer arıcılık ürünleri ise polen (%61,6), arısütü (%52,8) ve balmumudur (%46,4). Bunun yanı sıra arı zehri (%16,3) ve propolis (%8,9) daha az bilinmektedir [7]. Bal haricindeki diğer arıcılık ürünleri de beslenme ve sağlık alanında önemli rol oynamaktadır. Bal arıları, arıcılık ürünleri sayesinde üretim sırasında bitkilerde tozlaşmayı da sağlamaktadır. Bu sayede tarımsal üretimde yetişen bitkilerin çeşitliliğini ve kalitesini arttırmaktadır [5].

Balın kimyasal içeriği arıların topladığı bitkisel özütlerle göre değişiklik göstermektedir. Arıların topladığı bitkisel özütlerle oluşan ballar bitkilerin bulunduğu toprak yapısına, bölgesel ve iklimsel koşullara bağlıdır [2]. Türkiye'nin bulunduğu konum, iklim ve toprak yapısının bölgesel olarak değişimi farklı türlerde bal çeşitliliğini göstermektedir [8]. Ülkemiz dünya ballı bitkiler örtüsünün tür olarak %75'ine ev sahipliği yapmaktadır. Türkiye'de bal arıları için ortalama 500 adet bal özü ve polen kaynağı olan bitkiler olduğu düşünülmektedir. Ortalama 500 adet bitkiden ise 50 adeti baskın bal özü bulunan bitki olarak tanımlanmaktadır [9].

Arıcılık oldukça eski zamanlara dayanmaktadır. Bal arılarının takribi 20 milyon yıl öncesinde bal yapmaya başladıkları bilinmektedir. Fakat insanlar 10 bin yıl önce kullanmaya ve tüketmeye başlamışlardır [10]. Bal ile alakalı ilk yazılı kaynak olarak MÖ 2100-2000 yıllarına ait bir Sümer tablet yazısı bulunmuştur. Bu tablet yazısında balın ilaç olarak kullanıldığına dair bilgiler bulunmuştur. Eski kültürlerde balın tüketiminden hariç tedavi amacıyla da kullanıldığı bilinmektedir [11].

Günümüzde tüketicilerin en önemli ihtiyaçları beslenme ve sağlıktır. Bal, sağlık alanında hastalıkların ve salgınların artmasıyla hastalığın ilerlemesini durdurmak ve tedavi amacıyla doğal bir ilaç olarak tercih edilmektedir. Bal haricinde diğer arıcılık ürünleri de sağlık alanında doğal ilaç olarak kullanılmaktadır [12]. Beslenme ihtiyacında ise ülkemizde genel olarak ana besin veyahut enerji kazandıran bir ürün olarak tüketilmektedir. Gıda endüstrisinde de birçok gıdanın üretiminde kullanımı mevcuttur [2].

Bal, dünya genelinde 1,2 milyon tondan daha fazla üretilmektedir. Türkiye'de ise üretilen bal genellikle ülke içinde tüketilmektedir [10]. Bal üretiminde ülkemiz dünyada önemli bir coğrafi konuma sahiptir [5]. Ülkemizin coğrafi konumuna göre arıcılığın en çok olduğu bölgeler Akdeniz, Karadeniz ve Ege bölgeleridir [6]. Ülkemizin coğrafi konumundan oluşan çeşitlilikten ötürü birçok çeşit bal bulunmaktadır. Ülkemizdeki insanlar ise genellikle bu çeşitli balları ana besin maddesi olarak tüketmektedirler. Ülkemizdeki tüketicilerin bilinçlenmesiyle beraber geleneksel yöntemle üretilmiş ballardan ziyade ambalajlanmış ve içeriği okunabilen bal tüketimi giderek artmaktadır [9].

Ülkemizde üretilen çeşitli balların kalitesi; arıların bitkilerden topladığı özütlerle bağlı olarak kimyasal bileşimlerine göre belirlenmektedir [13]. Balın kalitesini etkileyen

diğer önemli faktörler ise üretiminde ve depolanması sırasında içeriğindeki bileşenlerin kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak değişim göstermesidir. Bu kimyasal reaksiyonlar sonucunda balın en önemli kalite kriterlerinden biri olan içerisinde organik molekül olarak bulunan hidroksimetilfurfuralin (HMF) miktarının artmasıdır [14]. HMF, toksik bir bileşen olup enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu sonucunda ortaya çıkmaktadır. Balın içerisindeki HMF miktarı depolama sürecinde ve özellikle ısıtılma işleminden geçmesiyle artış göstermektedir. HMF miktarının artışı ile balın kimyasal yapısındaki istenmeyen bir kalite durumudur [15]. HMF oluşumu ile meyve suları, bal, reçel gibi gıda ürünlerinde ısıtılma işleminin olup olmadığını gözlemlemek için kullanılan bir kalite kriteridir [16].

Limon, turunç veya narenciye meyvesi olarak bilinmektedir. Citrus cinsi meyve ağacı ve Rutaceae familyasına ait bir meyvedir. Citrus cinsi olarak bilinen diğer turunçgiller ise; turunç, portakal, mandalina, greyfurt, bergamottur. Turunçgiller genellikle tropik ve subtropik iklimlerde yetişmektedirler. Turunçgillerin anavatanı olarak Çin, Güneydoğu Asya ve Hindistan olarak bilinmektedir. Türkiye’de ise iklimsel şartlara uygunluğundan dolayı tarımı genellikle Akdeniz ve Ege bölgesinin sahil kesimlerinde yapılmaktadır. Fakat Türkiye’deki tarımı yapılan turunçgillerin toplamına bakıldığında ise %70’i Çukurova bölgesinde bulunmaktadır [17].

Turunçgiller dünyada üretimi fazla olan önemli tarımsal ürünlerdir. Taze olarak tüketilebilirliği ve gıda endüstrisinde birçok alanda kullanımı açısından elverişlidir [18]. Gıda endüstrisinde ise genellikle meyve suyu, reçel, gazlı içecek ve gıda katkı maddesi olarak yararlanılmaktadır [19].

Turunçgiller fonksiyonel ve besinsel değerleri yüksek gıdalardır. İçerisinde askorbik asit, folik asit, lif, pektin, potasyum, magnezyum, karotenoidler ve flavonoidler bulunmaktadır. Turunçgiller, bileşiminde bulundurduğu yüksek besinsel değerlerden ötürü insan sağlığı için faydalıdır [20].

Limon, içeriğindeki yüksek besinsel değerleri bilinmesine rağmen tüketimi belirli bir limitte kalmaktadır. Bu yüzden gıda endüstrisinde limon suyu ve limon suyu konsantresi (limon ekşisi) olarak kullanılmaktadır [21].

Limon suyu konsantresi (limon ekşisi), limonun iyice sıkılarak suyunun çıkarılır ve iri taneleri filtre edildikten sonra berrak limon suyu içerisindeki su vakum altında buharlaştırılarak elde edilir. Limon suyu konsantresi gıdalara lezzet vermek amacıyla

kullanılır. Endüstriyel alanda ise içerisindeki yüksek besinsel değerlerinden ötürü gıdanın besinsel değerini yükseltmek veya üretilen gıdaların korunması amacıyla katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [22].

Limon ve bal aromaları ise, içeriğindeki şekerli ve asidik yapıdan ötürü birçok gıdanın içerisine eklenmektedir. Gıda endüstrisinde doğal aroma maddesi, koruyucu bir bileşen, besleyici değeri arttıran bir besin veya stabilizatör olarak kullanılmaktadır [23].

Bu çalışma limon suyu konsantresinin kullanıldığı hazır preparatlardan (bal ve arı ürünleri karışımı) yola çıkılarak planlanmıştır. Çalışma kapsamında 3 farklı bal çeşidi kullanılmıştır. Kullanılan bal çeşitleri; çiçek balı, kestane balı ve salı balı olarak çam balı kullanılmıştır. Bu bal çeşitlerine farklı oranlarda (%1, %2, %3 w/v) 65 brix limon suyu konsantresi eklenmiştir. Ballar için kontrol grubu oluşturulmuş ve kontrol grubuna limon suyu konsantresi eklenmemiştir.

Kontrol grubu ve limon suyu konsantresi eklenmiş bal grupları farklı sıcaklıklarda (25-35-45 °C), 6 ay boyunca depolanmıştır. 6 aylık depolama sürecinde; başlangıçta ve sonrasında 3 ay aralıklı süreler ile analizleri yapılmıştır.

Bu çalışmada yapılan analizlerde belirli sıcaklıklarda ve belirli bir süre içerisinde depolanan kontrol grubu ballar ile farklı oranlarda limon suyu konsantresi eklenmiş olan balların arasındaki analiz değerlerinin incelenmesi ve bu çalışmadaki analizi yapılan balların analiz değerlerinin de HMF miktarına olan etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çam, çiçek ve kestane ballarının limon suyu konsantresinin etkisiyle ve içerisindeki diğer bileşenlerle beraber olan etkileşiminden HMF değerinin değişiminin de incelenmesi amaçlanmıştır. Bal ve limon suyu konsantresi içeriği gereği hem asidik hem de şekerli bir yapıya sahiptir. Şekerli ve asidik gıdaların farklı sıcaklıklarda ve farklı depolama süresi sonucunda içerisinde oluşabilecek HMF miktarı ise kalite kriteri olarak dikkate alınmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Bal

2.1.1 Balın tanımı

Türk Gıda Kodeksi'ne göre bal; “Bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının, bal arısı tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirilerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı, doğası gereği kristallenebilen doğal ürün” olarak açıklanmıştır [24].

Bal, arıların topladıkları nektarlara göre çiçek balı ve salgı balı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Türk Standartları Enstitüsü'ne göre çiçek balı; “Arıların bitki çiçeklerindeki nektarlardan yaptıkları bal” olarak, salgı balı ise; “Bazı böceklerin, genellikle bitkilerin canlı kısımlarından yararlanarak salgıladığı salgılardan arıların yaptıkları bal” olarak tanımlanmıştır. Çiçek balına; ıhlamur balı, yonca balı, narenciye balı, kekik balı, akasya balı, kestane balı örnek olarak verilebilir. Salgı balına; çam balı, meşe balı, köknar balı örnek verilebilir [25].

2.1.2 Balın bileşimi

Balın bileşimi içerisindeki fizyolojik, kimyasal ve enzimatik olayların etkin olma durumuna bağlıdır. Balın elde edildiği özütün kaynağı ve dış etkenler bileşimini etkilemektedir [26]. Balın bileşimi etkileyen bir dış faktörler balın üretim anındaki bulunduğu bölgenin iklim yapısı, toprak bileşimi, bölgenin yüksekliği, nektarın yoğunluğu ve arıcılık yapan kişilerin üretim metoduna göre de değişiklik göstermektedir. Bir diğer faktör ise arıcılık yapan kişilerin balı paketleme prosedürü, balın paketlenildiği zamana bağlı ortam koşulları ve depolama koşulları da etkilemektedir [27].

Arılar bitkilerin üzerinde bulunan özütleri veya bitkileri emen böceklerin salgılarını toplayarak nektarı elde ederler. Bal ise; toplanan nektarların arıların midesinde bulunan çeşitli enzimlerle etkileşime girerek oluşmakta ve içerisindeki su uçurularak

ortaya çıkmaktadır. Bal arıları tarafından toplanan nektarlara bağılı olarak balın rengi, kokusu, lezzeti ve kimyasal yapısı değişim göstermektedir [7].

2.1.3 Balın sınıflandırılması ve çeşitleri

Türk Gıda Kodeksi (TGK) 2020/7 nolu Bal Tebliği'ne göre bal, kaynağına ve üretim ve/veya pazara sunuluş şekline göre iki farklı sınıfa ayrılmaktadır. Kaynağına göre bal çeşitleri; çiçek balı ve salgı balıdır. Üretim ve/veya pazara sunuş şekline göre bal çeşitleri; petekli bal, doğal petekli bal, karakovan balı, süzme bal, petekli süzme bal, sızma bal, pres bal ve filtre edilmiş baldır.

Kaynağına göre bal çeşitleri:

Çiçek balı; arıların bitki özütlerinden yaptıkları bal olarak bilinmektedir.

Salgı balı; arıların bitkilerin salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan ve bitkileri emen böceklerin salgılarından yaptıkları bal olarak bilinmektedir.

Üretim ve/veya pazara sunuş şekline göre bal çeşitleri:

Petekli bal; peteklerin içerisinde yavru arıların olmadığı, bal mumu ile kabartılan petekli çerçevelere depolanan ve peteğin geneli sırlanmış olan baldır.

Doğal petekli bal; petek kullanılmadan arıların kendi başına yaptığı petek ile üretilen baldır.

Karakovan balı; petek kullanılmadan, karakovan arılarının kendi başına yaptığı petek ile üretilen baldır.

Süzme balı; Sırları alınan ve yavru arı olmayan peteklerin içerisindeki balın santrifüj edilmesi yoluyla elde edilen baldır.

Petekli süzme bal; süzme balın petekli bal parçaları ile bir arada olduğu baldır.

Sızma bal; Sırları alınan ve yavru arı olmayan peteklerin içerisindeki balın kendi halinde doğal akışı ile sızdırılarak elde edilen baldır.

Pres bal; Arı yavrusu olmayan peteklerin direkt veya 45 °C sınırını aşmadan ısıl işlem uygulayarak preslenmesi ile elde edilen baldır.

Filtre edilmiş bal; Süzme işlemi yapılan balın 0,2 mm'den daha az gözenek büyüklüğüne sahip, filtrasyon ekipmanları kullanarak ve yabancı maddelerin uzaklaştırılması sağlanan baldır [24].

2.1.4 Balın ürün özellikleri

Türk Gıda Kodeksi (TGK) 2020/7 nolu Bal Tebliği'ne göre, piyasaya sunulan veya diğer gıda maddelerinin ürün özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılacak olan balların olması gereken ürün özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir [24].

Çizelge 2.1 : Balın ürün özellikleri [24].

	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Nem (en fazla)	%20	%20	%20	%23
Sakkaroz (en fazla)	5 g/100 g	5 g/100 g	5 g/100 g	5 g/100 g
Fruktoz+Glukoz (en az)	100 g'da 60 g	100 g'da 45 g	100 g'da 45 g	-
Fruktoz/Glukoz	0,9-1,4	1,0-1,4	1,0-1,4	-
Suda çözünmeyen madde (en fazla)*	0,1 g/100 g	0,1 g/100 g	0,1 g/100 g	0,1 g/100 g
Serbest asitlik (en fazla)	50 meq/kg	50 meq/kg	50 meq/kg	80 meq/kg
HMF (en fazla)**	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg

*Pres balında suda çözünmeyen madde miktarı 0,5/100 g'ı geçemez.

** Üretildiği bölge etiketinde belirtmek koşulu ile tropikal iklim bölgeleri kaynaklı ballarda HMF miktarı en çok 80 mg/kg olmalıdır.

2.1.5 Balın kimyasal özellikleri

Balın içerisinde 200 çeşide yakın bileşen bulunmaktadır. Balın kimyasal özellikleri ise bitkilerin kaynaklarına göre değişim göstermektedir. Asıl olarak bal; %82 karbonhidrat, %17 su, %0,7 mineral, %0,3 protein, vitamin, organik asit, fenolik bileşikler ve serbest aminoasitlerin birleşiminden meydana gelmektedir. Balın içeriğindeki temel şekerler fruktoz ve glikozdur. Bunların yanı sıra sakkaroz, maltoz, laktoz gibi disakkaritleri ve bazı oligosakkaritleri de yapısında bulundurur [28].

2.1.5.1 Suda çözünür kuru madde (briks değeri)

Su aktivitesi bal için önemli kalite kriterlerinden biridir. Balın içerisinde yüksek miktarda şeker bulunmaktadır. Şeker ve su arasındaki kuvvetli bağlardan ötürü baldaki serbest su miktarı çok düşük düzeyde kalmaktadır. Kalan serbest suda ise mikroorganizmalar ve mayalar büyüme faaliyeti gösterememektedir. Bu yüzden bal uzun süre depolanabilen bir gıdadır. Fakat içerisindeki su miktarının artışı ile doğru orantılı olarak mikroorganizmaların ve mayaların büyüme faaliyeti artmaktadır. Balın

briks değeri normal değerinden daha fazla bulunursa içerisindeki şeker miktarının fazla olduğunun göstergesidir. Bu durum doğrultusunda balda tağşiş yapıp yapılmadığını göstermektedir [29].

Conti (2000), Lazio bölgesinde üretilen farklı botanik kökenli balların briks değerlerini %80-83,8 aralığında bulmuş ve ortalamanın ise %82 olduğunu belirtmiştir [30]. Haroun (2006), Türkiye’de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarındaki briks değerlerinde; en yüksek meşe balında %84,47 değerinde, en düşük karışık çiçek ballarında %78,45 değerinde bulmuştur. Çam ballarında %81,34-83,35 aralığında olup ortalama %82,45 değerinde bulmuştur (Çizelge 2.2). Kestane ballarında ise %77,59-83,8 aralığında olup ortalama %81,41 değerinde bulmuştur. Karışık çiçek ballarında ise %78,45-81,68 aralığında ve ortalaması ise %80,42 olarak bulmuştur [31].

Çizelge 2.2 : Çam ballarının bazı özellikleri [31].

Temel Bileşenler	Minimum	Maksimum	Ortalama
Briks	81,34	83,35	82,45
pH	3,95	4,95	4,36
Serbest Asit (meq/kg)	20,50	32,20	27,16
Fruktoz (g/100 g)	27,24	35,06	30,61
Glukoz (g/100 g)	19,98	28,10	23,51
Sakkaroz (g/100 g)	1,59	4,76	3,02

2.1.5.2 Balda pH

Bal asidik bir karaktere ve mineral maddelere (kalsiyum, sodyum, potasyum ve diğer kül bileşikleri) sahip olduğundan pH değeri 3,20-4,90 arasında değişim göstermektedir [1,28]. Mineral tuzlar ile zengin olan ballar genellikle yüksek pH değerlerine sahiptir. Balın tekstürünü, stabilitesini, mikroorganizma gelişimini, enzimatik aktivitesini ve raf ömrünü etkilemektedir [7,28]. Bu yüzden ekstraksiyon ve depolamada da çok önemli bir kalite unsurudur [28].

Karabagias ve diğ. (2014), tarafından yapılan çalışmada Yunan çam ballarının pH değerleri 4,42-5,20 aralığında bulunmuştur [32]. Manzanares ve diğ. (2011), tarafından yapılan çalışmada ise çam ballarında pH 3,87–6,91 aralığında bulunmuş ve ortalama olarak 4,58 olarak verilmiştir. Çiçek ballarında ise pH’ı 3,52–4,70 aralığında bulup ortalama olarak 3,96 değerini bulduklarını belirtmişler [33]. Conti (2000), Lazio bölgesinde üretilen farklı botanik kökenli balların pH’ını 4-5 aralığında

olduğunu ve ortalama 4,3 olarak bulunduğunu ifade etmiştir [30]. Haroun (2006), Türkiye’de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarındaki pH değerlerinde; en yüksek meşe balı (5,05) ve kestane balının (5,22) olduğunu ve en düşük pH değerini ise ayçiçek balında (3,28) bulunduğunu belirtmiştir. Çam balının pH değerleri ise 3,95-4,95 aralığında değişmekte olup ortalama 4,36 olarak bulmuştur. Karışık çiçek balının ise 3,39-3,60 aralığında değişim gösterdiğini ve ortalama olarak 3,49 bulmuştur. Çizelge 2.3’te görüldüğü gibi kestane balının ise pH değeri 4,37-5,22 aralığında olup ortalama 4,81 olarak rapor edilmiştir [31].

Çizelge 2.3 : Kestane ballarının bazı özellikleri [31].

