

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

**TURUNÇGİL BALININ AROMA PROFİLİNİN BELİRLENMESİ VE BUNUN
NEKTAR KAYNAKLARI İLE İLİŞKİSİ**

NIHAN KAÇAROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2011

**TURUNÇGİL BALININ AROMA PROFİLİNİN BELİRLENMESİ VE BUNUN
NEKTAR KAYNAKLARI İLE İLİŞKİSİ**

NIHAN KAÇAROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Bu tez 2010.02.0121.003 proje numarasıyla Akdeniz Üniversitesi Bilimsel
Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.**

2011

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TURUNÇGİL BALININ AROMA PROFİLİNİN BELİRLENMESİ VE BUNUN
NEKTAR KAYNAKLARI İLE İLİŞKİSİ

NIHAN KAÇAROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez .../.../2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından () not takdir edilerek Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR (Danışman)

Prof. Dr. Fehmi GÜREL

Doç. Dr. Mustafa KARHAN

ÖZET

TURUNÇGİL BALININ AROMA PROFİLİNİN BELİRLENMESİ VE BUNUN NEKTAR KAYNAKLARI İLE İLİŞKİSİ

Nihan KAÇAROĞLU

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

Nisan 2011, 94 Sayfa

Bu çalışmada Antalya ve çevresinde üretilen turunçgil balının aroma profili belirlenmiş ve aynı bölgedeki turunçgil bahçelerinden farklı turunçgil çiçekleri toplanıp aroma bileşenleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışma ile monoflora ballardan turunçgil balı aroma profilinin, nektar kaynağı turunçgil çiçekleri ile ilişkisi ve ortak bileşenlerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla öncelikle bal örneklerinin uçucu bileşenlerini ayırabilme koşullarını belirlemek için dört farklı uygulama (bal, bal-su çözeltisi, bal- su çözeltisine tuz ilavesi ve bu bal-tuz-su karışıma ultrases muamelesi) yapılmıştır. Elde edilen bal örneklerinin katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) yöntemi ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GC-MS) uçucu bileşen analizi yapılmıştır.

Turunçgil çiçeklerinin aroma analizi için uçucu yağının sıvı enjeksiyonu ve çiçeklerin SPME ile uçucu maddelerinin izole edilmesi şeklinde iki metot kullanılmıştır.

Çalışmada, farklı uygulamalar ile elde edilen bal ve turunçgil çiçek aromasının profillerinin belirlenmesinde headspace kompozisyonu 65 µm PDMS/DVB fiber kullanılmıştır. Turunçgil balında su aktivitesi, nem miktarı, suda çözünür kuru madde miktarı, diastaz sayısı, pH, asitlik (serbest, lakton ve toplam asitlik), renk ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüştür.

Turunçgil balının su aktivitesi 0.59 ± 0.02 , nem miktarı $\%18.30 \pm 0.37$, suda çözünür kuru madde miktarı $\%80.29 \pm 0.42$, diastaz sayısı 1.55 ± 0.45 DN, pH 4.12 ± 0.02 , serbest asitlik 13.80 ± 0.90 meq.kg⁻¹, elektriksel iletkenlik 0.15 ± 0.01 mS.cm⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Turunçgil balının renk değerlerinin $L^* = 22.33$, $a^* = -0.0006$ ve $b^* = 4.30$ olduğu tespit edilmiştir. Turunçgil balı aroma analizinde tüm ekstraksiyon uygulamalarında toplam 51 bileşen tespit edilmiştir. Turunçgil çiçekleri uçucu yağında 38, çiçeklerin headspace kompozisyonunda ise 68 bileşen tespit edilmiştir. Aroma profillerinde bal ve çiçek örneklerinde benzaldehit, limonen, linalool ve metil anthranilat bileşiklerinin ortak bileşenler olduğu gözlenmiştir. Araştırma sonuçları ayrıca linalool ve linalool türevlerinin turunçgil balında özgün aroma bileşikleri olduğunu, bu bileşiklerin balda ve çiçekte bulunduğunu ortaya koymuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Monoflora bal, turunçgil balı, aroma, turunçgil çiçek aroması

JÜRİ: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR (Danışman)

Prof. Dr. Fehmi GÜREL

Doç. Dr. Mustafa KARHAN

ABSTRACT

INVESTIGATION ON AROMA COMPOUNDS OF CITRUS HONEY AND THE RELATION BETWEEN NECTAR SOURCES

Nihan KAÇAROĞLU

M.Sc. Thesis in Food Engineering

Adviser: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

April, 2011, 94 Pages

In this study, aroma profiles of citrus honey and citrus flowers, which were supplied in Antalya, were investigated and the relationship between aroma profiles of honey and flowers were compared. The aim of the study was to determine in common volatile compounds of citrus honey and citrus flowers. It was employed four different applications (only honey, honey-water, honey-water- salt and ultrasound treatment to honey-water-salt solution) to be able to find the best separation method of volatile compounds of honey samples.. Aroma profiles of the honey samples were realized using by SPME/ GC-MS.

The volatile compounds of the flowers were analysed using two different methods which are liquid injection of essential oils and SPME.

A 65 µm PDMS/DVB fiber was used to analysis the composition of headspace aroma of honey and flowers. Additionally, water activity, moisture, brix, diastase number, pH, acidity (free, lactone and total acidity), color and electrical conductivity of citrus honey samples were measured.

Water activity, moisture, brix, diastase number, pH, free acidity (meq.kg^{-1}), electrical conductivity of honey samples were determined as 0.59 ± 0.02 , $18.30 \pm 0.37\%$,

80.29 ± 0.42%, 1.55 ± 0.45 DN, 4.12 ± 0.02, 13.80 ± 0.90 and 0.15 ± 0.01 mS.cm⁻¹ respectively . The color of citrus honey was measured as $L^*= 22.33$, $a^*= -0.0006$ and $b^*= 4.3$. In all extraction applications of citrus honey, totally 51 different volatile components were identified. 38 volatile compounds were found in the essential oils of citrus flowers but in headspace composition 68 components were identified. Benzaldehyde, limonene, linalool and methyl anthranilate were common volatile compounds in aroma profiles of citrus flower and citrus honey samples. Additionally, linalool and linalool derivatives were unique aroma compounds in citrus honey and these were identified in samples both citrus honey and citrus flowers.

KEYWORDS: Monofloral honey, citrus honey, aroma, aroma of citrus flowers

COMMITTEE: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR (Adviser)

Prof. Dr. Fehmi GÜREL

Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARHAN

ÖNSÖZ

Bal insanoğlunun varolduğundan beri bilinen, çok eski ve tarih boyunca dikkat toplamış önemli bir gıda maddesidir. İnsanoğlu bu uzun süreç içinde önce toplayıcılık ve daha sonra bizzat kontrollü üretim yaparak balı hem önemli bir gıda maddesi hem de ilaç olarak kullanmıştır. Balın bu özelliği günümüzün modern yaşamı içinde de benzeri şekilde devam etmektedir. Kıymetli, aranan ve pahalı bir gıda maddesi olarak balın elde edildiği bölge ve floraya göre pek çok çeşidi bulunmaktadır. “Hiçbir bal diğerine benzemez” demek neredeyse mümkündür. Ancak ballar temelde üç ana başlık altında sınıflandırılabilir. Bunlar salgı, monoflora ve poliflora ballarıdır. Bu çeşitliliğe bağlı olarak balın fiyatı da çok değişken olabilmektedir. Bu nedenle, ekonomik değere sahip olan balda farklı kaynaklardan elde edilmiş balların karıştırılarak tüketiciye sunulması, hatta çeşitli şeker şuruplarıyla tağşiş yapılması yaygınlaşmıştır. Dolayısıyla balların orijinlerini belirlemek önem kazanmaktadır. Bu konuda tüm dünyada pekçok araştırma yapılmıştır. Bunların pek çoğu balın kalite kriterlerini ve özelliklerini tanımak ve elde edildikleri kaynaklarla ilişkilerini belirlemek üzerine yapılmıştır.

Bu çalışmada da Antalya ve çevresinde üretilen turunçgil balının aroma profili belirlenmiş ve aynı bölgedeki turunçgil bahçelerinden farklı turunçgil çiçekleri toplanıp aroma bileşenleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışma ile monoflora ballardan turunçgil balı aroma profilinin, nektar kaynağı turunçgil çiçekleri ile şekillendiği ve ortak bileşenlerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, turunçgil balı konusunda daha ayrıntılı çalışmalara ışık tutması amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde yardımcı olan Danışman Hocam Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR’e (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), deneyimleriyle yön gösteren değerli hocalarım Doç. Dr. Ayhan TOPUZ (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi) ve Yrd. Doç. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM’e (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), araştırmamı maddi olarak destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi’ne, çalışmam boyunca deneyimleriyle yol gösteren doktora öğrencisi Arş. Gör. Cüneyt DİNÇER (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi) ve Gıda Yüksek Mühendisi Kübra Sultan ÖZDEMİR’e, çalışma materyali temininde bahçelerde bana eşlik eden ve fotoğraflarıyla çalışmamı