Temel Bileşenler	Minimum	Maksimum	Ortalama
Briks	77,59	8,80	81,41
pH	4,37	5,22	4,81
Serbest Asit (meq/kg)	15,50	43,50	24,50
Fruktoz (%)	34,55	38,81	36,88
Glukoz (%)	20,87	24,26	21,89
Sakkaroz (%)	1,74	3,59	2,86

2.1.5.3 Serbest asitlik

Bal asidik karakterdedir [34]. Balın asitliğinin fark edilmemesinin sebebi içerdiği şeker miktarından dolayıdır [7]. Balın içerisindeki asitler balın içerisinde mikroorganizma gelişimini inhibe eden bir özelliğe de sahiptir [28]. Balın bileşiminde yüksek miktarda bulunan glikonik asit, glikozoksidaz enziminin etkinliğinden ötürü meydana gelmektedir. Balın içerisinde; glikonik asit, asetik asit, bütirik asit, sitrik asit, kaproik asit, laktik asit, formik asit, malik asit, okzalik asit ve tartarik asitler bulunmaktadır [29,34]. Asitlik; serbest, laktonik ve toplam asitlik olmak üzere üçe ayrılmaktadır [1]. Toplam asitlik serbest asitlerin, laktonların ve esterlerin toplamını ifade etmektedir. Serbest asitlik lezzete katkı sağlarken mikroorganizmalara karşı dayanıklılık, antibakteriyel ve antioksidan özelliği arttırıcıdır. Ancak serbest asit miktarının artışı ile fermantasyon olayı meydana gelmektedir. Baldaki fermantasyon olayı, bal içerisindeki bal şekerleri ve alkoller mayalar tarafından asetik aside dönüştürülür [7,28]. Türk Gıda Kodeksi (TGK) 2020/7 sayılı Bal Tebliği’ne göre baldaki serbest asitlik miktarı 100 g balda en fazla 50 meq olmalıdır [24].

Karabagias ve diğ. (2014), tarafından yapılan çalışmada Yunan çam ballarının asitlik değerleri 18,08-41,54 meq/kg olarak değişmektedir [32]. Manzanares ve diğ. (2011),

tarafından yapılan çalışmada ise serbest asitlik çam ballarında 8,90-48,80 meq/kg aralığında olup, çiçek ballarında ise 15,50-41,80 meq/kg aralığında değişim gösterdiği bildirilmiştir [33]. Haroun (2006), Türkiye’de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarındaki serbest asitlik değerlerinde ise en yüksek kestane balında 43,50 meq/kg olarak bulmuştur. Çam ballarının serbest asitliğini 20,50-32,20 meq/kg aralığında, karışık çiçek ballarında 22,70-30,00 meq/kg aralığında bulmuştur (Çizelge2.4) [31].

Çizelge 2.4 : Karışık çiçek ballarının bazı özellikleri [31].

Temel Bileşenler	Minimum	Maksimum	Ortalama
Briks	78,45	81,68	80,42
pH	3,39	3,60	3,49
Serbest Asit (meq/kg)	22,70	30,00	26,35
Fruktoz (%)	38,43	40,85	39,19
Glukoz (%)	27,58	30,91	29,11
Sakkaroz (%)	0,81	2,02	1,31

2.1.5.4 Şeker içeriği

Balın yapısında bulunan en önemli bileşenlerinden biri de şekerlerdir [30]. Şekerler viskozite, nem çekme özelliği, kristalizasyon gibi fiziksel kalite parametrelerine etki etmektedir. Balın yapısında bulunan şekerler üç ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar; monosakkaritler (glukoz ve fruktoz), disakkaritler (sakkaroz, maltoz ve izomaltoz) ve yüksek şekerler (melezitoz, rafinoz, erloz, kestoz)’dir. Balın kuru maddesinin %95-99’unu şeker grubu oluşturmaktadır. Balın yapısında en fazla fruktoz ve glukoz şekerleri bulunmaktadır. Bal arıları balın nektarına invertaz enzimini katarak balda fazla miktarda bulunan sakkarozun invertaz enzimiyle inversiyona uğraması sonucunda bala tadını veren bu iki invert şeker (fruktoz ve glukoz) meydana gelmektedir [28,1]. Balın içerisindeki fruktoz miktarı genel olarak glukoz miktarından fazladır. Genellikle bal içerisindeki glukoz/fruktoz oranı 1,2/2’dir. Fruktozun glikoza göre daha yüksek orana sahip olması balın fiziksel ve besinsel değerlerini ortaya çıkarmaktadır [28]. Balın içerisindeki glukoz miktarı ise kristalizasyona neden olmakta ve kalitesini etkilemektedir. Balın içerisindeki sakkaroz miktarı ise balın olgunlaşma derecesine ve nektar bileşimine göre değişiklik göstermektedir [1]. Sakkaroz bal içerisinde yaklaşık %1-3 oranında bulunmaktadır [28]. Baldaki sakkaroz miktarı, piyasada uygun fiyatlarda bulunan şeker kamışı, rafine pancar şekeri gibi şekerlerin balın içerisine eklenmesi veya sakkarozun tamamen glukoz ve fruktoz formuna

geçmemesi ise erkenden balların toplanması baldaki tağşişin saptanmasına yardımcı olur [14]. Türk Gıda Kodeksi (TGK) 2020/7 sayılı Bal Tebliği'ne göre bal içerisindeki fruktoz ve glikoz miktarı çiçek balında en az 100 g'da 60 g ve salgı balında ise en az 100 g'da 45 g bulunmalıdır. Sakkaroz miktarı ise en fazla 100 g'da 5 g bulunmalıdır [24]. Sakkaroz miktarı standartta belirtilenden daha fazla miktarda bulunursa balda hile yapıldığı söylenebilir [1].

Manzanares ve diğ. (2011), tarafından yapılan çalışmada çam ballarında fruktoz miktarı %36,00-42,90 aralığında, glikoz miktarı %26,60-34,30 ve sakkaroz miktarı ise %0,05-1,87 aralığında bulunmuştur [33]. Anupama ve diğ. ticari ballarda yaptıkları çalışmada indirgen şekerler %61,30-72,60 aralığında bulmuşturlar (Çizelge 2.5) [35].

Çizelge 2.5 : 11 farklı Hindistan ticari ballarının bazı özellikleri [35].

Temel Bileşenler	Minimum	Maksimum	Ortalama
Briks	76,00	81,50	78,55
pH	3,62	5,46	3,96
İndirgenen Şeker (%)	61,30	72,60	67,82
Sakkaroz (%)	1,20	5,70	2,45

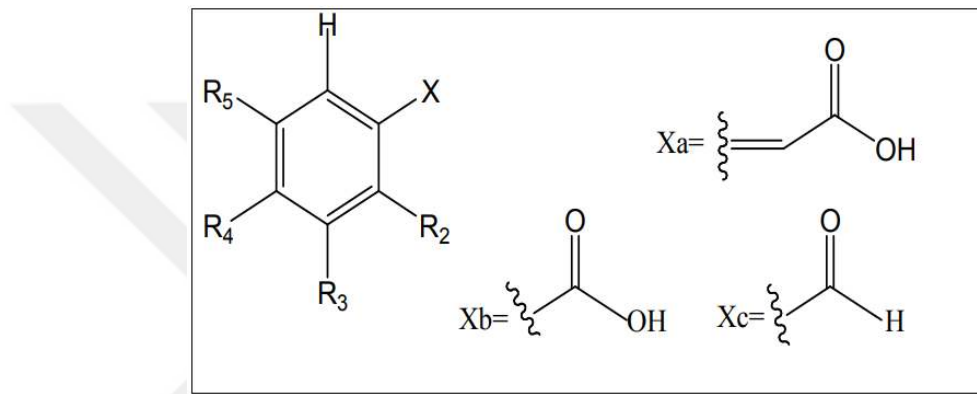
2.1.5.5 Toplam fenolik madde

Fenolik bileşikler 10.000 bileşiğe sahiptir. Flavonoid olmayan (fenolik asit) ve flavonoid olarak iki gruba ayrılmaktadır. Fenolik bileşikler; içeriğinde bir veya birden fazla hidroksil grubu bulunduran aromatik halkadır. Ayrıca serbest radikalleri yok eden ve lipid oksidasyonunu önleyen antioksidan işlevi gören bileşiklerdir [14]. Fenoller üç farklı karbon yapısına ayrılmakta ve belirli organik asit yapısına sahiptirler. Bu fenolik asitler sinamik asit (X_a), benzoik asit (X_b) ve aldehit analog (X_c)'dir (Şekil 2.1). Bu üç farklı karbon yapısında; aromatik halkadaki hidroksil grup sayısı ve konumları ayırt edici özellik olarak gösterilmektedir [31].

Bitkiler birçok çeşitliliğe sahip polifenolik bileşikleri içermektedir. Arılar bitkilerin nektarlarını toplayıp oluşturdıkları ballarda bu polifenolik bileşikler de bala aktarmış olurlar [14].

Silici ve diğ. (2010), yaptıkları çalışmada “delibal” olarak geçen çiçek balının toplam fenolik madde miktarını 0,24-141,83 mg GAE/100 g bal olarak bulmuşturlar [36]. Çakır ve diğ. (2017), Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki salgı ballarının toplam fenolik

madde miktarlarını 49,47-67,28 mg GAE/100 g bal olarak bulmuşturlar [37]. Çavrar (2009), yaptığı çalışmada incelediği ballarda en yüksek toplam fenolik madde miktarının kestane balında olduğunu bildirmiştir. Kestane balının toplam fenolik madde miktarı 96,97 mg GAE/100 g bal olarak bulmuştur. Çam ballarının toplam fenolik madde miktarı 34,32 mg GAE/100 g bal iken, karışık çiçek balının ise 31,11 mg GAE/100 g bal olarak bulmuştur (Çizelge 2.6) [15]. Kalın (2013), yaptığı çalışmada iki ayrı kestane balının toplam fenolik madde miktarını ortalama 123,70 mg GAE/100 g bal ve 95,50 mg GAE/100 g bal olarak bulmuştur. Çiçek balının ise toplam fenolik madde miktarını ortalama 24,50 mg GAE/100 g bal olarak bulmuştur [12].



No.	Genel adı	X	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
1	Sinamik asit	a	H	H	H	H
2	o- kumarik asit	a	-OH	H	H	H
3	p- kumarik asit	a	H	H	-OH	H
4	m- kumarik	a	H	-OH	H	H
5	Rosmarinik asit	a	H	-OH	-OH	H
6	Ferulik asit	a	H	-OCH ₃	-OH	H
7	Sinapik asit	a	H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃
8	Kafeik asit	a	H	-OH	-OH	H
9	Benzoik asit	b	H	H	H	H
10	Salisilik asit	b	-OH	H	H	H
11	p- hidroksibenzoik asit	b	H	H	-OH	H
12	Vanilik asit	b	H	-OCH ₃	-OH	H
13	Sirinjik asit	b	H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃
14	Protokateşik asit	b	H	-OH	-OH	H
15	Genistik acid	b	-OH	H	H	-OH
16	Gallik asit	b	H	-OH	-OH	-OH
17	Sirinjaldehit	c	H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃
18	Vanillin	c	H	-OCH ₃	-OH	H

Şekil 2.1 : Fenolik asitlerin karbon iskelet yapısı ve isimlendirilmesi.

2.1.5.6 Antioksidan kapasite (DPPH)

Balın antioksidan aktivitesi bal arılarının nektarların toplandığı bitkilere, iklimsel koşullara bağlı olarak değişiklik göstermektedir [7]. Balın içerisinde doğal olarak

bulunan antioksidan maddeler genel olarak oksidasyon reaksiyonlarını önlemektedir [4]. Balın antioksidan özelliğe sahip birçok bileşiğe sahiptir [28]. Bu bileşikler; flavonoidler ve fenolik asitler gibi polifenoller, tiamin, riboflavin, α - tokoferol, askorbik asit gibi vitaminler, salisilik asit, sülfidril grupları, karotenoid türevleri, glukoz oksidaz, katalaz, peroksidaz gibi enzimler, organik asitler, Maillard reaksiyonu ürünleri, amino asitler ve proteinlerdir [7]. Bu bileşikler polifenoller, enzimler, askorbik asit ve peptidler olarak dört ana gruba ayrılabilirler [34]. Baldaki toplam fenolik madde miktarının artması ile balın antioksidan özelliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Koyu renkli balların açık renkli ballara göre fenolik madde içeriğinin yüksek olduğu ve buna bağlı olarak da antioksidan miktarının daha yüksek olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir [38].

Çizelge 2.6 : Balların bazı özellikleri [15].

Temel Bileşenler	Çam	Karışık Çiçek	Kestane
Nem (%)	17,51	17,22	17,60
Sakkaroz (%)	0,21	0,15	0,05
HMF (mg/kg)	7,06	11,11	21,15
Toplam Fenol (mg GAE/100 g)	34,32	96,97	31,11

Çakır ve diğ. (2017), Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki salgı ballarının antioksidan kapasite değerlerini 21,86-33,43 mg/mL olarak bulmuşlardır (Çizelge 2.7) [37]. Kalın (2013), yaptığı çalışmada çiçek balının antioksidan kapasite değerini ortalama 208,58 mg/mL olarak bulmuştur [12].

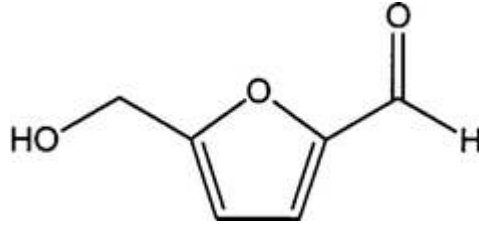
Çizelge 2.7 : Doğu Karadeniz bölgesindeki salgı ballarının bazı özellikleri [37].

Temel Bileşenler	Minimum	Maksimum	Ortalama
Nem (%)	10,00	18,00	13,05
pH	4,23	5,16	4,70
Toplam Fenol (mg GAE/100 g)	49,47	67,28	58,50
DPPH (mg/mL)	21,86	33,43	28,15

2.1.5.7 Balda HMF (Hidroksimetilfurfural)

Hidroksimetilfurfural (HMF), altı karbonlu heterosiklik organik bileşik olmasıyla beraber içerisinde hem aldehit hem de alkol grupları bulundurmaktadır. HMF'nin

yapısı (Şekil 2.2); furan halkası üzerinde ikinci karbona formil ve beşinci karbona hidroksi-metil bağlanarak oluşmaktadır [39].



Şekil 2.2 : HMF'nin kimyasal yapısı.

Balda bulunan basit şekerlerin (glikoz ve fruktoz) ısıtma işlemi ile yüksek sıcaklıklarda heksoz dehidrasyonu sonucunda HMF (hidroksimetil furfural) oluşmaktadır. Balın içerisindeki asitlik artışı da yine HMF oluşumunu arttırmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise Maillard reaksiyonu sonucu yine HMF oluşumu görülmektedir [34]. HMF, balda pH, serbest asitliğe, uygulanan ısıtma işleminin süresine, sıcaklığa, içerisindeki mineral miktarına ve şeker konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. HMF'nin arıların topladığı bal nektarlarına göre de değişiklik gösterebilmektedir [29,34]. Balın içerisindeki en büyük karbonhidratlar olan glikoz ve fruktoz içeriğinde %85-95 oranında bulunmaktadır. Balın içerisindeki karbonhidratların oranı balın kaynağına göre değişiklik göstermekle beraber balın depolanması sırasındaki negatif koşullara karşı HMF oluşumunu ve balın kristalize olma süresini artırmaktadır [40]. Türk Gıda Kodeksi (TGK) 2020/7 sayılı Bal Tebliği'ne göre baldaki HMF miktarı 40 mg/kg olmalıdır [24]. HMF miktarı balın tazeliği hakkında bilgi veren en önemli kalite değerlendirmelerinden biridir [1].

Kaplan (2014), Ege Bölgesi ballarında HMF değerleri 3,39-90,21 mg/kg arasında değişim gösterdiği bulunmuştur. En düşük HMF değeri ortalama olarak 4,46 mg/kg İzmir çam ballarında bulunurken, en yüksek HMF değeri ise ortalama olarak 88,39 mg/kg olarak Aydın hayıt ballarında bulunmuştur. Ege Bölgesi'ndeki incelenen en yüksek HMF değeri Denizli çam ballarında ortalama olarak 17,35 mg/kg bulunmuştur. Çiçek ballarında ise en yüksek HMF değeri İzmir çiçek ballarında ortalama olarak 22,68 mg/kg bulunurken, en düşük HMF değeri ise Manisa çiçek ballarında 3,79 mg/kg bulunmuştur [10]. Belli (2019), Muğla ilinde üretilen ballarda yaptığı çalışmada en yüksek HMF değerini 93,8 mg/kg kekik balında bulunmuştur. En düşük HMF değerini ise 1,02 mg/kg çam-çiçek karışımı olan balda bulmuştur. Fakat bir çam balında hiç değer bulamamıştır. Çam ballarındaki HMF değerlerini 0-15,55 mg/kg aralığında bulmuştur. Çiçek ballarındaki HMF değerlerini ise 3,85-11,42 mg/kg

aralığında bulmuştur (Çizelge 2.8) [29]. Çınar (2010), Türk çam ballarında yaptığı çalışmada ise 2006 yılına ait çam ballarının HMF değerlerini 0,27-6,64 mg/kg, ortalama olarak da 2,08 mg/kg bulmuştur. 2007 yılına ait çam ballarının HMF değerlerini ise 1,09-6,45 mg/kg, ortalama olarak 3,70 mg/kg bulmuştur [13]. Özcan ve Ölmez (2014), Türkiye'nin farklı yerlerinden aldıkları balların üzerinde yaptıkları çalışmada HMF değerlerini 0,38-42 mg/kg aralığında bulmuşturlar. En düşük HMF değerini 2007 yılı örneklerinden sedir balında bulurken, en yüksek HMF değerini ise çam balında bulmuşturlar [41].

Çizelge 2.8 : Muğla ilinde üretilen ballarının bazı özellikleri [29].

Temel Bileşenler	Çam	Çam-Çiçek	Çiçek
Briks	84,10	83,15	83,52
Serbest Asit (meq/kg)	17,58	21,61	19,13
pH	4,91	4,90	4,87
HMF (mg/kg)	5,73	3,54	6,82

2.2 Limon Suyu Konsantresi

2.2.1 Limon suyu konsantresi tanımı

Türk Standartları Enstitüsü'ne göre limon suyu; “Turunçgil meyvelerinden limonların endokarp kısmından tekniğine uygun olarak elde edilen doğal meyve suyunun doğrudan kullanılmasıyla veya limon suyu konsantresinin içilebilir nitelikte suyla doğal halindeki kuru madde oranına seyreltilmesi ısıtma işlemi veya ısıtılmayan diğer fiziksel işlemlerle dayanıklı hale getirilmiş içecek” olarak tanımlanmıştır.

Türk Standartları Enstitüsü'ne göre limon suyu konsantresi ise; “Limonların endokarp kısımlarından elde edilen limon suyundan, fiziksel yollarla suyun belirli oranda uzaklaştırılmasıyla elde edilen mamül” olarak tanımlanmıştır [42].

2.2.2 Limonun bileşimi

Limonun yapısında bulunan bileşenlerin besinsel değerleri yüksektir. Sitrik asit ve malik asit limonun içerisinde en başta gelen organik asitlerdir. Limonun yapısında askorbik asit, folik asit, lif, pektin, potasyum, magnezyum, karotenoidler ve flavonoidler bulunmaktadır. Bu bileşikler antioksidan kapasite yönünden kuvvetli bir etkinliğe sahip olduğu için serbest radikallerin oksidatif tahribatına karşı hücreleri

korumaktadır [21,43]. Limonun yapısındaki besinler bileşenler Çizelge 2.9’da verilmiştir [43].

Çizelge 2.9 : Limonun yapısında bulunan temel bileşenler ve vitaminler [43].