renklendiren kuzenim Özge ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bu süreçte beni yalnız bırakmayan ve sıkıntılı anlarımda destek olan can dostlarıma, teyzem Lale ÜSTÜN ÜNVER'e, hem en yakın arkadaşım hem de biricik kardeşim Nezihe KAÇAROĞLU'na ve tüm hayatım boyunca maddi, manevi destekleriyle bugün burada olmamı sağlayan annem ve babama sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI	3
2.1. Arıcılık Tarihi	3
2.1.1. Arıcılığın başlaması	4
2.2. Ülkemizde Arıcılık.....	6
2.3. Türkiye’de ve Dünyada Bal Ticareti.....	7
2.4. Balın Sınıflandırılması	9
2.4.1. Bal çeşitleri	10
2.4.2. Turunçgil (Narenciye) balı.....	12
2.5. Balın Yapısı	13
2.5.1. Balın genel kompozisyonu.....	13
2.5.1.1. Nem içeriği.....	15
2.5.1.2. Şeker içeriği	16
2.5.1.3. Enzimler	17
2.5.1.4. Mineraller.....	19
2.5.1.5. Asitler.....	20
2.5.1.6. Proteinler ve amino asitler	21
2.5.1.7. Vitaminler	21
2.5.1.8. Renk	22

2.5.2. Aroma ve lezzet	24
2.6. Balın Kullanım Alanları.....	25
2.7. Balda “Kalite”	26
2.8. Bal Standardları	27
2.9. Balda Orijin Tespiti.....	31
2.9.1. Balda polen analizi ile orijin belirleme	32
2.9.2. Aroma maddeleri ve balda orijin	33
3. MATERYAL ve METOT	39
3.1. Materyal	39
3.2. Metot	41
3.2.1. Nem miktarı tayini	41
3.2.2. Suda çözümlü kuru madde (°Brix) miktarı tayini	43
3.2.3. Su aktivitesi tayini.....	43
3.2.4. pH tayini.....	43
3.2.5. Asitlik (Serbest, Lakton ve Toplam) tayini.....	44
3.2.6. Elektriksel iletkenlik tayini	44
3.2.7. Renk tayini	46
3.2.8. Diastaz sayısı tayini	46
3.2.9. Turunçgil balının aroma profilinin belirlenmesi	49
3.2.10. Turunçgil çiçeklerinin aroma profilinin belirlenmesi	51
3.2.10.1. Turunçgil çiçeklerinden uçucu yağ eldesi.....	51
3.2.10.2. Turunçgil çiçekleri uçucu yağının aroma profilinin belirlenmesi	52
3.2.10.3. Turunçgil çiçeklerinin SPME ile aroma profilinin belirlenmesi	53
3.2.11. İstatistiksel analizler.....	54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	56
4.1. Turunçgil Balının Bazı Fizikokimyasal Özellikleri	56
4.1.1. Nem miktarı	56
4.1.2. Suda çözümlü kuru madde miktarı (°Brix)	58

4.1.3. Su aktivitesi.....	58
4.1.4. pH ve asitlik	60
4.1.5. Elektriksel iletkenlik	62
4.1.6. Renk	63
4.1.7. Diastaz sayısı	64
4.2. Turunçgil Balının Aroma Profili.....	66
4.3. Turunçgil Çiçeklerinin Aroma Profili.....	74
4.3.1. Turunçgil çiçekleri uçucu yağ kompozisyonu	74
4.3.2. Turunçgil çiçekleri headspace kompozisyonu	76
4.4. Turunçgil Balının ve Turunçgil Çiçeklerinin Aroma Profillerinin Karşılaştırılması	80
5. SONUÇ	83
6. KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

g	: gram
kg	: kilogram
mg	: miligram
µg	: mikrogram
L	: litre
mL	: mililitre
µL	: mikrolitre
cm	: santimetre
mm	: milimetre
nm	: nanometre
mS	: miliSiemens
M	: molar
N	: normal
kPa	: kiloPaskal
meq	: miliekivalent
ppb	: milyarda bir birim
DN	: birim diastaz sayısı
°C	: santigrat derece

Kısaltmalar

MÖ	: Milattan Önce
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AB	: Avrupa Birliği
vd	: ve diğerleri
min	: Minimum
mak	: Maksimum
st.sapma	: Standard sapma
a_w	: Su aktivitesi
HMF	: Hidroksimetilfurfural
GC-MS	: Gaz kromatografi – Kütle spektrometri (Gas Chromatography – Mass Spectrometry)
SPME	: Katı faz mikro ekstraksiyon (Solid Phase Micro Extraction)
GC-O	: Gaz kromatografi - Olfaktometri
HPLC	: Yüksek basınç sıvı kromatografi
LC-MS	: Sıvı kromatografi – Kütle spektrometri
HS	: Headspace
SHS / DHS	: Statik headspace / Dinamik headspace
SDE	: Solvent distilasyon ekstraksiyon
USE	: Ultrases destekli solvent ekstraksiyon
DSPE	: Dinamik katı faz ekstraksiyon
PDMS	: Polidimetilsiloksan
DVB	: Divinilbenzen
PA	: Poliakrilat
CAR	: Karboksen
UY	: Uçucu yağ
PTFE	: Polytetrafluoro ethylene

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	Antalya Çakırlar bölgesi uydu görüntüsü.....	39
Şekil 3.2.	Çalışmada kullanılan turunçgil çiçekleri.....	40
Şekil 3.3.	Çalışmada kullanılan HS vialleri içerisinde turunçgil çiçekleri.....	40
Şekil 3.4.	Analiz edilen turunçgil balı örnekleri.....	41
Şekil 3.5.	HS vialleri içerisindeki analiz edilen bal örnekleri.....	50
Şekil 3.6.	Neoclevenger düzeneği.....	52
Şekil 4.1.	Bal (B) örneğinin GC-MS analizinden elde edilen kromatogram....	66
Şekil 4.2.	Bal (BS) örneğinin GC-MS analizinden elde edilen kromatogram..	68
Şekil 4.3.	Bal (BTS) örneğinin GC-MS analizinden elde edilen kromatogram.....	68
Şekil 4.4.	Bal (BTSU) örneğinin GC-MS analizinden elde edilen kromatogram.....	68
Şekil 4.5.	Turunçgil çiçekleri uçucu yağının GC-MS analizinden elde edilen kromatogram.....	74
Şekil 4.6.	Turunçgil çiçekleri SPME/GC-MS analizinden elde edilen kromatogram	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Türkiye’de ve dünyada son 10 yıla ait arı kovanı sayıları.....	8
Çizelge 2.2.	Bal üreten ülkeler, 2008 Dünya sıralaması.....	8
Çizelge 2.3.	Türkiye’nin 2008 ve 2009 yılları bal, balmumu üretim miktarları ve kovan sayıları.....	9
Çizelge 2.4.	Türkiye’de üretilen çeşitli doğal balların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13
Çizelge 2.5.	Balın temel bileşenleri.....	14
Çizelge 2.6.	475 adet Amerikan balı ortalama kompozisyon değerleri ve bazı değişim aralıkları.....	15
Çizelge 2.7.	Balın bileşiminde tespit edilen şekerler.....	16
Çizelge 2.8.	Bal içeriğinde tespit edilen enzimler.....	17
Çizelge 2.9.	Pfund skalasına göre balın renkleri.....	23
Çizelge 2.10.	Çeşitli araştırmalarda tespit edilen başlıca aroma bileşenleri.....	25
Çizelge 2.11.	Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’ne göre balın taşınması gereken özellikler.....	29
Çizelge 3.1.	Kırılma indisinden yararlanarak nem içeriği hesaplama çizelgesi (20 °C’de).....	42
Çizelge 3.2.	Diastaz sayısı tayininde örnekleme süresi.....	48
Çizelge 4.1.	Turunçgil balının fizikokimyasal analiz sonuçları.....	56
Çizelge 4.2.	Bal (B) örneğinde tespit edilen aroma bileşikleri.....	67
Çizelge 4.3.	Tüm bal örneklerinde tespit edilen aroma bileşikleri.....	69
Çizelge 4.4.	Turunçgil çiçekleri uçucu yağında tespit edilen aroma bileşikleri..._	75
Çizelge 4.5.	Turunçgil çiçeklerinin SPME ile tespit edilen aroma bileşikleri	77
Çizelge 4.6.	Turunçgil balında ve turunçgil çiçeklerinde tespit edilen ortak aroma bileşikleri.....	80