Temel Bileşenler (g)	g/100 g	Vitaminler	mg/100 g
Enerji	29 kcal	Vitamin A (retinol)	0,003
Su	88,26	Vitamin B1 (tiamin)	0,04
Karbonhidrat	6,52	Vitamin B2 (riboflavin)	0,02
Protein	1,1	Vitamin B3 (niasin)	0,1
Doymuş Yağ	0,039	Vitamin B6 (pidoksin)	0,08
Sitrik Asit	5-6	Vitamin B9 (folik asit)	53
Besinsel Lif	2,8	Vitamin C (askorbik asit)	0,0106

2.2.3 Limon suyunda HMF

Narenciye ürünleri için renk, tat, doku ve besin değerleri gıdanın kalitesi için önemli kriterler oluşturmaktadır. Narenciye ürünlerinin içerisinde meydana gelen oksidatif reaksiyonlar, depolama koşullarında tat ve rengin değişimine sebebiyet veren enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarına neden olmaktadır [44]. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları ise şeker içeren ürünlerde karamelizasyon, narenciye sularında oksidatif etki ile askorbik asit bozunması ve Maillard reaksiyonlarını kapsamaktadır [45].

Askorbik asit, narenciye sularının kalitesini fonksiyonel olarak arttırmaktadır [47]. Askorbik asit yüksek antioksidan kapasite sahip olduğundan gıda endüstrisinde birçok gıda için katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır. Fakat limon suyunun ve limon suyu konsantresinin içerisinde bulunan askorbik asit, limon suyunun işlenmesi esnasında veya depolama sırasında bozunduğundan raf ömrünü etkileyen önemli bir kalite kriterleridir [46]. Limon suyunda askorbik asidin oksidasyonu ile tat ve renk gibi duyuşal özellikleri de etkilenmektedir [47]. Askorbik asit kararsız bir bileşiktir. Oksijen, ısı, ışık, sıcaklık, saklama süresine ve elverişsiz depolama koşullarına bağlı olarak anaerobik bozulabilmektedir. Askorbik asidin oksidasyonu limon suyu konsantrelerinin termal olarak korunma işlemi aşamasında da meydana gelebilmektedir [46]. Bu oksidatif reaksiyonlar sonucunda ortaya L-askorbik asitin bozunma ürünleri olarak furan tipi bileşikler, laktonlar, asitlerin ve 3-hidroksi-2-piron izolasyonu meydana gelmektedir. Turunçgillerin içinde yüksek oranda L-askorbik asit bulunmaktadır. Fakat enzimatik esmerleşme enzim, substrat ve oksijen varlığında

gerçekleşmektedir. L- askorbik asitin ilavesi ile oksidasyon önlenirken, L-askorbik asitin azınlık olduğu ortamda ise geri dönüşümü olmayan oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir [44]. Bu oksidasyon reaksiyonu sonucunda askorbik asidin parçalanması ile ayrıışan reaktif ürünler amino asitlerle birleşerek kahverengi pigmentler oluşturur ve HMF ortaya çıkar. Bu yüzden HMF limon suyunda en önemli kalite kriterlerinden biridir. Bu Maillard reaksiyonunda askorbik asidin parçalanması ile meyvenin besin değerlerinde azalma olmaktadır. Maillard reaksiyonları ile meyvenin işlenmesi sırasında uygulanan ısı işlem ve depolama koşullarına bağlı olarak HMF miktarının belirli oranda artmasına neden olmaktadır [45,46].

Burdurlu ve diğ. turunç meyvelerinin konsantrelerini 8 haftalık süreçte 3 ayrı sıcaklıkta depolamışlardır. Bu süreç boyunca limon suyu konsantrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi Çizelge 2.10'da verilmiştir. Depolama süresi boyunca her sıcaklık kendi içinde doğru orantılı artış göstermektedir. Ayrıca depolama süresinde haftalar kendi içerisinde değerlendirildiğinde ise sıcaklığın artışı ile doğru orantılı olarak da HMF oluşumu gözükmemektedir [46].

Çizelge 2.10 : Limon suyu konsantresinde HMF oluşumu [46].

Sıcaklık (°C)	Depolama (hafta)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
28	0,37	5,28	8,68	12,83	19,25	25,30	24,50	29,07	28,32
37	0,37	42,67	86,10	157,47	233,76	460,35	423,33	526,05	534,36
45	0,37	112,91	231,87	393,50	538,14	889,72	1024,90	1190,00	1401,10

Yapılan bu çalışmada; farklı bal çeşitlerinin içerisine farklı miktarlarda limon konsantresi eklenerek depolama süresince toplam fenolik, antioksidan kapasite ve HMF içeriği gibi bazı kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Tezin hipotezi:

- 1) Balların HMF içeriği depolama süresi ve depolama sıcaklığına bağlı olarak artacaktır.
- 2) Besinsel içeriği zenginleştirmek amacıyla ilave edilen limon suyu konsantresi, balda HMF seviyesini kontrol grubuna göre daha fazla artacaktır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Bu çalışmada ticari olarak üretilen çam ve çiçek balları Kütahya ili Emet yöresinden temin edilmiştir. Kestane balı ise Düzce ili yöresinden temin edilmiştir.

3.2 Metot

3.2.1 Bal örneklerinin hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan çam, çiçek ve kestane balları ticari arı üreticilerinden temin edilmiştir.

Limon suyu konsantresi için marketten limonlar alınmış ve limonların suyu sıkılarak limon suyu elde edilmiştir. Limon suyu BUCHİ/ R-3 evaporatörde 65 brikse konsantre edilmiştir.

Limon suyu konsantrelerinin balların içerisindeki oranı %0, %1, %2, %3 (w/v) olacak şekilde ayarlanmıştır. Tedarik edilen ballar ve limon suyu konsantresi belirli oranlarda karıştırılarak 200 gram olacak şekilde cam kavanozlara tartılmıştır.

Bal örnekleri 25 °C için oda sıcaklığında, 35 ve 45 °C ise MEMMERT-UN55 etüvde 6 ay süreyle depolanmıştır. Hazırlanan bal örneklerinin analizleri yapılmış ve daha sonra 3 ay ara ile toplam fenolik, antioksidan kapasite ve HMF analizleri yapılmıştır.

Bal örnekleri analizi için; 3 farklı bal çeşidi (çam, çiçek, kestane), 4 farklı limon suyu konsantresi (%0, %1, %2, %3 w/v), 3 farklı sıcaklık (25, 35, 45 °C) olmak üzere 36 adet numune kavanozu hazırlanmıştır. Bu kavanozlar bal türüne, depolama sıcaklığına ve eklenen limon suyu konsantresine göre kodlanmıştır (Şekil 3.1).

3.2.2 Balda pH tayini

Numuneler pH tayini için, 10 g tartılmış 100 ml'lik balon jöjeye aktarılmıştır. Balon jöjenin işaret çizgisinin olduğu yere kadar saf su ile tamamlanmış ve filtre kâğıdı ile filtre edilmiştir. Tayin için OHAUS ST3100 marka pH metre ilk olarak pH metre

tampon çözeltileri ile kalibre edilmiştir. Filtre edilmiş numunenin sıcaklığı 20 °C sabit sıcaklığa ayarlanmış ve pH metrede okuması yapılmıştır [1].



Şekil 3.1 : Hazırlanan numune kavanozu.

3.2.3 Suda çözünür kuru madde tayini (briks değeri)

Numunelerin suda çözünebilir kuru madde (briks) tayini için Kyoto KEM / RA-600 marka refraktometre cihazı kullanılmıştır. Numuneler 10 g tartılmış 100 ml’lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon jojenin işaret çizgisinin olduğu yere kadar saf su ile tamamlanmış ve filtre kâğıdı ile filtre edilmiştir.

Filtre edilmiş numunenin sıcaklığı 20 °C sabit sıcaklığa getirilmiş ve refraktometrenin prizma yüzeyini öretecek şekilde yerleştirilmiştir. Isı dengesinin oluşması için 30 s bekledikten sonra cihaz üzerinden okuma yapılmıştır. Sonuç refraktometrik yöntemle göre Briks olarak okunmuştur [48].

3.2.4 Serbest asitlik tayini

Serbest asitlik tayini için numuneler 10 g tartılmış 100 mL’lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon jojenin işaret çizgisinin olduğu yere kadar saf su ile tamamlanmış ve filtre kâğıdı ile filtre edilmiştir.

Hazırlanan numuneden 40 mL süzüntü alınmış ve içerisine 2 damla fenolftalein indikatörü damlatılmıştır. Büretteki 0,05 N NaOH’a karşı numune pembe renge dönene kadar titre edilmiştir. Titrasyonda kullanılan 0,05 N NaOH’ın sarfiyatı kaydedilmiştir. Kaydedilen sarfiyat miktarından yararlanarak numunenin serbest asitliği mili eş değer asit/ kg bal cinsinden hesaplanmıştır (Denklemler 3.1) [49].

3.2.5 Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik madde miktarı tayini Folin-Ciocalteu reaktifi ile tepkime esasına dayanarak yapılmıştır. Analizde standart olarak gallik asit çözeltisi kullanılmıştır. Seyreltilmiş numuneden (%10, w/v) 5 ml’lik falcon tüpüne 0,25 mL alınmıştır.

Üzerine 2,5 mL 0,2 N Folin-Ciocalteu reaktifi eklenip 1 dakika boyunca vortekslenmiş ve 4 dakika boyunca inkübasyona bırakılmıştır. Karanlık ortamdan çıkarılan falcon tüplerine %7,5'luk 2 ml sodyum karbonat (Na_2CO_3) eklenmiş ve tekrar vortekslenmiştir. Hazırlanan karışım 2 saat boyunca inkübasyona bırakılmış ve daha sonra Thermoscientific / Evolution 201 (CDN) markalı spektrofotometrede 760 nm dalga boyunda değerler okunmuştur [10].

$$\text{Serbest Asitlik} = \frac{F * N * V}{m} * 1000 \quad (3.1)$$

F: NaOH çözeltisinin faktörü

N: NaOH çözeltisinin normalitesi

V: Titrasyonda harcanan NaOH çözeltisinin miktarı, ml

m: Alınan örnek miktarı, g

Standart eğri için ise numunelere uygulanan işlemlerin aynısı farklı oranlarda (0-15-30-45-60-100 mg/L) gallik asit çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan gallik asit çözeltileri Folin-Ciocalteu reaktifi ile tepkimeye girerek spektrofotometrede 760 nm dalga boyunda okunmuş ve bir standart eğri oluşturulmuştur. Sonuçlar oluşturulan standart eğriye göre hesaplanmış ve miligram gallik asit eş değeri (GAE) / 100 gram bal kuru ağırlık olarak bulunmuştur.

3.2.6 Antioksidan kapasite tayini (DPPH)

Toplam antioksidan kapasite tayini ya da bir diğer adı ile serbest radikal süpürme aktivitesi tayinidir. Toplam antioksidan kapasite analizinde numune içerisinde antioksidan var ise numuneye eklenen DPPH (2,2-Diphenyl-2-picrylhydrazyl) çözeltisinin renginin açık renge doğru değişim göstermesi ve bu değişimin spektrofotometrede okunması esasına dayanılarak yapılmıştır. Analizde standart olarak gallik asit çözeltisi kullanılmıştır. Seyreltilmiş numuneden (%10, w/v) 5 mL'lik falcon tüpüne 0,4 mL alınmıştır. Üzerine 3,6 mL DPPH ilave edilmiş ve vortekslenmiştir. Hazırlanan karışım 30 dakika boyunca inkübasyona bırakılmış ve daha sonra Thermoscientific / Evolution 201 (CDN) markalı spektrofotometrede 517 nm dalga boyunda değerler okunmuştur [28].

Standart eğri için ise numunelere uygulanan işlemlerin aynısı farklı oranlarda (0-2,5-5-10-15-20 mg/L) gallik asit çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı oranlarda

hazırlanan gallik asit çözeltileri DPPH çözeltisi ile tepkimeye girerek spektrofotometrede 517 nm dalga boyunda okunmuş ve bir standart eğri oluşturulmuştur. Sonuçlar oluşturulan standart eğriye göre hesaplanmış ve miligram gallik asit eş değeri (GAE) / 100 gram bal kuru ağırlık olarak bulunmuştur.

3.2.7 Lane-Eynon metodu ile şeker tayini

Toplam şeker tayini Lane-Eynon metoduna göre yapılmıştır. Lane-Eynon metodu ile Fehling çözeltisinin içerisinde bulunan bakır (II) oksidin, alkali ortam ve kaynama sıcaklığından ötürü indirgen şekerler (glukoz + früktoz) ile reaksiyona girerek suda çözünmeyen bakır (I) okside indirgemesine esasına dayanır. Metilen mavisi indikatör olarak kullanılmış ve ortamdaki şeker varlığında renksiz hale geldiği için titrasyon sonunda indirgenen bakır (I) oksit gözlemlenebilmiştir. Toplam şekerde ise sakkaroz Fehlingi indirgeyemediği için inversiyondan önce sadece indirgen şeker miktarı bulunmuştur. İnversiyondan sonra ise sakkaroz indirgen şekere dönüştüğü için toplam şeker miktarı bulunmuştur. Sakkaroz miktarı ise toplam şeker ile invert şeker miktarının farkı alınarak, çıkan sonucun 0,95 ile çarpılması ile bulunmuştur. Çıkan sonucun 0,95 ile çarpılmasının sebebi ise 100 gram invert şekerin içerisinde 95 gram sakkaroz bulunmasıdır [50].

3.2.7.1 Hazırlanan kimyasal çözeltiler

Fehling A çözeltisi: 69,278 g bakır (II) sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) tartılmıştır. Saf su ile çözünmesi için 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1 L'lik balon jojenin çizgisine kadar tamamlanmıştır. Ardından filtre kâğıdı ile filtre edilmiştir. Hazırlanan çözelti karanlık ortamda saklanmıştır. İki gün boyunca dinlendirilmiş sonra kullanıma başlanılmıştır.

Fehling B çözeltisi: 346 g potasyum sodyum tartarat ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve 100 g sodyum hidroksit (NaOH) tartılmıştır. Potasyum sodyum tartarat ve sodyum hidroksit ayrı beherlerde saf su ile çözünmesi için 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1 L'lik balon jojenin içerisine ilk olarak çözünmüş potasyum sodyum tartarat eklenmiş ardından çözünmüş olan sodyum hidroksit eklenmiştir. Balon jojenin çizgisine kadar saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Balon joje içerisinde iyice karıştırıldıktan sonra filtre kâğıdı ile filtre edilmiştir. Hazırlanan çözelti karanlık ortamda saklanmıştır. İki gün boyunca dinlendirilmiş sonra kullanıma başlanılmıştır.

%1'lik metilen mavisi indikatörü: 0,1 g metilen mavisi tartılmıştır. %95'lik etil alkolde çözündürülmüş ve 100 ml olacak şekilde hazırlanmıştır.

5 N NaOH çözeltisi: 200 g sodyum hidroksit tartılmış ve yaklaşık 200 ml saf su ile çözündürülmüştür. Çözünen NaOH çözeltisi 1 L'lik balon jojenin içerisine aktarılmış ve balon jojenin çizgisine kadar saf su ile tamamlanıp iyice karıştırılmıştır.

Stok indirgen şeker çözeltisi: 9,5 g saf sakkaroz tartılmıştır. Erlenmeyerde 40 ml saf su ile çözündürülmüş ve üzerine 5 ml derişik HCl ilave edilmiştir. Çözelti 60 °C'ye ayarlanmış TERMAL-J11330KD markalı sıcak su banyosuna konulmuş ve arada karıştırılarak 20 dk. bekletilmiştir. Sıcak su banyosundan çıkartılan çözelti 3 gün oda sıcaklığında bekletilmiş ve 1 L'lik balon jojeye aktarılmıştır. Balon jojenin çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan stok indirgen şeker çözeltisi sadece 1 hafta boyunca kullanılmış daha sonra yenisi hazırlanmıştır.

%0,25'lik standart indirgen şeker çözeltisi: Hazırlanan stok indirgen şeker çözeltisinden 125 ml alınmış ve 500 ml'lik balon jojeye aktarılmıştır. Üzerine 5-6 damla fenolftalein indikatörü damlatılmıştır. 5 N NaOH ile kararlı açık pembe renge ulaşana kadar titrasyon işlemi yapılmıştır. Balon jojenin çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti iyice karıştırılmıştır. Çözeltinin 1 ml'sinde 2,5 mg invert şeker bulunmaktadır [50].

3.2.7.2 İndirgen ve toplam şeker tayini

Faktör tayini

Faktör tayininde kullanılan Fehling çözeltisi, hazırlanan standart indirgen şeker çözeltisinin, indirgenen şeker miktarının belirlenmesi için yapılan bir tayindir. Titrasyon için büret standart indirgen şeker çözeltisi ile doldurulmuştur. Erlenmayerin içerisine 5 ml Fehling A ve 5 ml Fehling B çözeltileri konulmuştur. Üzerine 10 ml saf su ve 15 ml standart indirgen şeker çözeltisi ilave edilmiştir. Faktör tayini için TERMAL-N11150 markalı ısıtıcılı manyetik karıştırıcı 400 °C'ye ısıtılmıştır.

Titrasyon analizinin başlaması için ısıtıcılı manyetik karıştırıcının üzerine erlenmayer konulmuş ve kaynaması beklenmiştir. Erlenmayerin içerisindeki karışım kaynamaya başladığı andan itibaren titrasyon analizinin 3 dk. içerisinde bitirilmesi hedeflenmiştir. Karışım 2 dk. kaynamaya bırakılmış ve 2 dk. dolmadan içerisine 10-12 damla %1'lik metilen mavisi indikatörü damlatılmış, 2 dk. bittikten sonra büretteki standart indirgen

şeker çözeltisi ile titrasyon analizine başlanmıştır. Kaynama esnasında erlenmayerin içerisindeki karışımın rengi bakır kırmızısına yakinken içerisinde damlatılan metilen mavisi ile mavi renge dönmüştür. Titrasyon yapılmaya başlandığında ise renk tamamen bakır kırmızısına dönüştükten sonra titrasyona son verilmiştir. Titrasyonun doğruluğunun tespiti için ise 30 s içerisinde erlenmayerin içerisindeki sıvının renginin berraklaştığını ve dibinde ise bakır (I) oksidin çöktüğü gözlemlendiğinde titrasyonun tamamlandığı kesinleşmiştir. Titrasyonda harcanan sarfiyat kaydedilmiştir. Yapılmış olan bu titrasyon analizi ön deneme olarak yapılmıştır. Titrasyon analizi tekrarlanırken erlenmayerin içerisine yine aynı çözeltiler konulmuş fakat sarfiyat miktarının yaklaşık 5 ml eksiği erlenmayere eklenmiştir. Bu şekilde analiz tekrarlanmış ve yeni sarfiyat miktarı ile erlenmayerin içerisine konulan standart indirgen şeker çözeltisinin miktarı toplanmış ve harcanan çözelti miktarı bulunmuştur. Her analiz 2 kere tekrarlanmıştır. Analiz sonuçları aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (Denklem 3.2) [25].

$$F = V * 2,5 \quad (3.2)$$

F = 5 ml Fehling A çözeltisini indirgeyen şeker miktarı, mg

V = Titrasyonda büretten harcanan ve erlenmayere eklenen standart indirgen şeker çözeltisinin toplamı, ml

2,5 = Hazırlanan standart indirgen şeker çözeltisinin 1 mL’inde bulunan 2,5 mg invert şekeri ifade eder

Numune çözeltisinin hazırlanması

Numune çözeltisi indirgen şeker tayini ve toplam şeker tayini için hazırlanmıştır. İlk olarak uygun bir behere 2 g bal numunesi tartılmış ardından 80-100 mL saf su ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Homojen olan karışım 250 mL balon jöjeye aktarılmış ve üzerine 1 ml Carez I ve 1 ml Carez II çözeltileri ilave edilip çalkalanmıştır. Carez I ve Carez II çözeltilerinin eklenmesinin amacı çözeltinin içerisinde şeker gibi indirgen özellik gösterebilecek diğer karbonhidratların durultulmasıdır. Carez çözeltileri eklendikten sonra balon jöjenin çizgisine kadar saf su ile tamamlanır. İyice çalkalanan örnek filtre kâğıdı ile filtre edilmiştir [25]

İndirgen şeker tayini

İndirgen şeker tayini için ilk olarak hazırlanan numune çözeltisinden 50 ml alınmıştır. 100 ml balon jöjenin çizgisine kadar saf su ile tamamlanmış ve iyice çalkalanmıştır.