1. GİRİŞ

Günümüzde kalite, tüketici açısından bir malın kullanım uygunluğu olarak tanımlanabilir. Gıda kalitesi tüketicinin tercihinde rol oynayan, ölçülüp değerlendirilebilen ve bir gıdayı diğerlerinden ayırt etmeye yarayan özelliklerin hepsidir. Tüketicilerin gıdalarda aradığı önemli özelliklerin başında dış görünüş, renk, yapı ve lezzet gelir. Aslında lezzetin bir ögesi olan aroma, yine tüketicilerin gıdalarda aradığı önemli özelliklerden biridir. Gıdada aroma pek çok farklı kokunun birlikte oluşturduğu ve sadece koku alma duyusu ile değil de lezzetin de parçası olduğu bir algılamadır. Aroma için farklı tanımlamalar yapmak mümkündür. Aroma, düzinelerce farklı uçucu bileşenin verdiği toplam koku olarak tanımlanabilir (Anonim 2009a). Ayrıca, bitki özlerinden veya yağlarından elde edilen hoş koku anlamına gelmektedir. Türk Dil Kurumu, aroma için “hoş koku” sözünü uygun görmüştür (Anonim 2011a). Aroma, doğal olabileceği gibi yapay da olabilir. Türk Gıda Kodeksi’nde aroma yerine aroma maddesi terimi kullanılmakta ve aroma maddesi “gıda maddelerine tat ve koku vermek ve bunları geliştirmek için kullanılan maddeler ve bunların üretiminde kullanılan kaynak materyaller” şeklinde tanımlanmaktadır (Anonim 1997).

Hemen bütün dünyada insanların severek tükettikleri gıdalardan biri baldır. Bal, arılar tarafından çiçeklerin nektarları ya da bitkilerin çeşitli bölümlerinden çıkan salgıların toplanıp, fiziksel ve kimyasal değişikliklere uğrattıktan sonra petek gözlerinde depoladıkları değerli bir besindir. Arılar tarafından üretilen bal, dünyada ticareti yapılan ve ekonomik değeri olan bir gıda maddesidir.

Bal, 400’den fazla farklı kimyasal bileşik içermekte ve bunların %95’ten fazlasını şeker ve su oluşturmaktadır. Ana bileşenler şeker ve su olmasına rağmen, aroma ve tat söz konusu olduğunda ballarda büyük çeşitlilik görülmektedir (Doner 2003). Arının kullandığı bitkisel kaynakların çok çeşitli ve değişken olması, iklim ve toprak şartlarının farklı olması nedeniyle üretilen balların hiç biri diğeri ile aynı değildir. Ayrıca üretim sezonu da balın bileşenlerinin oranlarını değiştirmekte; böylece aroma ve lezzeti değişmektedir. Balda bulunan aroma bileşenleri, balın orijininin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Radovic vd 2001, Alissandrakis vd 2005a, Cuevas-Glory vd 2007).

Son yıllarda, farklı kaynaklardan elde edilmiş balların karıştırılarak tüketiciye sunulması ve hatta çeşitli şeker şuruplarıyla tağşiş yapılması dünya çapında çok sık karşılaşılan bir durum olmuştur. Yapılan karıştırma veya tağşiş uygulamaları balın kalitesini düşürmekte, tüketicinin güvenini azaltmakta ve hem üreticiyi hem tüketiciyi mağdur etmektedir. Ekonomik değere sahip olan balda fiyatın belirlenmesindeki en önemli kriterlerden biri balın kaynağıdır. Tüketime sunulmuş, ağırlıklı olarak tek çeşit çiçekten (monoflora) veya karışık çiçeklerden (poliflora) elde edilmiş farklı türlerde ballar bulunmaktadır. Türkiye'nin sahip olduğu zengin flora ve nektar kaynağı bitkilerin doğada kendiliğinden yayılış göstermesi sebebiyle, üretilen bal çeşidi sayısı fazladır. Bunlardan kekik, ayçiçeği, kestane, ihlamur, pamuk, narenciye ve ormangülü balları başlıca monoflora bal örnekleridir. Monoflora ballar, kaynağı olan bitkiye özel ve tanımlanabilir nitelikte aromalara sahiptir.