Hazırlanan yeni çözeltiden bürete dolum yapılmıştır. 250 ml erlenmayere 5 ml Fehling A ve 5 mL Fehling B çözeltisi konulmuştur. Üzerine 10 ml saf su ve hazırlanan yeni numune çözeltisinden 5 ml konulmuştur. Faktör tayinindeki gibi titrasyon analizi yapılmıştır. İlk denemede bulunan sarfiyatın 5 ml eksiği erlenmayere eklenerek titrasyon analizi 2 tekrarlı yapılmıştır. Analiz sonucu aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (Denklem 3.3) [25].

$$\text{İndirgen Şeker} = \left(\frac{250}{m * V_n} \right) * \left(\frac{100}{50} \right) * \left(\frac{F}{1000} \right) * 100 = \frac{50 * F}{m * V_n} \quad (3.3)$$

F = Fehling A çözeltisine göre belirlen faktör, mg şeker/5 ml çözelti

V_n = Titrasyonda erlenmayerin içerisine konulan numune miktarı ile büretten harcanan sarfiyat miktarının toplamı, ml

m = Bal numunesi, g

Toplam şeker tayini

Toplam şeker tayini için ilk olarak hazırlanan numune çözeltisinden 50 ml alınmış ve 100 ml'lik balon jojeye aktarılmıştır. Üzerine 5 mL derişik HCl ilave edilmiş ve balon jojenin ağzı tıkaç ile kapatılmıştır. Balon joje 65-67 °C'ye ayarlanmış olan su banyosunun içine yerleştirilmiş ve su banyosunun sıcaklığına geldiğinde 5 dk süre başlatılmıştır. Bu işlem sakkarozun inversiyona uğraması için yapılmıştır. 5 dk süre bittikten sonra balon joje hızlıca içi buz küpü dolu bir kaptaki soğutulmuştur. Soğutulan balon jojenin tıkaçı açılmış ve içerisine 5-6 damla fenolftalein indikatörü damlatılmıştır. Nötralizasyon için 5 N NaOH ile açık pembe oluncaya dek titrasyon yapılmıştır. Hazırlanan çözeltinin hacmi balon jojenin çizgisine kadar saf su ile tamamlanmış ve iyice çalkalanmıştır. Hazırlanan çözeltiden bürete dolum yapılmıştır. 250 mL erlenmayere 5 mL Fehling A ve 5 mL Fehling B çözeltisi konulmuştur. Üzerine 10 mL saf su ve hazırlanan yeni numune çözeltisinden 5 mL konulmuştur. Faktör tayinindeki gibi titrasyon analizi yapılmıştır. İlk denemede bulunan sarfiyatın 5 mL eksiği erlenmayere eklenerek titrasyon analizi 2 tekrarlı yapılmıştır. Analiz sonucu aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (Denklem 3.4) [25].

$$\text{Toplam Şeker} = \left(\frac{250}{m * V_n} \right) * \left(\frac{100}{50} \right) * \left(\frac{F}{1000} \right) * 100 = \frac{50 * F}{m * V_n} \quad (3.4)$$

F = Fehling A çözeltisine göre belirlen faktör, mg şeker/5 mL çözelti

V_n = Titrasyonda erlenmayerin içerisine konulan numune miktarı ile büretten harcanan sarfiyat miktarının toplamı, mL

m = Bal numunesi, g

Sakkaroz miktarının hesaplanması

Sakkaroz miktarı, toplam şeker miktarı ile indirgen şeker farkının 0,95 ile çarpılmasıyla bulunur (Denklem 3.5).

$$\% \text{Sakkaroz} = (\% \text{Toplam Şeker} - \% \text{İndirgen Şeker}) * 0,95 \quad (3.5)$$

3.2.8 HMF analizi

HMF analizi HPLC (High Performance Liquid Chromatography) AGİLENT-İnfinity 1260 (US) cihazında yapılmıştır. Bu kromatografik analiz Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 100 mm, 2,7 µm) kolon kullanılarak yapılmıştır. Her numune için; solvent A ve solvent C kullanılmıştır. Solvent A; %1 asetik asitli ultra saf sudur. Solvent C; HPLC saflığında metanoldür.

HMF analizi için kullanılacak bal numuneleri %10 w/v olacak şekilde saf su ile çözündürülmüştür. Hazırlanan ekstraksiyon 0,45 µm şırınga ucu ile filtre edilmiş ve 2 mL'lik viallere dolumu yapılmıştır. Hazırlanan numune vialleri HMF analizi yapılana kadar -18 °C'de saklanmıştır.

Analiz yapılan HPLC cihazında kullanılan kolon sıcaklığı 40 °C, akış hızı 0,6 mL/dk, enjeksiyon hacmi 5 µL olarak belirlenmiştir [51].

Standart HMF stok çözeltisi kullanılarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler yardımıyla oluşturulan kalibrasyon grafiği ile bal numunelerindeki HMF değerleri hesaplanmıştır.

3.3 İstatistiksel Analiz

Bal örneklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değerleri değişim aralığı, ortalama, standart sapma ve korelasyon analizi hesaplanmıştır. Bu istatistiksel hesaplamaların analizi R Studio programında yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Suda Çözünür Kuru Madde (Briks Değeri)

Bal örneklerinin ortalama briks değerleri %78,83-82,00 aralığında bulunmuştur. En yüksek ortalama briks değeri çam balının kontrol grubunda görülmektedir (Çizelge 4.1). En düşük ortalama briks değeri ise çiçek balının %3 limon suyu konsantresi eklenen kestane balında görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Bal numunelerinin suda çözünür kuru madde (Briks) değerleri.

Bal türü	Limon Konsantresi (%)	Briks Derecesi
Çam	0	82,00 ± 0,00 ^a
	1	81,17 ± 0,41 ^d
	2	80,00 ± 0,00 ^e
	3	80,00 ± 0,00 ^e
Çiçek	0	80,00 ± 0,00 ^e
	1	80,00 ± 0,00 ^e
	2	79,00 ± 0,00 ^f
	3	78,83 ± 0,41 ^f
Kestane	0	81,85 ± 0,00 ^{ab}
	1	81,50 ± 0,55 ^{bcd}
	2	81,33 ± 0,52 ^{cd}
	3	81,67 ± 0,52 ^{abc}

^{a-f} Aynı sütundaki farklı üst simge harflerle işaretlenmiş olan ortalamalar ($p < 0,05$) istatistiksel açıdan önemli farklılıklar göstermektedir. Veriler $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.

Çam, çiçek ve kestane ballarının içine eklenen %0, %1, %2 ve %3 limon suyu konsantre numunelerinin içerisindeki limon suyu konsantresi arttıkça genel olarak numunelerin ortalama briks değerleri düşmektedir.

Çam ballarında en yüksek briks değeri %82,00 iken en düşük ortalama değer ise %80,00 olarak bulunmuştur. Çiçek ballarında en yüksek ortalama briks değeri %80,00 iken en düşük ortalama değer ise %78,83 olarak bulunmuştur. Kestane ballarında en yüksek ortalama briks değeri %81,85 iken en düşük ortalama değer ise %81,67 olarak bulunmuştur. Bal grupları kendi arasında değerlendirildiğinde analiz edilen ballardan çam ve kestane balı gruplarının briks değerleri birbirine yakinken ($p > 0,05$), çiçek balı

gruplarının ise briks değerlerinin daha düşük ($p<0,05$) olduğu tespit edilmiştir. Balın içerisinde şekerlerden sonra en çok bulunan bir diğer bileşen sudur. Balın içeriğindeki su miktarı bal arılarının nektarları topladığı bölgeye, balın olgunluk seviyesine, balın işlenme yöntemlerine veyahut depolama koşullarına göre değişkenlik gösterebilmektedir [14].

Turhan ve diğ. (2008), yaptıkları çalışmada çam balının ortalama briks değerini %77,33 bulurken, çiçek balının ortalama değerini ise %77,83 olarak bulmuşlardır [40].

Anupama ve diğ.'nin yaptığı çalışmada (2003), 11 adet Hindistan çiçek balında briks değerleri %76,00-81,50 olarak rapor edilmiştir [35].

Akyüz ve diğ. (1995), Van piyasasındaki balları incelemişler ve balların briks değerlerini %79,30-84,85 aralığında ve ortalama değerin ise %82,20 olduğunu bildirmişlerdir [52].

İnan ve diğ. (2012), Konya piyasasında ticari olarak üretilen çam ve çiçek ballarını temin etmiş, kontrol grubunu 25 °C'de, diğer grupları ise 55, 65, 75 °C' de 35 dakika boyunca su banyosunda bekletmişlerdir. Yapılan bu çalışmada çam balının 25 °C'deki ortalama briks değeri %82,00, çiçek balındaki ortalama briks değeri ise %80,40 olarak bulunmuştur. Sıcaklık ve süre ilişkisi incelendiğinde balların briks değerlerinin çok küçük bir değerde arttığı rapor edilmiştir [53]. İnan ve diğ. bulduğu sonuçlar bu çalışmadaki sonuçlar ile paralellik göstermektedir.

Varyans analizi ile incelendiğinde, çam balında briks düzeyi ile sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,90$) ve pH değerleri ($r=0,93$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Buna karşın HMF değerleri ($r=0,94$), toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,94$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,90$) ile çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon saptanmıştır (Ek A).

Çiçek balında briks düzeyi ile sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,84$), indirgen şeker miktarı değerleri ($r=0,84$), toplam şeker miktarı değerleri ($r=0,85$) çok yüksek, pH değerleri ise ($r=0,76$) yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,72$), antioksidan kapasite değerleri ($r=0,87$) ve serbest asitlik değerlerinde ($r=0,86$) ise yüksek seviyede negatif bir korelasyon görülmüştür (Ek A).

Kestane balında ise briks ile HMF, antioksidan kapasite, asitlik, sakkaroz ve pH değerlerinde korelasyon gözlenmezken, toplam fenolik madde değerlerinde ise zayıf düzeyde negatif bir korelasyon görülmektedir (Ek A).

4.2 Balın pH Değeri

Bal örneklerinin ortalama pH değerleri 3,00-4,46 aralığında bulunmuştur. En yüksek pH değeri çam balının kontrol grubunda görülmektedir (Çizelge 4.2). En düşük pH değeri ise %3 limon suyu konsantresi eklenen kestane balında görülmektedir.

Çam, çiçek ve kestane ballarının pH değerleri kontrol gruplarından başlayarak ve içerisine %1, %2 ve %3 limon suyu konsantresi eklenen numunelerin, limon suyu konsantresinin artış oranına bağlı olarak bal örneklerinin pH değerinin azaldığı söylenebilir.

Çizelge 4.2 : Bal numunelerinin pH değerleri.

Bal Türü	Limon Konsantresi (%)	pH
Çam	0	4,46 ± 0,01 ^a
	1	3,97 ± 0,01 ^c
	2	3,69 ± 0,01 ^d
	3	3,50 ± 0,01 ^f
Çiçek	0	3,99 ± 0,01 ^b
	1	3,35 ± 0,04 ^g
	2	3,12 ± 0,02 ^j
	3	3,02 ± 0,01 ^k
Kestane	0	3,61 ± 0,00 ^e
	1	3,33 ± 0,01 ^h
	2	3,14 ± 0,01 ⁱ
	3	3,00 ± 0,01 ^k

^{a-k} Aynı sütundaki farklı üst simge harflerle işaretlenmiş olan ortalamalar ($p < 0,05$) istatistiksel açıdan önemli farklılıklar göstermektedir. Veriler $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.

Tabloya bakıldığında, çam ballarında en yüksek ortalama pH değeri 4,46 iken en düşük ortalama değer ise 3,50 olarak bulunmuştur. Çiçek ballarında en yüksek ortalama pH değeri ise 3,99 iken en düşük ortalama değer ise 3,02 olarak bulunmuştur. Kestane ballarında en yüksek ortalama pH değeri 3,61 iken en düşük ortalama değer ise 3,00 olarak bulunmuştur. Kestane balı, çiçek balı ve salgı balı olan çam balı grupları farklı pH değerleri ($p < 0,05$) sergilemektedir. Bunun sebebi ise, balın pH değeri aralığın

topladığı nektarların bulunduğu ortama, nektarların organik asit miktarına ve mineral içeriğine göre değişim gösterebileceği ile ifade edilebilir [31].

Şahin (2019), Kırgızistan'da üretilen farklı yörelere ait çiçek ballarını incelemiş ve ortalama pH değerlerini 3,58-4,34 aralığında bulmuştur. Ortalama pH değeri ise 3,84 olduğunu belirtmiştir [54]. Şahin (2019), yaptığı çalışmada Kırgızistan çiçek ballarının sonucu ile bu çalışmada yapılan çam ballarının sonuçları benzerlik gösterirken bu çalışmadaki çiçek balları ile benzerliği daha azdır. Bu durum çalışmamızda kullanılan çiçek balının elde edildiği çiçek nektarlarının daha asidik bir yapıya sahip olmasından kaynaklanabilir.

Yücel ve Sultanoğlu (2013), Hatay yöresi ballarını incelemişler ve pH değerlerini 3,19-4,39 aralığında bulmuşlardır. Hatay yöresi ballarında en düşük ortalama pH değerini maydanoz çiçeği balında bulurken, en yüksek ortalama pH değerini ise kaluna balında 4,04 olarak bulmuşlardır. Çiçek balında ise pH değerlerini 3,37–3,89 aralığında bulurken, ortalama pH değerini ise 3,58 olarak bulmuşlardır [55]. Hatay yöresindeki çiçek balları ile bu çalışmadaki çiçek ballarının sonuçları benzerlik göstermektedir.

Fallico ve diğ. (2004), Sicilya'daki tek çiçekli balları incelemişler ve kestane balında ortalama pH değerini 5,90 bulmuşlardır. Balı 50 °C'ye ısıttıklarında ise 48. saatte 5,22 değerinde iken 144. saatte 5,13 olarak belirlemişlerdir. İlk 48 saatte ortalama pH değeri hızlı bir değişim gösterirken 48. saatten sonra ortalama pH değerlerinin değişimi 144. saate kadar daha yavaş bir değişim gösterdiğini belirtmişlerdir. Balı 70 °C'ye ısıttıklarında ise 48. saatte ortalama pH değeri 5,00 iken 96. saatte ise ortalama pH değeri 4,80'e kadar düşmüştür. Balı 100 °C'ye ısıttıklarında ise 4. saatte kadar hızlı bir düşüş gözlemlenmiş ve ortalama pH değeri 5,04 olarak bulunmuştur. 60. saatin sonunda ise ortalama pH değeri 3,55 olarak bulunmuştur [56]. Bu çalışmadaki kestane ballarının pH değerleri incelendiğinde ise eklenen limon suyu konsantresine bağlı olarak pH değerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Anonim (2010), TSE 3036 Bal Standart'ına göre balların pH değerleri 3,40-6,10 aralığında olmalıdır [25]. Bu çalışmadaki incelenen bal numunelerinde çam ve kestane ballarının pH değerleri TSE 3036 Bal Standart'ına uygunluk göstermektedir.

Varyans analizi ile incelendiğinde, çam balında pH düzeyi ile sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,97$) ve briks değerleri ($r=0,93$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir

korelasyon sergilemektedir. Ancak HMF değerleri ($r=0,97$), toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,93$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,96$) ile çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon saptanmıştır (Ek A).

iek balında pH düzeyi ile sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,82$) ok yüksek düzeyde ve briks değerleri ($r=0,76$) ile yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Ancak HMF değerleri ($r=0,84$), toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,92$), antioksidan kapasite değerleri ($r=0,89$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,93$) arasında çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon saptanmıştır (Ek A).

Kestane balında pH düzeyi ile HMF değerleri ($r=0,93$), toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,92$), antioksidan kapasite değerleri ($r=0,91$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,98$) arasında çok yüksek düzeyde ilişkili negatif bir korelasyon sergilemektedir. Fakat indirgen şeker değerleri ($r=0,98$), toplam şeker değerleri ($r=0,97$) ve sakkaroz değerleri ($r=0,91$) ile çok yüksek düzeyde ilişkili pozitif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

4.3 Balın Serbest Asitlik Değeri

Bal rneklerinin ortalama serbest asitlik değerleri 8,48-72,26 meq/kg aralığında bulunmuştur. En yüksek serbest asitlik değeri kestane balının %3 oranında limon suyu konsantresi eklenen numunelerinde görülmektedir (izelge 4.3). En düşük serbest asitlik değeri ise iek balının kontrol grubunda görülmektedir.

am, iek ve kestane ballarının kontrol gruplarından başlayarak ve içerisine %1, %2 ve %3 limon suyu konsantresi eklenen numunelerin, içerisindeki limon suyu konsantresi miktarı arttıķa serbest asitlik değerleri de artmaktadır.

Tabloya bakıldığında, am ballarında en yüksek ortalama serbest asitlik değeri 65,44 meq/kg iken en düşük ortalama değer ise 17,34 meq/kg olarak bulunmuştur. iek ballarında en yüksek ortalama serbest asitlik değeri 59,51 meq/kg iken en düşük ortalama değer ise 8,48 meq/kg olarak bulunmuştur. Kestane ballarında en yüksek ortalama serbest asitlik değeri 72,26 meq/kg iken en düşük ortalama değer ise 22,17 meq/kg olarak bulunmuştur. Bal gruplarını kendi arasında değerlendirme yapıldığında ise serbest asitlik olarak en yüksek kestane balının değerleri görülmektedir. am balının serbest asitlik değerleri kestane balına yakın değer gösterirken en az serbest asitlik değeri gösteren bal grubu ise iek balıdır ($p<0,05$). Balın içerisindeki asitler,

bal arılarının topladığı nektarların veya bal arıları tarafından salgılanan enzimler doğrultusunda şekerlerden üretilir. Bu durum aslında bal arılarının nektarları topladığı coğrafi bölgenin belirlenmesi için de kullanılmaktadır. Balda bulunan asitler balın rengini, aromasını ve pH'sı gibi kimyasal özellikleri ile alkalıdır [14].

Çizelge 4.3 : Bal numunelerinin serbest asitlik değerleri.

Bal türü	Limon Konsantresi (%)	Serbest Asitlik
Çam	0	17,34 ± 0,22 ^k
	1	32,06 ± 0,37 ^h
	2	47,76 ± 0,81 ^e
	3	65,44 ± 0,50 ^b
Çiçek	0	8,48 ± 0,19 ^l
	1	25,79 ± 0,58 ⁱ
	2	43,14 ± 0,79 ^f
	3	59,51 ± 0,49 ^c
Kestane	0	22,17 ± 0,37 ^j
	1	38,39 ± 0,49 ^g
	2	56,87 ± 0,50 ^d
	3	72,26 ± 0,59 ^a

^{a-l} Aynı sütundaki farklı üst simge harflerle işaretlenmiş olan ortalamalar (p<0,05) istatistiksel açıdan önemli farklılıklar göstermektedir. Veriler ± standart sapma olarak verilmiştir.

Anonim (2020), Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre çiçek ve salgı ballarının içerisindeki serbest asit (meq/kg) miktarı 50 meq/kg'ı geçmemelidir [24].

Şen (2019), Trakya bölgesindeki balları incelediğinde ayçiçeği balının serbest asitlik değerlerini 12,83-24,56 meq/kg arasında bulmuştur. Salgı balı olan meşe balının serbest asitlik değerlerini ise 30,43-46,42 meq/kg aralığında bulmuştur [49]. Bu çalışmadaki çiçek ve kestane ballarının kontrol grupları ve ile Şen (2019)'in yaptığı çalışmadaki ayçiçeği balının değer aralığına girmektedir. Salgı balı olan meşe balının serbest asitlik değeri ile bu çalışmadaki salgı balı olan çam balının sonuçları karşılaştırıldığında ise bu çalışmadaki çam balının Şen (2019)'in yaptığı çalışmadaki meşe balı ile benzerlik göstermemektedir.

Çınar (2010), Muğla ve Aydın ilinden temin ettiği çam ballarını incelemiş ve çam ballarının serbest asitlik değerlerini 16,98-30,68 meq/kg olarak bulmuştur. Ortalama serbest asitlik değerini ise 24,97 meq/kg olarak bulmuştur [13].

Haroun (2006), Türkiye’de üretilen kestane ballarını incelemiş ve kestane ballarının serbest asitlik değerlerini 15,50-43,50 meq/kg aralığında ve ortalama olarak 24,50 meq/kg değerini bulmuştur [31].

Yücel ve Sultanoğlu’nun (2013), Hatay yöresindeki ballar üzerinde yaptıkları bir çalışmada çiçek ballarının serbest asitlik değerlerini 23,08-32,44 meq/kg, ortalama serbest asitlik değerini ise 25,80 meq/kg olarak bulmuşlardır [55]. Bu çalışmadaki kontrol grubu çiçek balları incelendiğinde Hatay yöresindeki çiçek ballarının serbest asitlik değerlerinin altındadır. Bu durum Hatay yöresindeki çiçek balları ile bu çalışmada kullanılan balların farklı değerlerde olmasının nedeni olarak bitki örtüsüne göre serbest asitlik değerlerinin değişkenlik gösterebileceği söylenebilir.

Çam balında serbest asitlik düzeyi ile sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,99$), pH değerleri ($r=0,96$) ve briks değerleri ($r=0,90$) arasında çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. Fakat HMF değerleri ($r=0,99$) ve toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,95$) ile çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

Çiçek balında serbest asitlik düzeyi ile indirgen şeker ($r=0,90$), toplam şeker ($r=0,94$), sakkaroz miktarı ($r=0,96$), pH değeri ($r=0,93$) ve briks değeri ($r=0,86$) arasında çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. Fakat HMF değerleri ($r=0,84$), toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,88$) ve antioksidan kapasite değerleri ($r=0,98$) ile çok yüksek düzeyde ilişkili pozitif bir korelasyon tespit edilmiştir (Ek A).

Kestane balında serbest asitlik düzeyi ile indirgen şeker değerleri ($r=0,98$), toplam şeker değerleri ($r=0,98$), sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,92$) ve pH değerleri ($r=0,98$) arasında çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. Fakat HMF değerleri ($r=0,97$), toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,94$) ve antioksidan kapasite değerleri ($r=0,96$) ile çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

4.4 Balda İndirgen Şeker ve Toplam Şeker

Bal örneklerinin ortalama indirgen şeker değerleri %87,47-105,08 aralığında tespit edilmiştir. En yüksek ortalama indirgen şeker değeri kestane balının kontrol grubunda görülmektedir (Çizelge 4.4). En düşük ortalama indirgen şeker değeri ise çiçek balının %3 oranında limon suyu konsantresi eklenen numunelerde bulunmuştur. Bal

örneklerinin ortalama toplam şeker değerleri %93,72-111,10 aralığında tespit edilmiştir. En yüksek ortalama toplam şeker değeri kestane balının kontrol grubunda bulunmuştur. En düşük ortalama toplam şeker değeri ise çiçek balının %3 oranında limon suyu konsantresi eklenen numunelerde görülmektedir.

Çizelge 4.4 : Bal numunelerinin indirgen şeker ve toplam şeker değerleri.

Bal türü	Limon Konsantresi (%)	İndirgen Şeker	Toplam Şeker
Çam	0	90,46 ± 0,27 ^f	96,44 ± 0,31 ^f
	1	90,33 ± 0,23 ^f	95,71 ± 0,26 ^g
	2	91,53 ± 0,38 ^e	96,45 ± 0,42 ^f
	3	90,37 ± 0,27 ^f	94,66 ± 0,30 ^h
Çiçek	0	88,96 ± 0,22 ^g	97,05 ± 0,27 ^e
	1	88,93 ± 0,16 ^g	96,65 ± 0,19 ^{ef}
	2	88,24 ± 0,26 ^h	95,50 ± 0,30 ^g
	3	87,47 ± 0,14 ⁱ	93,72 ± 0,16 ⁱ
Kestane	0	105,08 ± 0,18 ^a	111,10 ± 0,40 ^a
	1	103,40 ± 0,35 ^b	109,05 ± 0,39 ^b
	2	102,27 ± 0,27 ^c	107,73 ± 0,30 ^c
	3	100,86 ± 0,22 ^d	106,00 ± 0,31 ^d

^{a-i} Aynı sütundaki farklı üst simge harflerle işaretlenmiş olan ortalamalar ($p < 0,05$) istatistiksel açıdan önemli farklılıklar göstermektedir. Veriler ± standart sapma olarak verilmiştir.

Tablo incelendiğinde çam balında en yüksek ortalama indirgen şeker değeri %91,53 ve toplam şeker değeri %96,45 iken en düşük ortalama indirgen şeker değeri ise %90,33 ve toplam şeker değeri %94,66 bulunmuştur. Çiçek balında ise en yüksek ortalama indirgen şeker değeri %88,96 ve toplam şeker değeri %97,05 iken en düşük ortalama indirgen şeker değeri ise %87,47 ve toplam şeker değeri %93,72 bulunmuştur. Kestane balının değerleri incelendiğinde ise en yüksek ortalama indirgen şeker değeri %105,08 ve toplam şeker değeri %111,10 iken en düşük ortalama indirgen şeker değeri ise %100,86 ve toplam şeker değeri %106,00 bulunmuştur. İndirgen şeker değerlerinde bal çeşitleri birbirinden farklı değerlikler göstermektedir ($p < 0,05$). Toplam şeker değerlerinde ise çam ve çiçek balı değerleri birbirlerine yakındır ($p > 0,05$). Fakat kestane balı değerleri, çam ve çiçek balı değerlerine göre daha yüksek bulunmuştur ($p < 0,05$). Balın içerisindeki şeker bileşimi genel olarak monosakkaritlerden yani glikoz ve fruktozdan oluşmaktadır [14]. Ballar genel olarak glikozun aşırı doygun çözeltisinden oluşmaktadır [31]. Bu durumdan ötürü ballar oda

sıcaklığında glikoz monohidrat formuna dönüşmekte yani kristalleşmektedirler [57]. Balın içerisindeki şeker miktarı ise balın türüne ve bal arıları tarafından oluşturulduğu coğrafi bölgeye bağlıdır [31].

Şen (2019), Trakya bölgesinde yaptığı çalışmada ayçiçeği bal örneklerinin indirgen şeker miktarlarını %72,92-78,13 aralığında bulmuştur. Salgı balı olan meşe balının indirgen şeker değerlerini ise %61,77-74,38 aralığında bulmuştur [49].

Güler (2005), Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki Hemşin çiçek ballarını incelediği çalışmada ise ortalama indirgen şeker değerini %68,42 ve ortalama toplam şeker değerini ise %69,70 bulmuştur [58].

Çiftçi ve Parlat (2018), Konya Bölgesi'ndeki ticari çiçek ballarında yaptıkları araştırmada ortalama indirgen şeker değerini %65,20-73,52 aralığında bulmuşlardır [2].

Anupama ve diğ. (2003), 11 adet Hindistan çiçek ballarında yaptıkları çalışmada balların ortalama indirgen şeker miktarlarını %61,3-72,6 aralığında bulmuşlardır [35].

Anonim (2020), Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre çiçek ve salgı ballarının içerisindeki fruktoz+glikoz (indirgen şeker) değeri çiçek balının 100 g'da 60 g, salgı ballarının 100 g'da 45 g minimum değerde bulunması gerekmektedir [24]. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre bu çalışmadaki bulunan değerler uygunluk göstermektedir.

Bu çalışmadaki ballar varyans analizine göre incelenecek olursa, indirgen şeker düzeyinde çam balında HMF değerleri ve toplam fenolik madde değerleri ile zayıf düzeyde pozitif bir korelasyon görülmektedir. Buna karşın pH değerleri ve briks değerleri ile zayıf düzeyde negatif bir korelasyon görülmektedir. Toplam şeker düzeyinde ise antioksidan kapasite değerleri ($r=0,87$) ile çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

Çiçek balında indirgen şeker düzeyi ile antioksidan kapasite değerleri ($r=0,92$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,90$) arasında çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. Çiçek ballarında indirgen şeker düzeyinde briks değerleri ($r=0,84$), sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,95$) ve toplam şeker değerleri ($r=0,98$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Çiçek ballarında toplam şeker düzeyinde ise HMF değerleri ($r=0,80$), antioksidan kapasite değerleri ($r=0,96$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,94$) arasında çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon

sergilemektedir. Toplam şeker düzeyinde briks değerleri ($r=0,85$), sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,98$) ve indirgen şeker değerleri ($r=0,98$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

Kestane balında ise hem indirgen şeker düzeyinde hem de toplam şeker düzeyinde HMF değeri ($r=0,94$) ile çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. Kestane balında indirgen şeker düzeyinde antioksidan kapasite değerleri ($r=0,93$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,98$) ile çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. Kestane balında indirgen şeker düzeyinde pH değerleri ($r=0,98$), sakkaroz değerleri ($r=0,94$) ve toplam şeker değerleri ($r=0,99$) ile çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Kestane balında toplam şeker düzeyinde ise toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,88$), antioksidan kapasite değerleri ($r=0,92$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,98$) ile çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. Toplam şeker düzeyi ile pH değerleri ($r=0,97$), sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,96$) ve indirgen şeker değerleri ($r=0,99$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon belirlenmiştir (Ek A).

4.5 Balda Sakkaroz Miktarı

Bal örneklerinin ortalama sakkaroz değerleri 4,08-7,68 g/100 g aralığında bulunmuştur. En yüksek ortalama sakkaroz değeri çiçek balının kontrol grubunda bulunmuştur. (Çizelge 4.5). En düşük ortalama sakkaroz değeri ise çam balına %3 oranında limon suyu konsantresi eklenen numunelerde bulunmuştur.

Tablo incelendiğinde çam ballarında en yüksek ortalama sakkaroz değeri 5,68 g/100 g iken en düşük ortalama sakkaroz değeri ise 4,68 g/100 g bulunmuştur. Genel olarak çam balına bakıldığında limon suyu konsantresi oranı ile doğru orantılı olarak sakkaroz değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Çiçek ballarında ise en yüksek ortalama sakkaroz değeri 7,68 g/100 g ve en düşük ortalama sakkaroz değeri ise 5,93 g/100 g bulunmuştur. Genel olarak çiçek balına bakıldığında analiz yapılan her ay limon suyunun artmasıyla sakkaroz değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Kestane balının değerleri incelendiğinde ise en yüksek ortalama sakkaroz değeri 5,72 g/100 g ve en düşük ortalama sakkaroz değeri ise 4,88 g/100 g bulunmuştur. Çam balları ile kestane balları değerlerin birbirine yakın iken ($p>0,05$), çiçek balları değeri daha yüksek olduğu ($p<0,05$) görülmektedir.

Çizelge 4.5 : Bal numunelerinin sakkaroz değerleri.

Bal türü	Limon Konsantresi (%)	Sakkaroz (g/100 g)
Çam	0	5,68 ± 0,04 ^e
	1	5,11 ± 0,03 ^g
	2	4,68 ± 0,04 ⁱ
	3	4,08 ± 0,02 ^j
Çiçek	0	7,68 ± 0,04 ^a
	1	7,33 ± 0,03 ^b
	2	6,90 ± 0,04 ^c
	3	5,93 ± 0,02 ^d
Kestane	0	5,72 ± 0,21 ^e
	1	5,37 ± 0,04 ^f
	2	5,19 ± 0,03 ^g
	3	4,88 ± 0,17 ^h

^{a-h} Aynı sütundaki farklı üst simge harflerle işaretlenmiş olan ortalamalar ($p < 0,05$) istatistiksel açıdan önemli farklılıklar göstermektedir. Veriler $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.

Anonim (2020), Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre çiçek ve salgı ballarının içerisindeki sakkaroz miktarı 5 g/100 g olmalıdır [24].

Haroun (2006), Türkiye'de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarındaki çalışmasında sakkaroz miktarının çam ballarında %1,59-4,76 arasında, karışık çiçek ballarında %0,81-2,02 ve kestane ballarında %1,74-3,59 aralığında olduğunu bildirmiştir [31].

Anupama ve diğ. (2003), Hindistan çiçek ballarında yaptıkları çalışmada sakkaroz değerlerinin 1,20-5,70 g/100 g arasında değiştiğini belirtmişler [35].

Bu durum şeker şurupları, rafine pancar şekeri, şeker kamışı vb. ucuz tatlandırıcıların balların içerisine eklenmesi veya bal arılarının bitkilerden nektar toplaması gerekirken diğer şekerli ürünlerin bal arıları tarafından toplanıp bala çevrilmesiyle oluşmaktadır. Balın içerisindeki sakkaroz miktarı balın olgunluk derecesini belirten önemli bir kalite kriteridir. Sakkarozun tamamen glikoz ve fruktoza dönüşmeden erkenden toplanması ise bir diğer sebep olarak gösterilebilir [14].

Bu çalışmadaki ballar varyans analizine göre incelenecek olursa çam balında sakkaroz düzeyi ile pH değerleri ($r=0,97$ anlamlılıkta ve briks değerleri ($r=0,90$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Ancak HMF değerleri ($r=0,99$), toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,94$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,99$) ile çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon gözlenmiştir (Ek A).

Çiçek balında sakkaroz düzeyi ile indirgen şeker değerleri ($r=0,95$), toplam şeker değerleri ($r=0,98$), pH değerleri ($r=0,82$) ve briks değerleri ($r=0,84$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon tespit edilmiştir. Buna karşın HMF değerleri ($r=0,82$), toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,80$), antioksidan kapasite değerleri ($r=0,97$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,96$) ile çok yüksek düzeyde negatif korelasyon belirlenmiştir (Ek A).

Kestane balında ise sakkaroz düzeyi ile pH değerleri ($r=0,91$), indirgen şeker değerleri ($r=0,94$) ve toplam şeker değerleri ($r=0,96$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Fakat HMF değerleri ($r=0,88$), toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,82$), antioksidan kapasite değerleri ($r=0,86$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,92$) ile çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

4.6 Balda Toplam Fenolik Madde Miktarı

Bal örneklerinin ortalama toplam fenolik madde değerleri 4,14-218,70 mg GAE/100 g aralığında bulunmuştur. En yüksek ortalama toplam fenolik madde değeri çam balının 6. ayında %3 oranında limon suyu konsantresi eklenen numunede bulunmuştur. (Çizelge 4.6). En düşük ortalama toplam fenolik madde değeri ise çiçek balının 0. ayında kontrol grubunda bulunmuştur.

Çam, çiçek ve kestane ballarının kontrol gruplarından başlayarak ve içerisine %1, %2 ve %3 limon suyu konsantresi eklenen numunelerde, içerisindeki limon suyu konsantresi miktarı, süre ve sıcaklığa bağlı olarak doğru orantıda değerlerde artış görülmektedir.

Tablo incelendiğinde, çam ballarında en yüksek ortalama toplam fenolik madde miktarı değeri 218,70 mg GAE/100 g, en düşük ortalama toplam fenolik madde miktarı değeri ise 56,10 mg GAE/100 g'dır. Çiçek ballarında en yüksek ortalama toplam fenolik madde miktarı değeri 131,32 mg GAE/100 g, en düşük ortalama toplam fenolik madde miktarı değeri ise 4,14 mg GAE/100 g'dır. Kestane ballarında ise en yüksek ortalama toplam fenolik madde miktarı değeri 179,71 mg GAE/100 g, en düşük ortalama toplam fenolik madde miktarı değeri ise 53,90 mg GAE/100 g'dır. Bal grupları kendi arasında değerlendirildiğinde ise çam ve kestane balının ortalama toplam fenolik madde miktarı değerleri birbirine yakın çıkmıştır ($p>0,05$).

Çizelge 4.6 : Bal numunelerinin toplam fenolik madde miktarı değerleri.

Bal Türü	Limon Konsantresi (%)	Sıcaklık (°C)	Depolama (Ay)		
			0	3	6
Çam	0	25	56,10 ± 1,18 ^e	79,96 ± 0,92 ^p	76,19 ± 0,77 ^x
		35	56,10 ± 1,18 ^e	87,71 ± 0,51 ^l	106,05 ± 1,43 ⁿ
		45	56,10 ± 1,18 ^e	129,56 ± 0,35 ^e	195,16 ± 0,93 ^d
	1	25	60,56 ± 1,66 ^d	86,22 ± 0,86 ^m	84,82 ± 0,56 ^t
		35	60,56 ± 1,66 ^d	90,52 ± 1,28 ^k	112,60 ± 0,27 ^k
		45	60,56 ± 1,66 ^d	133,39 ± 0,88 ^d	200,69 ± 0,81 ^c
	2	25	74,84 ± 0,95 ^b	68,91 ± 0,97 ^s	87,15 ± 0,24 ^s
		35	74,84 ± 0,95 ^b	94,11 ± 1,40 ⁱ	120,44 ± 0,58 ^j
		45	74,84 ± 0,95 ^b	137,46 ± 0,71 ^c	206,54 ± 0,35 ^b
	3	25	78,47 ± 2,03 ^a	74,78 ± 1,26 ^r	91,62 ± 0,39 ^r
		35	78,47 ± 2,03 ^a	97,30 ± 0,34 ^h	123,54 ± 0,51 ⁱ
		45	78,47 ± 2,03 ^a	148,35 ± 1,03 ^a	218,70 ± 0,95 ^a
Çiçek	0	25	4,14 ± 0,10 ^g	24,67 ± 0,14 ^B	36,68 ± 0,39 ^F
		35	4,14 ± 0,10 ^g	39,54 ± 0,39 ^y	48,49 ± 0,80 ^C
		45	4,14 ± 0,10 ^g	53,76 ± 0,64 ^v	82,42 ± 0,89 ^u
	1	25	5,22 ± 0,20 ^g	29,27 ± 0,49 ^A	40,05 ± 0,43 ^E
		35	5,22 ± 0,20 ^g	44,04 ± 0,60 ^x	54,97 ± 0,35 ^A
		45	5,22 ± 0,20 ^g	64,82 ± 0,89 ^t	96,57 ± 0,21 ^P
	2	25	5,36 ± 0,34 ^g	31,81 ± 0,47 ^z	44,72 ± 0,49 ^D
		35	5,36 ± 0,34 ^g	50,37 ± 0,34 ^w	63,98 ± 0,89 ^z
		45	5,36 ± 0,34 ^g	88,29 ± 0,53 ^l	109,25 ± 0,35 ^m
	3	25	5,78 ± 0,22 ^g	39,21 ± 0,66 ^y	49,68 ± 0,30 ^B
		35	5,78 ± 0,22 ^g	56,04 ± 1,55 ^u	70,99 ± 0,45 ^y
		45	5,78 ± 0,22 ^g	92,66 ± 0,66 ^j	131,32 ± 0,37 ^h
Kestane	0	25	53,90 ± 1,74 ^f	78,38 ± 1,22 ^q	77,33 ± 1,02 ^w
		35	53,90 ± 1,74 ^f	82,56 ± 0,57 ^o	93,76 ± 0,27 ^q
		45	53,90 ± 1,74 ^f	113,33 ± 0,84 ^g	132,23 ± 0,80 ^h
	1	25	56,66 ± 0,97 ^e	78,10 ± 0,70 ^q	81,17 ± 0,64 ^v
		35	56,66 ± 0,97 ^e	83,96 ± 0,92 ⁿ	101,50 ± 0,43 ^o
		45	56,66 ± 0,97 ^e	128,23 ± 1,13 ^f	154,05 ± 1,20 ^g
	2	25	72,73 ± 2,21 ^c	80,10 ± 1,96 ^p	84,22 ± 0,47 ^t
		35	72,73 ± 2,21 ^c	90,00 ± 0,64 ^k	111,01 ± 0,27 ^l
		45	72,73 ± 2,21 ^c	136,28 ± 0,94 ^c	168,45 ± 0,58 ^f
	3	25	74,52 ± 1,22 ^{bc}	85,66 ± 0,41 ^m	85,12 ± 0,22 ^t
		35	74,52 ± 1,22 ^{bc}	93,26 ± 1,10 ^{ij}	111,87 ± 0,27 ^{kl}
		45	74,52 ± 1,22 ^{bc}	139,03 ± 0,68 ^b	179,71 ± 1,33 ^e

^{a-F} Aynı sütundaki farklı üst simge harflerle işaretlenmiş olan ortalamalar (p<0,05) istatistiksel açıdan önemli farklılıklar göstermektedir.