Ülkemiz zengin florası sayesinde çok sayıda bal çeşidine sahiptir. Sadece Akdeniz ve Ege Bölgelerinde üretilen turunçgil balı da bu bal çeşitlerinden birisidir. Ülkemizde turunçgil balının aroma profilinin belirlendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların bilim dünyasına, bal ticareti yapan tüccarlara, bal paketleme fabrikalarına, ihracatçılara, arıcılık ve bal konusunda faaliyet gösteren kuruluşlara ve tüketicilerin bilgilendirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Araştırma ile elde edilen sonuçlar aynı zamanda bu konuda daha sonra yapılacak çalışmalar için temel veri sağlayacaktır.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

Bal gerek yüksek enerjili bir gıda oluşu ve gerekse tat, aroma ve çeşit zenginliği ile her zaman insanoğlunun ilgisini çeken; şifa kaynağı olarak görülen, doğal bir hayvansal üründür. Tarım Bakanlığı'nca yayınlanan tebliğde bal, bitkilerin çiçeklerinde bulunan nektarların, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bu kısımlar üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı (*Apis mellifera*) tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürün olarak tanımlanmaktadır (Anonim 2005).

2.1. Arıcılık Tarihi

Bal arısının yeryüzünde bulunuşu, düzlüklerin bitki örtüsüyle kaplanıp iklimin daha elverişli olmaya başladığı zamanlara, modern insandan çok daha eski tarihlere dayanmaktadır. MÖ 7000 yıllarına ait mağara resimleri, arı fosilleri ve tarihi buluntular bu görüşü kanıtlar niteliktedir. İspanya ve Afrika'daki bazı kaya resimleri, insanların çevrelerinde arıların uçtuğu ağaçlardan ve kayalardaki oyuklardan bal topladıklarını göstermektedir (Allsop ve Miller 1996). İnsanlığın gelişmesi, göçler, ticari ilişkiler ve kültürel etkileşimler sayesinde arıcılık yayılmaya başlamıştır. Yunanlılar arıcılığı Mısırlılardan öğrenmiş; Romalılarda ise arıcılık tarımın bir kolu olarak gelişmiştir.

İnsanlar zamanla balın ve balmumunun değerini anlamış; dağlarda, kırlarda buldukları arılı kütüklerini kendi yaşadıkları yerlerin yakınlarına taşımışlardır.

Ortaçağda arıcılık gelişmeye başlamıştır. Arılardan daha çok yararlanabilmek için onların yaşamları incelenmiş, gereksinimleri saptanmıştır. Fakat ilk kovanların geliştirilip, bal arısının yaşayışına en uygun bugünkü kovanlar haline getirilmesi uzun bir süreç sonunda gerçekleşmiştir.

Türkler de arıcılığa çok önem vermiş ve bal tek başına tüketiminin yanı sıra tatlandırıcı olarak da tariflerde kullanılmıştır. Fakat tatlandırıcı olarak tatlılarda ve hamur işlerinde bal ya da pekmez kullanıldığı dönemlerin sona erip, bal yerine daha

ucuz olan şeker tüketiminin başlamasıyla, balın tatlılıkta kullanımı oldukça azalmıştır. Cumhuriyet döneminden önce Türkiye’de modern arıcılık çok az bilinmektedir. Arıcılıkta yaşanan bu duraklama dönemi 1923’e dek sürmüş, Cumhuriyet’le birlikte Türkiye’de arıcılığı canlandırmak için çalışmalar başlatılmıştır.

2.1.1. Arıcılığın başlaması

Tarihi gelişim içinde taş devrinden itibaren; önce ağaç kütükleri sonra da toprak ve kilden yapılmış kaplar kovan olarak kullanılmış ve zamanla bugün kullanılan kovanlar geliştirilmiştir.

Antik çağda insanlar önceleri ağaç ve kayalarda yuvalanan kolonileri öldürerek ballarından yararlanmışlardır. Daha sonraları, ağaç kovuklarındaki kolonileri imha etmeden bal alınmış, arının ihtiyacı olan miktarda bal bırakılmış, böylece ilk arıcılık faaliyeti başlamıştır.

İnsanlar zamanla balın ve balmumunun değerini anlamış; dağlarda, kırlarda buldukları arılı kütükleri kendi yaşadıkları yerlerin yakınlarına taşımışlardır. Daha sonra ağaç kovuklarının yetersiz gelmesiyle birlikte yaşadıkları coğrafyaya uygun; tahta, sepet, ağaç kütükleri, çömlek gibi çeşitli tipte arı kovanları yapmaya başlamışlardır. Sıcak ve ormansız bölgelerde kovan yapımında büyük çömlekler kullanılırken, diğer bölgelerde saman, hasır, kamış, tahta gibi malzemelerden yapılan sepet tipi arı kovanları kullanılmıştır. İlkçağda, arıların doğal evlerini andıran kütük, saz gibi malzemelerden