Çiçek balının ortalama toplam fenolik madde miktarı çam ve kestane balına göre daha düşük seviyede belirlenmiştir ($p<0,05$). Balın içerisindeki fenolik bileşikler bazı karakteristik özellikleri meydana çıkarmaktadır. Balın içerisindeki fenolik bileşikler genellikle bal arılarının topladığı nektarlarda glikozit olarak oluşmakta ve hidrolize olarak balın içeriğine aktarılan flavonoidlerdir [36]. Bal arılarının nektarları topladıkları coğrafi bölgeye göre balın içeriğindeki bileşenler oluşmaktadır. Balın içerisindeki fenolik bileşenlerin çeşitliliği ve miktarı balın üretildiği coğrafi bölgeye göre de değişiklik göstermektedir.

Özcan ve Ölmez (2014), Türkiye'nin farklı yerlerinden temin edilen ballarla yaptıkları çalışmada 2006 yılındaki çam balının ortalama toplam fenolik madde miktarını 508,55 mg GAE/100 g olarak bulmuştur. 2007 yılındaki çam balında ise ortalama toplam fenolik madde miktarını 442,94 mg GAE/100 g olarak bulmuştur [41]. Özcan ve Ölmez (2014) yaptıkları çalışmadaki değerler ile bu çalışmadaki değerler arasında farklılık gözükmemektedir. Fakat Özcan ve Ölmez (2014) yaptıkları çalışma da iki farklı yılın sonuçlarını bulmuşlardır. Bu çalışmadaki çam balında en yüksek ortalama değer 218,70 mg GAE/100 g içerisine %3 oranında limon suyu konsantresi eklenmiş bal numunesinin 6 ay boyunca 45 °C'de depolanması ile bulunmuştur. Özcan ve Ölmez (2014) yaptıkları çalışma da 2006 yılındaki çam balının ortalama toplam fenolik madde miktarı 2007 yılındaki çam balına kıyasla daha yüksek bir değerdedir. Bu durum balların toplandığı dönemlere bağlı olarak toplam fenolik madde miktarının değişebildiğini göstermektedir.

Malkoç ve diğ. (2019), yaptıkları çalışmada karaçalı çiçek balında toplam fenolik madde miktarını 32-85,35 mg GAE/100 g olarak bulmuşlardır [59]. Bu çalışmadaki çiçek ballarının ortalama toplam fenolik madde miktarı Malkoç ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmaya benzerlik göstermektedir.

Çakır ve diğ. (2017), yaptıkları çalışmada Doğu Karadeniz Bölgesi salgı ballarının ortalama toplam fenolik madde miktarını 49,47-67,28 mg GAE/100 g aralığında bulmuştur [37]. Bu çalışmadaki çam balının kontrol grubunun 25 °C'deki değerleri ile uyumludur.

Bu çalışmadaki ballar varyans analizine göre incelenecek olursa, çam balında toplam fenolik madde miktarı düzeyi ile 25, 35 ve 45 °C'de sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,94$), pH değerleri ($r=0,93$) ve briks değerleri ($r=0,94$) arasında çok yüksek

düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. HMF değeri 25 °C’de ($r=0,97$), 35 ve 45 °C’de ise ($r=0,94$) ile çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Serbest asitlik değerleri ($r=0,95$) ile çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

Çiçek balında toplam fenolik madde miktarı düzeyi ile 25, 35 ve 45 °C’de sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,80$) ve pH değerleri ($r=0,92$) arasında çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. HMF değerleri 45 °C’de ise ($r=0,97$) çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Antioksidan kapasite değerleri ($r=0,85$), serbest asitlik değerleri ($r=0,88$) ile çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

Kestane balında toplam fenolik madde miktarı düzeyi ile 25, 35 ve 45 °C’de indirgen şeker miktarı değerleri ($r=0,89$), toplam şeker değerleri ($r=0,88$), sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,82$) ve pH değerleri ($r=0,92$) arasında çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. HMF değerleri 25 °C’de ($r=0,91$), 35 °C’de ($r=0,94$) ve 45 °C’de ($r=0,90$), antioksidan kapasite değerleri ($r=0,92$), serbest asitlik değerleri ($r=0,94$) ile çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

4.7 Balda Antioksidan Kapasite

Bal örneklerinin ortalama antioksidan kapasite değerleri 1,01-16,09 mg GAE/100 g aralığında bulunmuştur. En yüksek ortalama antioksidan kapasite değeri çam balının 6. ayında %3 oranında limon suyu konsantresi eklenen numunede bulunmuştur. (Çizelge 4.7).

Genel olarak çam balına bakıldığında 0. ayda en yüksek ortalama antioksidan kapasite değerleri %2 limon suyu konsantresi eklenmiş bal grubunda görülmektedir. 0. ay değerlerine göre 3. ay değerlerinde daha düşük antioksidan kapasite bulunurken 6. ayda daha da yüksek antioksidan kapasite değerleri görülmüştür. 25 °C’de her grupta antioksidan kapasite değeri 3. ayda düşerken 6. ayda tekrardan yükselmiştir fakat genel olarak 0. ay değerlerinden yüksek değildir. 35 ve 45 °C’deki değerlere bakıldığında zaman 0. aydaki değerlerden daha da yüksek bulunmuştur. Çiçek ballarındaki en yüksek ortalama antioksidan kapasite değeri 10,06 mg GAE/100 g, en düşük ortalama antioksidan kapasite değeri ise 1,01 mg GAE/100 g’dır. Kestane ballarındaki en yüksek ortalama antioksidan kapasite değeri 11,91 mg GAE/100 g’dır.

Çizelge 4.7 : Bal numunelerinin antioksidan kapasite değerleri.

Bal Türü	Limon Konsantresi (%)	Sıcaklık (°C)	Depolama (Ay)		
			0	3	6
Çam	0	25	8,35 ± 0,21 ^a	7,59 ± 0,07 ^{ij}	7,79 ± 0,33 ^k
		35	8,35 ± 0,21 ^a	9,07 ± 0,23 ^{ef}	14,40 ± 0,06 ^c
		45	8,35 ± 0,21 ^a	14,00 ± 0,43 ^a	18,15 ± 0,12 ^a
	1	25	8,06 ± 0,22 ^b	7,37 ± 0,14 ^{jk}	7,63 ± 0,13 ^{klm}
		35	8,06 ± 0,22 ^b	8,25 ± 0,68 ^{gh}	13,81 ± 0,17 ^d
		45	8,06 ± 0,22 ^b	12,86 ± 0,26 ^b	16,01 ± 0,05 ^b
	2	25	8,48 ± 0,18 ^a	4,41 ± 0,38 ^{op}	7,74 ± 0,48 ^{kl}
		35	8,48 ± 0,18 ^a	8,49 ± 0,14 ^{fgh}	13,34 ± 0,52 ^e
		45	8,48 ± 0,18 ^a	10,04 ± 0,12 ^d	16,09 ± 0,12 ^b
	3	25	7,58 ± 0,10 ^c	4,85 ± 0,49 ^o	7,88 ± 0,17 ^k
		35	7,58 ± 0,10 ^c	8,81 ± 0,08 ^{efg}	11,64 ± 0,09 ^{fg}
		45	7,58 ± 0,10 ^c	10,21 ± 0,30 ^d	16,09 ± 0,24 ^b
Çiçek	0	25	1,01 ± 0,03 ^j	2,42 ± 0,13 ^r	3,01 ± 0,23 ^u
		35	1,01 ± 0,03 ^j	3,35 ± 0,18 ^q	4,08 ± 0,34 ^s
		45	1,01 ± 0,03 ^j	4,65 ± 0,30 ^o	7,95 ± 0,22 ^k
	1	25	1,27 ± 0,03 ⁱ	2,75 ± 0,22 ^r	3,60 ± 0,31 ^t
		35	1,27 ± 0,03 ⁱ	4,04 ± 0,37 ^p	4,65 ± 0,18 ^r
		45	1,27 ± 0,03 ⁱ	4,93 ± 0,39 ^o	7,88 ± 0,37 ^k
	2	25	1,53 ± 0,09 ^h	3,98 ± 0,26 ^p	4,03 ± 0,32 st
		35	1,53 ± 0,09 ^h	5,81 ± 0,80 ^{mn}	5,24 ± 0,28 ^q
		45	1,53 ± 0,09 ^h	7,55 ± 0,10 ^{ij}	8,97 ± 0,19 ^j
	3	25	1,89 ± 0,03 ^g	4,38 ± 0,12 ^{op}	4,68 ± 0,17 ^r
		35	1,89 ± 0,03 ^g	7,53 ± 0,65 ^{ij}	5,69 ± 0,18 ^p
		45	1,89 ± 0,03 ^g	8,06 ± 0,29 ^{hi}	10,06 ± 0,12 ⁱ
Kestane	0	25	6,07 ± 0,07 ^f	5,82 ± 0,39 ^{mn}	5,90 ± 0,46 ^p
		35	6,07 ± 0,07 ^f	5,95 ± 0,30 ^{mn}	6,63 ± 0,26 ^o
		45	6,07 ± 0,07 ^f	11,03 ± 0,32 ^c	10,07 ± 0,14 ⁱ
	1	25	6,27 ± 0,08 ^e	5,47 ± 0,72 ⁿ	6,40 ± 0,09 ^o
		35	6,27 ± 0,08 ^e	7,68 ± 0,95 ^{ij}	7,20 ± 0,42 ^{mn}
		45	6,27 ± 0,08 ^e	8,80 ± 0,04 ^{efg}	10,74 ± 0,15 ^h
	2	25	7,07 ± 0,16 ^d	6,35 ± 0,14 ^{lm}	7,08 ± 0,22 ⁿ
		35	7,07 ± 0,16 ^d	7,41 ± 0,35 ^{jk}	7,29 ± 0,70 ^{lmn}
		45	7,07 ± 0,16 ^d	9,35 ± 0,44 ^e	11,34 ± 0,10 ^g
	3	25	7,89 ± 0,12 ^b	6,83 ± 0,09 ^{kl}	7,52 ± 0,82 ^{klmn}
		35	7,89 ± 0,12 ^b	7,14 ± 0,28 ^{jk}	7,67 ± 0,53 ^{klm}
		45	7,89 ± 0,12 ^b	11,18 ± 0,13 ^c	11,91 ± 0,15 ^f

^{a-u} Aynı sütundaki farklı üst simge harflerle işaretlenmiş olan ortalamalar (p<0,05) istatistiksel açıdan önemli farklılıklar göstermektedir. Veriler ± standart sapma olarak verilmiştir.

Kestane ballarındaki en düşük ortalama antioksidan kapasite değeri ise 5,47 mg GAE/100 g'dır. Çiçek ve kestane balının antioksidan kapasite değerleri süre, sıcaklık ve limon suyu konsantresi oranı artışıyla birlikte bir artış göstermiştir. Bal gruplarının antioksidan kapasite değerleri birbirleri arasında farklılık göstermektedir ($p<0,05$). Balın antioksidan kapasitesi balın içerisindeki fenolik bileşiklerin flavonoid grupları etkilemektedir. Flavonoid bileşiklerinin hidroksil sayısı ve konumu ile flavonoid bileşiklerinin glikolizasyonu antioksidan kapasiteyi belirlemede önemli bir işlevi bulunmaktadır [60].

Haroun (2006), Türkiye'de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarındaki çalışmasında, antioksidan kapasite değerlerini askorbik asit eşdeğerliğinde (AAE) bulmuştur. Çam balında antioksidan kapasite değerini 20,94-35,84 mg AAE/100 g aralığında bulmuştur. Ortalama antioksidan kapasite değerini ise 26,59 mg AAE/100 g olarak bulmuştur. Karışık çiçek ballarında antioksidan kapasite değerini 8,94-45,45 mg AAE/100 g aralığında bulmuştur. Ortalama antioksidan kapasite değerini ise 23,05 mg AAE/100 g olarak bulmuştur. Kestane ballarında antioksidan kapasite değerini 24,34-34,17 mg AAE/100 g aralığında bulmuştur. Ortalama antioksidan kapasite değerini ise 27,45 mg AAE/100 g olarak bulmuştur [31].

Güldaş ve diğ. (2022), kontrol, portakal, nar ve siyah havuç balları üzerinde 2016 ve 2017 yıllarında çalışmışlardır. Bu balların ortalama antioksidan kapasiteleri mg GAE/100 g cinsinden bulunmuştur. 2016 yılında kontrol grubunun ortalama antioksidan kapasitesini 13,62 mg GAE/100 g, portakal 17,91 mg GAE/100 g, nar 20,97 mg GAE/100 g, siyah havuç ise 19,03 mg GAE/100 g olarak bulmuşlardır. 2017 yılında ise kontrol grubunun ortalama antioksidan kapasitesini 11,19 mg GAE/100 g, portakal 11,75 mg GAE/100 g, nar 12,99 mg GAE/100 g, siyah havuç ise 13,56 mg GAE/100 g olarak rapor etmişlerdir [51].

Bu çalışmadaki ballar varyans analizine göre incelenecek olursa çam balında antioksidan kapasite düzeyi ile 25, 35 ve 45 °C'de toplam şeker değerleri ($r=0,87$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

Çiçek balında antioksidan kapasite düzeyi ile 25, 35 ve 45 °C'de indirgen şeker değerleri ($r=0,92$), toplam şeker değerleri ($r=0,92$), sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,97$), pH değerleri ($r=0,89$) ve briks değerleri ($r=0,87$) çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. HMF değeri 25 °C'de ($r=0,81$), 35 °C'de ($r=0,95$), 45

°C’de ($r=0,99$) çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Tüm sıcaklıklarda toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,85$) ve serbest asitlik değeri ($r=0,98$) çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

Kestane balında antioksidan kapasite düzeyi ile 25, 35 ve 45 °C’de indirgen şeker değerleri ($r=0,93$), toplam şeker değerleri ($r=0,92$), sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,86$) ve pH değerleri ($r=0,91$) arasında çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon belirlenmiştir. HMF değerleri ile 25 °C’de ($r=0,96$), 35 °C’de ($r=0,93$) ve 45 °C’de ($r=0,91$) çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon tespit edilmiştir. Tüm sıcaklıklarda toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,92$) ve serbest asitlik değerleri ($r=0,96$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon saptanmıştır (Ek A).

4.8 Balda HMF İçeriği

Bal örneklerinin ortalama HMF değerleri 12,41-7646,46 mg/kg aralığında bulunmuştur. En yüksek ortalama HMF değeri %3 oranında limon suyu konsantresi eklenen ve 45 °C’de depolanan kestane balının 6. ay numunelerinde bulunmuştur (Çizelge 4.8). En düşük ortalama HMF seviyesi ise çiçek balının 0. ayında %1 oranında limon suyu konsantresi eklenen numunede tespit edilmiştir.

Tablo incelendiğinde çam ballarının en yüksek ortalama HMF değeri 6628,20 mg/kg, en düşük ortalama HMF değeri ise 25,44 mg/kg’dır. Çiçek ballarının en yüksek ortalama HMF değeri 5690,02 mg/kg, en düşük ortalama HMF değeri ise 12,41 mg/kg’dır. Kestane ballarının en yüksek ortalama HMF değeri 7646,46 mg/kg, en düşük ortalama HMF değeri ise 134,14 mg/kg’dır.

Anonim (2020), Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’ne göre çiçek ve salgı ballarının içerisindeki HMF değeri 40 mg/kg’ı geçmemelidir [24]. Bu çalışmadaki ballar incelendiğinde ise, çam ve çiçek balı numunelerinin değerleri bu sınırı geçmemektedir. Fakat kestane balı numunelerinin değerleri ise bu sınırı geçmektedir.

Çiçek balında 0. ay numunelerinde HMF seviyesi tespit edilememiştir. Kestane balının HMF değeri ise bulunan tüm değerlerde Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen sınır değerinin çok üstündedir. Genel olarak bakılacak olunursa çam, çiçek ve kestane ballarının değerleri süre, sıcaklık ve balın içerisine eklenen limon suyu konsantresi ile ilişkili olarak artış göstermektedir.

Çizelge 4.8 : Bal numunelerinin HMF değerleri.

Bal Türü	Limon Konsantresi (%)	Sıcaklık (°C)	Depolama (Ay)		
			0	3	6
Çam	0	25	25,44 ± 0,75 ^{def}	27,91 ± 0,08 ^{stu}	31,50 ± 0,39 ^{tu}
		35	25,44 ± 0,75 ^{def}	85,07 ± 5,24 ^{rstu}	246,23 ± 9,65 ^{pqrs}
		45	25,44 ± 0,75 ^{def}	806,04 ± 6,78 ^j	1383,45 ± 23,35 ^l
	1	25	26,39 ± 4,69 ^{de}	79,60 ± 3,04 ^{rstu}	92,38 ± 1,34 ^{stu}
		35	26,39 ± 4,69 ^{de}	272,00 ± 8,89 ^{op}	729,88 ± 24,63 ⁿ
		45	26,39 ± 4,69 ^{de}	2060,26 ± 22,39 ^f	3535,15 ± 92,66 ^h
	2	25	32,35 ± 0,52 ^d	103,02 ± 11,74 ^{rst}	186,86 ± 7,01 ^{qrst}
		35	32,35 ± 0,52 ^d	418,27 ± 13,28 ^m	1088,32 ± 34,76 ^m
		45	32,35 ± 0,52 ^d	2934,98 ± 21,39 ^d	5017,99 ± 147,78 ^e
	3	25	33,67 ± 0,50 ^d	145,39 ± 6,69 ^{qr}	242,45 ± 5,99 ^{pqrs}
		35	33,67 ± 0,50 ^d	540,80 ± 11,38 ^l	1428,36 ± 35,38 ^l
		45	33,67 ± 0,50 ^d	3997,60 ± 41,75 ^b	6628,20 ± 270,57 ^b
Çiçek	0	25	0,00 ± 0,00 ^h	0,00 ± 0,00 ^u	0,00 ± 0,00 ^u
		35	0,00 ± 0,00 ^h	15,85 ± 0,75 ^{tu}	31,78 ± 6,27 ^{tu}
		45	0,00 ± 0,00 ^h	415,38 ± 64,09 ^m	1506,06 ± 55,02 ^l
	1	25	12,41 ± 0,36 ^g	25,75 ± 3,40 ^{stu}	74,25 ± 26,21 ^{stu}
		35	12,41 ± 0,36 ^g	115,79 ± 7,61 ^{rs}	221,76 ± 20,14 ^{qrs}
		45	12,41 ± 0,36 ^g	1282,16 ± 55,29 ^h	2842,01 ± 182,61 ⁱ
	2	25	17,97 ± 0,36 ^{fg}	46,39 ± 0,83 ^{stu}	78,48 ± 52,56 ^{stu}
		35	17,97 ± 0,36 ^{fg}	215,46 ± 5,66 ^{pq}	757,14 ± 159,66 ⁿ
		45	17,97 ± 0,36 ^{fg}	2037,46 ± 31,41 ^f	4239,12 ± 89,13 ^f
	3	25	23,06 ± 1,18 ^{ef}	70,42 ± 5,49 ^{rstu}	135,24 ± 4,80 ^{rstu}
		35	23,06 ± 1,18 ^{ef}	320,56 ± 14,40 ^{no}	1108,30 ± 73,30 ^m
		45	23,06 ± 1,18 ^{ef}	2656,40 ± 99,34 ^e	5690,02 ± 58,81 ^c
Kestane	0	25	144,80 ± 4,35 ^b	249,37 ± 6,07 ^{op}	289,63 ± 3,76 ^{pqr}
		35	144,80 ± 4,35 ^b	473,49 ± 18,37 ^{lm}	1041,34 ± 53,87 ^m
		45	144,80 ± 4,35 ^b	1954,47 ± 65,16 ^g	3836,10 ± 13,76 ^g
	1	25	134,14 ± 10,93 ^c	292,52 ± 3,36 ^{op}	328,78 ± 18,76 ^{pq}
		35	134,14 ± 10,93 ^c	673,54 ± 36,16 ^k	1514,60 ± 64,69 ^l
		45	134,14 ± 10,93 ^c	2864,32 ± 147,71 ^d	5499,41 ± 273,98 ^d
	2	25	149,11 ± 10,80 ^b	297,80 ± 3,82 ^{op}	401,22 ± 7,33 ^{op}
		35	149,11 ± 10,80 ^b	845,64 ± 22,10 ^j	2122,12 ± 37,19 ^k
		45	149,11 ± 10,80 ^b	3652,95 ± 35,13 ^c	6580,63 ± 228,70 ^b
	3	25	182,68 ± 4,86 ^a	390,44 ± 5,38 ^{mn}	488,02 ± 20,84 ^o
		35	182,68 ± 4,86 ^a	950,50 ± 62,30 ⁱ	2420,49 ± 124,17 ^j
		45	182,68 ± 4,86 ^a	4115,29 ± 253,28 ^a	7646,46 ± 245,60 ^a

^{a-u} Aynı sütundaki farklı üst simge harflerle işaretlenmiş olan ortalamalar (p<0,05) istatistiksel açıdan önemli farklılıklar göstermektedir. Veriler ± standart sapma olarak verilmiştir.

Tüm bal gruplarının HMF seviyelerindeki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0,05$). HMF miktarının artışı genel olarak balın depolama koşulları ve ısıtılması ile Maillard reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Balın depolama koşulları ve ısıtmaya bağlı olarak HMF miktarının artışının yanı sıra balın diğer kimyasal özelliklerinin de etkisi göz ardı edilmemelidir. Balın içeriğindeki şeker miktarı, organik asitlerin varlığı, pH, briks değeri ve bal arılarının nektarları topladığı coğrafi bölge de etkili olabilmektedir [14].

Şen (2019), Trakya bölgesindeki ballar üzerine yaptığı çalışmada ayçiçeği balının HMF değerlerini 3,65-23,99 mg/kg aralığında bulmuştur. Karaçalı çiçek balında ise HMF değerlerini 14,57 mg/kg ve 9,95 mg/kg bulmuştur [49]. Şen (2019) yaptığı çalışmadaki ayçiçeği balları ve karaçalı çiçek balı değerleri ile bu çalışmadaki çiçek ballarının 0. ay numene değerleri benzerlik göstermektedir.

Çavrar (2009), yaptığı çalışmada çam balının ortalama HMF değerini 7,06 mg/kg, karışık çiçek balının ortalama HMF değerini 11,11 mg/kg ve kestane balının ortalama HMF değerini 21,15 mg/kg olarak bulmuştur [15]. Çavrar (2009) yaptığı çalışmadaki çam, karışık çiçek ve kestane ballarının ortalama HMF değerleri ile bu çalışmadaki çiçek balının 0. ay değerleri birbirine benzemektedir. Bu çalışmadaki çam balının HMF miktarı Çavrar (2009)'ın bulduğu çam balı ortalama HMF miktarına göre yüksektir.

Güler (2005), Doğu Karadeniz Bölgesi'nde üretilen Hemşin çiçek ballarının üretiminden sonra hemen tedarik etmiş ve her yıl almak kaydıyla 3 yıl boyunca analizlerini yapmıştır. Hemşin çiçek ballarının HMF değerlerini 0-11 mg/kg aralığında ve ortalama değer olarak 3,83 mg/kg bulmuştur [58].

Fallico ve diğ. (2004), Sicilya'daki tek çiçekli balları incelemişler ve inceledikleri 4 farklı bal türünde belirli sürelerde ve belirli sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutmuşlardır. Balları 50 °C'ye ısıttıklarında kestane balında HMF değerini tespit edememişlerdir. 50 °C'de en yüksek değere sahip olan portakal balının 144. saatin sonunda ortalama HMF değeri 27,60 mg/kg bulunmuştur. Okalipthus ve Sulla ballarının ortalama HMF değerlerini ise portakal balından daha düşük değerlerde belirlemişlerdir. 70 °C'deki değerler incelendiğinde ise en yüksek ortalama HMF değeri yine portakal balında ve 144. saatin sonunda 472 mg/kg bulmuşlardır. Kestane balının 70 °C'deki ortalama HMF miktarını 90,8 mg/kg olarak bildirmişlerdir. Ballar son olarak 100 °C'ye ısıtıldığında ise tüm bal gruplarında ortalama HMF değerleri hızlı bir şekilde artmıştır.

En yüksek ortalama HMF değeri ise okaliptüs balının 60. saatinde 13651 mg/kg olarak bulunmuştur [56]. Fallico ve diğ. (2004) yaptıkları çalışmada süre ve sıcaklığın HMF değerlerine olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada ise süre, sıcaklık ve bal gruplarının içerisine belirli oranlarda eklenen limon suyu konsantreleri ile HMF değerlerinde artış görülmüştür.

Bu çalışmadaki ballar varyans analizine göre incelenecek olursa çam balında HMF düzeyi ile toplam fenolik madde miktarı değerleri 25 °C’de ($r=0,97$), 35 °C’de ve 45 °C’de ($r=0,94$) çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Serbest asitlik değerleri 25 °C’de ($r=0,99$), 35 °C’de ve 45 °C’de ($r=0,98$) çok yüksek düzeyde ilişkili pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Tüm sıcaklıklarda sakkaroz miktarı değerleri ($r=0,99$) çok yüksek düzeyde ilişkili negatif bir korelasyon sergilemektedir. pH değerleri 25 °C’de ($r=0,97$), 35 °C’de ve 45 °C’de ($r=0,99$) çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. Briks değerleri 25 °C’de ($r=0,94$), 35 °C’de ve 45 °C’de ($r=0,92$) çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir (Ek A).

Çiçek balında HMF düzeyi ile 45 °C’de toplam fenolik madde miktarı değerleri ($r=0,87$) arasında çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon saptanmıştır. Buna ilaveten antioksidan kapasite değerleri ile de 25 °C ($r=0,81$), 35 °C’ ($r=0,95$) ve 45 °C’de ($r=0,99$) çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Serbest asitlik değerlerinde de 25 °C’de ($r=0,84$), 35 °C’de ($r=0,97$) ve 45 °C’de ($r=0,99$) çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon tespit edilmiştir. İndirgen şeker değerleri 35 °C’de ($r=0,94$) ve 45 °C’de ($r=0,91$) çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon belirlenmiştir. Ayrıca toplam şeker değerleri ile HMF oluşumu arasında 25 °C’de ($r=0,80$), 35 °C’de ($r=0,96$) ve 45 °C’de ($r=0,95$) çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon belirlenmiştir. Sakkaroz miktarı değerleri 25 °C’de ($r=0,82$), 35 °C’de ($r=0,95$) ve 45 °C’de ($r=0,96$) çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. Bununla birlikte pH değerleri de 25 °C’de ($r=0,84$), 35 °C’de ($r=0,87$) ve 45 °C’de ($r=0,92$) çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedir. Briks değerlerinde ise 35 °C’de ($r=0,89$) ve 45 °C’de ($r=0,87$) çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon saptanmıştır (Ek A).

Kestane balında HMF düzeyi ile toplam fenolik madde miktarı değerleri 25 °C’de ($r=0,91$), 35 °C’de ($r=0,94$) ve 45 °C’de ($r=0,90$) çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon tespit edilmiştir. Antioksidan kapasite değerleri 25 °C’de ($r=0,96$), 35 °C’de ($r=0,93$) ve 45 °C’de ($r=0,91$), serbest asitlik değerleri 25 °C’de ($r=0,97$), 35

°C’de ve 45 °C’de ($r=0,98$) çok yüksek düzeyde pozitif bir korelasyon sergilemektedir. İndirgen şeker ve toplam şeker değerleri 25 °C’de ($r=0,94$), 35 °C’de ($r=0,96$) ve 45 °C’de ($r=0,98$), sakkaroz miktarı değerleri 25 °C’de ($r=0,88$), 35 °C’de ($r=0,89$) ve 45 °C’de ($r=0,92$), pH değerleri 25 °C’de ($r=0,93$), 35 °C’de ($r=0,98$) ve 45 °C’de ($r=0,99$) çok yüksek düzeyde negatif bir korelasyon sergilemektedirler (Ek A).



5. SONUÇ

Bu çalışmada 3 farklı bal içerisine belirli oranlarda limon suyu konsantresi eklenerek balların bazı kalite kriteri belirlenmiştir. Bununla birlikte üç farklı sıcaklıkta (25,35 ve 45 °C) depolanan bal numunelerinin toplam fenolik madde içerikleri, antioksidan kapasiteleri ve HMF miktarları takip edilmiştir.

Limon suyu konsantresi eklenen bal numuneleri ile limon suyu konsantresi eklenmeyen bal grupları (kontrol grupları) farklı sıcaklıklara ve 6 aylık bir depolama sürecine tabi tutulmuştur. Başlangıçta kontrol grupları ve limon suyu konsantresi eklenen ballara pH, suda çözünür kuru madde, serbest asitlik ve; sakkaroz miktarları tayin edilmiştir. Buna ilaveten üç farklı sıcaklıkta altı ay süre ile depolanan numunelerde toplam fenolik madde, antioksidan kapasite ve HMF analizleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmada suda çözünebilir kuru madde oranı (briks) literatür değerleriyle benzerlik göstermiştir. Bununla birlikte, ilave edilen limon suyu konsantresi arttıkça suda çözünebilir kuru madde oranı düşmüştür.

Bal örneklerindeki pH değerleri literatürdeki değerlerle yakınlık göstermektedir ve TSE 3036 Bal Standart'ına da uygundur. Kullanılan limon suyu konsantresinin miktarı arttıkça pH değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Aynı zamanda limon suyu konsantresinin artışı balın serbest asitliğini arttırmıştır. Limon meyvesinin dolayısıyla limon suyunun yüksek miktarda sitrik asit içermesinden dolayı balların serbest asitlik ve pH değerlerinin etkilendiği söylenebilir.

Bazı bal örneklerinin sakkaroz değerleri Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne uygunluk göstermemektedir. Bu durum söz konusu bal numunelerinin erken hasat edilmesinden veya arıların şeker/şekerli ürün ile beslenmesinden kaynaklanabilir.

Balda toplam fenolik madde miktarı değerleri, literatürdeki diğer çalışmalara benzerlik göstermektedir. Bu çalışmada balın içerisine eklenen limon suyu konsantresi gruplarında, limon suyu konsantresinin ve sıcaklığın etkisi toplam fenolik madde miktarına artışı çok azdır. Fakat depolama süreci ile değerlendirilecek olunursa

depolama süresi arttıkça sıcaklığın ve limon suyu konsantresinin etkisinin fazla olduğu görülmektedir.

Bal örneklerinin DPPH yöntemiyle yapılan antioksidan kapasite değerleri diğer çalışmalardaki değerlere yakındır. Çam ballarında limon suyu konsantresi miktarının artışı ile antioksidan kapasite değerleri düşmüş, sıcaklık ve süreye bağlı olarak da antioksidan kapasite değerleri artmıştır. Çiçek ve kestane ballarının antioksidan kapasite değerleri ise içerisine eklenen limon suyu konsantresi, süre ve sıcaklıktan etkilenmiştir.

HMF değerleri bu çalışmadaki süre, sıcaklık ve balların içerisine eklenen limon suyu konsantresinden etkilenmiştir. Çalışma sonrasında ortaya çıkan sonuçlar belirlenen hipotezler ile paralellik göstermektedir. Hazır bal preparatlarının beslenme ve fonksiyonel özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılan limon suyu konsantresinin depolama süresince HMF gibi istenmeyen reaksiyon ürünlerinin oluşumunu hızlandırabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Doğan, M. (2013). *Ege Bölgesinde Üretilen Hayıt ve Çam Ballarında Isıtmanın ve Depolama Süresinin Hidroksimetilfurfural Miktarı ve Diastaz Sayısı Üzerine Etkileri*. (Yüksek lisans tezi). Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- [2] Çiftçi, M., Parlat, S. S. (2018). Konya Bölgesindeki Marketlerde Satılan Farklı Ticari Çiçek Ballarının Bazı Kimyasal Özelliklerinin Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine Uygunluğunun Araştırılması. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 32 (1), 38-42.
- [3] Yan, S., Wang, K., Naggar, Y. A., Heyden, Y. V., Zhao, L., Wu, L., Xue, X. (2022). Natural Plant Toxins in Honey: An Ignored Threat to Human Health. *Journal of Hazardous Materials*, 424 (D), 127682.
- [4] Mulugeta, M., Belay, A. (2022). Comb honey and processed honey of *Croton macrostachyus* and *Schefflera abyssinica* honey differentiated by enzymes and antioxidant properties, and botanical origin. *Heliyon*, 8 (5), 1-11.
- [5] Burucu, V., Bal, H. S. G. (2017). Türkiye’de Arıcılığın Mevcut Durumu ve Bal Üretim Öngörüsü. *Tarım Ekonomisi Araştırmaları Dergisi*, 3 (1), 28-37.
- [6] Saner, G., Adanacioğlu, H., Naseri, Z. (2018). Türkiye’de Bal Arzı ve Talebi için Öngörü. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 24 (1), 43-51.
- [7] Karadal, F., Yıldırım, Y. (2012). Balın Kalite Nitelikleri, Beslenme ve Sağlık Açısından Önemi. *Erciyes Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 9 (3), 197-209.
- [8] Alparslan, Ö. S., Demirbaş, N. (2019). Avrupa Birliği ve Türkiye’de Bal Üretim ve Ticareti Açısından Coğrafi İşaret Uygulamalarının Değerlendirilmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 29 (3), 526-538.
- [9] Coşkun, A. (2019). *Türkiye’de Bal Sektörünün Mevcut Durum Değerlendirilmesi ve Tüketici Eğilimleri*. (Yüksek lisans tezi). Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [10] Kaplan, H. B. (2014). *Ege Bölgesi Ballarının Kimyasal Özellikleri*. (Yüksek lisans tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [11] Bogdanov, S., Jurendic, T., Sieber, R., Gallmann, P. (2007) Honey for Nutrition and Health: A Review. *Journal of the American College of Nutrition*, 27 (6), 677-689.
- [12] Kalın, S. (2013). *Türkiye’nin Farklı İllerinden Toplanan Balların Antimikrobiyal, Antioksidan Aktiviteleri ve Biyoaktif Bileşenlerinin Tayini*. (Yüksek

lisans tezi). Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Ordu.

- [13] Çınar, S. B. (2010). *Türk Çam Balının Analitik Özellikleri*. (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- [14] Silva, P. M., Gauche, C., Gongaza, L. V., Costa, A. C. O., Fett, R. (2016). Honey: Chemical Composition, Stability and Authenticity. *Food Chemistry*, 196, 309-323.
- [15] Çavrar, S. (2009). *Balların Kalitesinin Belirlenmesinde Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Özelliklerinin İrdelenmesi*. (Yüksek lisans tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [16] Batu, A., Aydoymuş, R. E., Batu, H. S. (2014). Gıdalarda Hidroksimetilfurfural (HMF) Oluşumu ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 9 (1), 40-55.
- [17] Kayabaşı, N., Etikan, S. (2015). Bazı Turunçgil (Rutaceae) Yapraklarından Elde Edilen Renklerin Subjektif ve Objektif Yöntemle Değerlendirilmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Teknik Bilimler Dergisi*, 5 (1), 20-28.
- [18] Turgut, D. Y., Tokgöz, H., Gölükcü, M., Yeğin, A. B. (2021). Geleneksel Turunçgil Kabuk Reçellerinin Fiziko-Kimyasal ve Antioksidan Özellikleri. *Gıda Dergisi*, 46 (1), 216-228.
- [19] Atlı, H. F., Söyler, O. (2018). Dünyada ve Türkiye’de Turunçgil Üretiminin ve İhracatının Değerlendirilmesi. *Akademik Sosyal Araştırmalar Dergisi*, 6 (79), 357-366.
- [20] Cin, P., Gezer, C. (2017). Fonksiyonel Bir Besin Olarak Turunçgiller ve Metabolik Sendrom İlişkisi. *Journal of Food and Health Science*, 3 (2), 49-58.
- [21] Uçan, F., Akyıldız, A., Ağçam, E. (2015). Berrak Limon Suyu Üretimi Aşamalarında Bazı Mineral Madde Bileşenlerinin Belirlenmesi. *Akademik Gıda Dergisi*, 13 (1), 42-46.
- [22] Uçan, F., Akyıldız, A., Ağçam, E., Polat, S. (2014). Limon Ekşisi Üretimi Üzerine Bir Araştırma. *Gıda Dergisi*, 39 (5), 283-290.
- [23] Tiencheu, B., Nji, D. N., Achidi, A. U., Egbe, A. C., Tenyang, N., Flore, E., Ngongang, T., Djikeng, F. T., Fossi, B. T. (2021). Nutritional, Sensory, Physico-Chemical, Phytochemical, Microbiological and Shelf-Life Studies of Natural Fruit Juice Formulated From Orange (*Citrus sinensis*), Lemon (*Citrus limon*), Honey and Ginger (*Zingiber officinale*). *Heliyon*, 7 (6), e07177.
- [24] Anonim. (2020). *Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği*. Tebliğ No: 2020/7, Resmi Gazete 22.04.2020/31107.
- [25] Anonim. (2010). *TSE 3036 Bal Standardı*. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [26] Uçkun, O., Selli, S. (2012). Kayseri İli Çiçek Balının Aroma Maddeleri Bileşimi. *Gıda Dergisi*, 37 (3), 157-164.
- [27] Machado, A. M., Tomas, A., Russo-Almeida, P., Duarte, A., Antunes, M., Vilas-Boas, M., Miguel, M. G., Figueiredo, A. C. (2022). Quality

Assessment of Portuguese Monofloral Honeys. Physicochemical Parameters as Tools in Botanical Source Differentiation. *Food Research International*, 157, 111362.

- [28] Sağlam, F. (2015). *Muğla Yöresi Çam Ballarının Depolamaya Bağlı Olarak Bazı Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi ve Raf Ömrünün Tahmini*. (Doktora tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [29] Belli, T. (2019). *Muğla İlinde Üretilen Balların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri*. (Yüksek lisans tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [30] Conti, M. E. (2000). Lazio Region (Central Italy) Honeys: a Survey of Mineral Content and Typical Quality Parameters. *Food Control*, 11 (6), 459-463.
- [31] Haroun, M. I. (2006). *Türkiye’de Üretilen Bazı Çiçek ve Salgı Ballarının Fenolik Asit ve Flavonoid Profilinin Belirlenmesi*. (Doktora tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [32] Karabagias, I. K., Badeka, A., Kontakos, S., Karabournioti, S., Kontominas, M. G. (2014). Characterisation and Classification of Greek Pine Honeys According to Their Geographical Origin Based on Volatiles, Physicochemical Parameters and Chemometrics. *Food Chemistry*, 146, 548-557.
- [33] Manzaneres, A. B., Garcia, Z. H., Galdon, B. R., Rodriguez, E. R., Romero, C. D. (2011). Differentiation of Blossom and Honeydew Honeys Using Multivariate Analysis on the Physicochemical Parameters and Sugar Composition. *Food Chemistry*, 126 (2), 664-672.
- [34] Akgün, N. (2017). *Ordu İlinde Üretilen Kestane Balı, Akasya Balı, Orman Gülü ve Yayla Ballarının Fiziksel ve Kimyasal Aktiviteleri ile Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi*. (Yüksek lisans tezi). Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- [35] Anupama, D., Bhat, K. K., Sapna, V. K. (2003). Sensory and Physico-Chemical Properties of Commercial Samples of Honey. *Food Research International*, 36 (2), 183-191.
- [36] Silici, S., Sağdıç, O., Ekici, L. (2010). Total Phenolic Content, Antiradical, Antioxidant and Antimicrobial Activities of *Rhododendron* Honeys. *Food Chemistry*, 121 (1), 238-243.
- [37] Çakır, H. E., Şirin, Y., Can, Z., Kolaylı, S. (2017). Doğu Karadeniz Bölgesi Salgı Balının Karakteristik Özellikleri. *Arıcılık Araştırma Dergisi*, 9 (1), 24-31.
- [38] Mutlu, C. Erbaş, M. Tontul, S. A. (2017). Bal ve Diğer Arı Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. *Akademik Gıda Dergisi*, 15 (1), 75-83.
- [39] Shapla, U. M., Solayman, M., Alam, N., Khalil, M. I., Gan, S. H. (2018). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Levels in Honey and Other Food Products: Effects on Bees and Human Health, *Chemistry Central Journal*, 12 (35), 1-18.

- [40] Turhan, İ., Tetik, N., Karhan, M., Gürel, F., Tavukçuoğlu, H. R. (2008). Quality of Honeys Influenced by Thermal Treatment. *LWT – Food Science and Technology*, 41 (8), 1396-1399.
- [41] Özcan, M. M., Ölmez, Ç. (2014). Some Qualitative Properties of Different Monofloral Honeys. *Food Chemistry*, 163, 212-218.
- [42] Anonim. (2002). *Limon Suyu Standart Tasarısı*. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [43] Barlak, N. (2019). *Bursa Piyasasında Bulunan Limon Sosu ve Limon Sularında Sorbik Asit ve Benzoik Asit Miktarının HPLC ile Belirlenmesi*. (Yüksek lisans tezi). Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [44] Roig, MG., Bello, J. F., Rivera, Z. S., Kennedy, J. F. (1999). Studies on the Occurrence of Non-Enzymatic Browning During Storage of Citrus Juice. *Food Research International*, 32 (9), 609-619.
- [45] Burdurlu, H. S., Karadeniz, F. (2003). Effect of Storage on Nonenzymatic Browning of Apple Juice Concentrates. *Food Chemistry*, 80 (1), 91-97.
- [46] Burdurlu, H. S., Koca, N., Karadeniz, F. (2006). Degradation of Vitamin C in Citrus Juice Concentrates During Storage. *Journal of Food Engineering*, 74, 211-216.
- [47] Al-Zubaidy, M. M. I., Halil, R. A. (2007). Kinetic and Prediction Studies of Ascorbic Acid Degradation in Normal and Concentrate Local Lemon juice During Storage. *Food Chemistry*, 101 (1), 254-259.
- [48] Altınöz, D. (2002). *Meyve Suyunda Spektrofotometrik ve Sıvı Kromatografik Hidroksimetilfurfural (HMF) Analiz Yöntemlerinin Karşılaştırılması*. (Yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [49] Şen, K. (2019). *Trakya Bölgesi Ayçiçeği Balı, Meşe Balı ve Karaçalı Balının Çeşitli Kalite Özellikleri Üzerine Bir Araştırma*. (Yüksek lisans tezi). Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [50] Öztürk, S. (2006). *Bursa Yöresinde Yetişen Bazı Kestane Türlerinin Belirli Kimyasal İçeriklerinin Karakterizasyonu*. (Yüksek lisans tezi). Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [51] Gölbaş, M., Demircan, H., Çakmak, I., Oral, R. A., Yıldız, E., Gürbüz, O., Tosunoğlu, H., Çavuş, F., Şen, H. (2022). Antioxidant and Bioaccessibility Characteristics of Functional Fruit and Vegetable Honeys Produced by Innovative Method. *Food Bioscience*, 48, 101732.
- [52] Akyüz, N., Bakırcı, İ., Ayar, A., Tunçtürk, Y. (1995). Van Piyasasında Satışa Sunulan Balların Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Bunların İlgili Standarda Uygunluğu Üzerinde Bir Araştırma. *Gıda Dergisi*, 20 (5), 321-326.
- [53] İnan, Ö., Özcan, M. M., Arslan, D., Ünver, A. (2012). Some Physico-Chemical and Sensory Properties of Heat Treated Commercial Pine and Blossom Honey. *Journal of Apicultural Research*, 51 (4), 347-352.
- [54] Şahin, G. (2019). *Bazı Balların Kimyasal Bileşimi Üzerine Araştırma*. (Yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [55] **Yücel, Y., Sultanoğlu, P.** (2013). Characterization of Honeys From Hatay Region by Their Physicochemical Properties Combined With Chemometrics. *Food Bioscience*, 1, 16-25.
- [56] **Fallico, B., Zappala, M., Arena, E., Verzera, A.** (2004). Effects of Conditioning on HMF Content in Unifloral Honeys. *Food Chemistry*, 85 (2), 305-313.
- [57] **Cavia, M. M., Fernandez-Muino, M. A., Gómez-Alonso, E., Montes-Perez, M. J., Huidobro, J. F., Sancho, M. T.** (2002). Evolution of Fructose and Glucose in Honey Over One Year: Influence of Induced Granulation. *Food Chemistry*, 78 (2), 157-161.
- [58] **Güler, Z.** (2005). Doğu Karadeniz Bölgesinde Üretilen Balların Kimyasal ve Duyusal Nitelikleri. *Gıda Dergisi*, 30 (6), 379-384.
- [59] **Malkoç, M., Kara, Y., Özkök, A., Ertürk, Ö., Kolaylı, S.** (2019). Karaçalı (Paliurus Spina-Christi Mill.) Balının Karakteristik Özellikleri. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 19 (1), 69-81.
- [60] **Güzel, N., Bahçeci, K. S.** (2019). Çorum Yöresi Ballarının Fenolik Madde İçerikleri ile Renk ve Antioksidan Kapasiteleri Arasındaki İlişki. *Gıda Teknolojisi Dergisi*, 44 (6), 1148-1160.

EKLER

EK A : Bal numunelerinin korelasyon analizi



EK A

Çizelge A.1 : Çam ballarının 25 °C'deki korelasyon değerleri.

	HMF	TFM	DPPH	Asitlik	İndirgen Şeker	Toplam Şeker	Sakkaroz	pH	Brix
HMF	1,0000	0,9772	-0,4727	0,9915	0,2594	-0,5945	-0,9858	-0,9706	-0,9401
TFM	0,9772	1,0000	-0,3862	0,9574	0,3851	-0,4704	-0,9421	-0,9325	-0,9486
DPPH	-0,4727	-0,3862	1,0000	-0,5659	0,5697	0,8736	0,5913	0,4726	0,2690
Asitlik	0,9915	0,9574	-0,5659	1,0000	0,1701	-0,6664	-0,9961	-0,9672	-0,9070
İndirgen Şeker	0,2594	0,3851	0,5697	0,1701	1,0000	0,6193	-0,1183	-0,2508	-0,3901
Toplam Şeker	-0,5945	-0,4704	0,8736	-0,6664	0,6193	1,0000	0,7064	0,5917	0,4388
Sakkaroz	-0,9858	-0,9421	0,5913	-0,9961	-0,1183	0,7064	1,0000	0,9743	0,9067
pH	-0,9706	-0,9325	0,4726	-0,9672	-0,2508	0,5917	0,9743	1,0000	0,9352
Brix	-0,9401	-0,9486	0,2690	-0,9070	-0,3901	0,4388	0,9067	0,9352	1,0000

Çizelge A.2 : Çam ballarının 35 °C'deki korelasyon değerleri.

	HMF	TFM	DPPH	Asitlik	İndirgen Şeker	Toplam Şeker	Sakkaroz	pH	Brix
HMF	1,0000	0,9489	-0,5162	0,9898	0,2019	-0,6411	-0,9928	-0,9901	-0,9292
TFM	0,9489	1,0000	-0,3862	0,9574	0,3851	-0,4704	-0,9421	-0,9325	-0,9486
DPPH	-0,5162	-0,3862	1,0000	-0,5659	0,5697	0,8736	0,5913	0,4726	0,2690
Asitlik	0,9898	0,9574	-0,5659	1,0000	0,1701	-0,6664	-0,9961	-0,9672	-0,9070
İndirgen Şeker	0,2019	0,3851	0,5697	0,1701	1,0000	0,6193	-0,1183	-0,2508	-0,3901
Toplam Şeker	-0,6411	-0,4704	0,8736	-0,6664	0,6193	1,0000	0,7064	0,5917	0,4388
Sakkaroz	-0,9928	-0,9421	0,5913	-0,9961	-0,1183	0,7064	1,0000	0,9743	0,9067
pH	-0,9901	-0,9325	0,4726	-0,9672	-0,2508	0,5917	0,9743	1,0000	0,9352
Brix	-0,9292	-0,9486	0,2690	-0,9070	-0,3901	0,4388	0,9067	0,9352	1,0000

Çizelge A.3 : Çam ballarının 45 °C'deki korelasyon değerleri.

	HMF	TFM	DPPH	Asitlik	İndirgen Şeker	Toplam Şeker	Sakkaroz	pH	Brix
HMF	1,0000	0,9477	-0,5401	0,9897	0,1875	-0,6513	-0,9928	-0,9873	-0,9231
TFM	0,9477	1,0000	-0,3862	0,9574	0,3851	-0,4704	-0,9421	-0,9325	-0,9486
DPPH	-0,5401	-0,3862	1,0000	-0,5659	0,5697	0,8736	0,5913	0,4726	0,2690
Asitlik	0,9897	0,9574	-0,5659	1,0000	0,1701	-0,6664	-0,9961	-0,9672	-0,9070
İndirgen Şeker	0,1875	0,3851	0,5697	0,1701	1,0000	0,6193	-0,1183	-0,2508	-0,3901
Toplam Şeker	-0,6513	-0,4704	0,8736	-0,6664	0,6193	1,0000	0,7064	0,5917	0,4388
Sakkaroz	-0,9928	-0,9421	0,5913	-0,9961	-0,1183	0,7064	1,0000	0,9743	0,9067
pH	-0,9873	-0,9325	0,4726	-0,9672	-0,2508	0,5917	0,9743	1,0000	0,9352
Brix	-0,9231	-0,9486	0,2690	-0,9070	-0,3901	0,4388	0,9067	0,9352	1,0000

Çizelge A.4 : Çiçek ballarının 25 °C'deki korelasyon değerleri.

	HMF	TFM	DPPH	Asitlik	İndirgen Şeker	Toplam Şeker	Sakkaroz	pH	Brix
HMF	1,0000	0,7590	0,8187	0,8462	-0,7632	-0,8036	-0,8230	-0,8446	-0,6534
TFM	0,7590	1,0000	0,8523	0,8880	-0,6698	-0,7499	-0,8067	-0,9258	-0,7266
DPPH	0,8187	0,8523	1,0000	0,9833	-0,9248	-0,9627	-0,9764	-0,8987	-0,8708
Asitlik	0,8462	0,8880	0,9833	1,0000	-0,9082	-0,9483	-0,9642	-0,9390	-0,8690
İndirgen Şeker	-0,7632	-0,6698	-0,9248	-0,9082	1,0000	0,9875	0,9544	0,7442	0,8458
Toplam Şeker	-0,8036	-0,7499	-0,9627	-0,9483	0,9875	1,0000	0,9896	0,7969	0,8536
Sakkaroz	-0,8230	-0,8067	-0,9764	-0,9642	0,9544	0,9896	1,0000	0,8276	0,8420
pH	-0,8446	-0,9258	-0,8987	-0,9390	0,7442	0,7969	0,8276	1,0000	0,7623
Brix	-0,6534	-0,7266	-0,8708	-0,8690	0,8458	0,8536	0,8420	0,7623	1,0000

Çizelge A.5 : Çiçek ballarının 35 °C'deki korelasyon değerleri.

	HMF	TFM	DPPH	Asitlik	İndirgen Şeker	Toplam Şeker	Sakkaroz	pH	Brix
HMF	1,0000	0,7747	0,9586	0,9707	-0,9492	-0,9628	-0,9543	-0,8718	-0,8927
TFM	0,7747	1,0000	0,8523	0,8880	-0,6698	-0,7499	-0,8067	-0,9258	-0,7266
DPPH	0,9586	0,8523	1,0000	0,9833	-0,9248	-0,9627	-0,9764	-0,8987	-0,8708
Asitlik	0,9707	0,8880	0,9833	1,0000	-0,9082	-0,9483	-0,9642	-0,9390	-0,8690
İndirgen Şeker	-0,9492	-0,6698	-0,9248	-0,9082	1,0000	0,9875	0,9544	0,7442	0,8458
Toplam Şeker	-0,9628	-0,7499	-0,9627	-0,9483	0,9875	1,0000	0,9896	0,7969	0,8536
Sakkaroz	-0,9543	-0,8067	-0,9764	-0,9642	0,9544	0,9896	1,0000	0,8276	0,8420
pH	-0,8718	-0,9258	-0,8987	-0,9390	0,7442	0,7969	0,8276	1,0000	0,7623
Brix	-0,8927	-0,7266	-0,8708	-0,8690	0,8458	0,8536	0,8420	0,7623	1,0000

Çizelge A.6 : Çiçek ballarının 45 °C'deki korelasyon değerleri.

	HMF	TFM	DPPH	Asitlik	İndirgen Şeker	Toplam Şeker	Sakkaroz	pH	Brix
HMF	1,0000	0,8739	0,9912	0,9967	-0,9115	-0,9528	-0,9696	-0,9275	-0,8741
TFM	0,8739	1,0000	0,8523	0,8880	-0,6698	-0,7499	-0,8067	-0,9258	-0,7266
DPPH	0,9912	0,8523	1,0000	0,9833	-0,9248	-0,9627	-0,9764	-0,8987	-0,8708
Asitlik	0,9967	0,8880	0,9833	1,0000	-0,9082	-0,9483	-0,9642	-0,9390	-0,8690
İndirgen Şeker	-0,9115	-0,6698	-0,9248	-0,9082	1,0000	0,9875	0,9544	0,7442	0,8458
Toplam Şeker	-0,9528	-0,7499	-0,9627	-0,9483	0,9875	1,0000	0,9896	0,7969	0,8536
Sakkaroz	-0,9696	-0,8067	-0,9764	-0,9642	0,9544	0,9896	1,0000	0,8276	0,8420
pH	-0,9275	-0,9258	-0,8987	-0,9390	0,7442	0,7969	0,8276	1,0000	0,7623
Brix	-0,8741	-0,7266	-0,8708	-0,8690	0,8458	0,8536	0,8420	0,7623	1,0000

Çizelge A.7 : Kestane ballarının 25 °C'deki korelasyon değerleri.

	HMF	TFM	DPPH	Asitlik	İndirgen Şeker	Toplam Şeker	Sakkaroz	pH	Brix
HMF	1,0000	0,9125	0,9685	0,9725	-0,9473	-0,9436	-0,8833	-0,9396	-0,1513
TFM	0,9125	1,0000	0,9221	0,9403	-0,8914	-0,8866	-0,8238	-0,9200	-0,2621
DPPH	0,9685	0,9221	1,0000	0,9620	-0,9333	-0,9296	-0,8696	-0,9164	-0,1206
Asitlik	0,9725	0,9403	0,9620	1,0000	-0,9845	-0,9816	-0,9232	-0,9879	-0,1560
İndirgen Şeker	-0,9473	-0,8914	-0,9333	-0,9845	1,0000	0,9982	0,9440	0,9827	0,1044
Toplam Şeker	-0,9436	-0,8866	-0,9296	-0,9816	0,9982	1,0000	0,9621	0,9791	0,0931
Sakkaroz	-0,8833	-0,8238	-0,8696	-0,9232	0,9440	0,9621	1,0000	0,9174	0,0375
pH	-0,9396	-0,9200	-0,9164	-0,9879	0,9827	0,9791	0,9174	1,0000	0,1890
Brix	-0,1513	-0,2621	-0,1206	-0,1560	0,1044	0,0931	0,0375	0,1890	1,0000

Çizelge A.8 : Kestane ballarının 35 °C'deki korelasyon değerleri.

	HMF	TFM	DPPH	Asitlik	İndirgen Şeker	Toplam Şeker	Sakkaroz	pH	Brix
HMF	1,0000	0,9486	0,9380	0,9880	-0,9692	-0,9634	-0,8928	-0,9856	-0,1548
TFM	0,9486	1,0000	0,9221	0,9403	-0,8914	-0,8866	-0,8238	-0,9200	-0,2621
DPPH	0,9380	0,9221	1,0000	0,9620	-0,9333	-0,9296	-0,8696	-0,9164	-0,1206
Asitlik	0,9880	0,9403	0,9620	1,0000	-0,9845	-0,9816	-0,9232	-0,9879	-0,1560
İndirgen Şeker	-0,9692	-0,8914	-0,9333	-0,9845	1,0000	0,9982	0,9440	0,9827	0,1044
Toplam Şeker	-0,9634	-0,8866	-0,9296	-0,9816	0,9982	1,0000	0,9621	0,9791	0,0931
Sakkaroz	-0,8928	-0,8238	-0,8696	-0,9232	0,9440	0,9621	1,0000	0,9174	0,0375
pH	-0,9856	-0,9200	-0,9164	-0,9879	0,9827	0,9791	0,9174	1,0000	0,1890
Brix	-0,1548	-0,2621	-0,1206	-0,1560	0,1044	0,0931	0,0375	0,1890	1,0000

Çizelge A.9 : Kestane ballarının 45 °C'deki korelasyon değerleri.

	HMF	TFM	DPPH	Asitlik	İndirgen Şeker	Toplam Şeker	Sakkaroz	pH	Brix
HMF	1,0000	0,9072	0,9160	0,9844	-0,9844	-0,9811	-0,9207	-0,9911	-0,1812
TFM	0,9072	1,0000	0,9221	0,9403	-0,8914	-0,8866	-0,8238	-0,9200	-0,2621
DPPH	0,9160	0,9221	1,0000	0,9620	-0,9333	-0,9296	-0,8696	-0,9164	-0,1206
Asitlik	0,9844	0,9403	0,9620	1,0000	-0,9845	-0,9816	-0,9232	-0,9879	-0,1560
İndirgen Şeker	-0,9844	-0,8914	-0,9333	-0,9845	1,0000	0,9982	0,9440	0,9827	0,1044
Toplam Şeker	-0,9811	-0,8866	-0,9296	-0,9816	0,9982	1,0000	0,9621	0,9791	0,0931
Sakkaroz	-0,9207	-0,8238	-0,8696	-0,9232	0,9440	0,9621	1,0000	0,9174	0,0375
pH	-0,9911	-0,9200	-0,9164	-0,9879	0,9827	0,9791	0,9174	1,0000	0,1890
Brix	-0,1812	-0,2621	-0,1206	-0,1560	0,1044	0,0931	0,0375	0,1890	1,0000

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Nisa Sevinç CANER

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2022, Bursa Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı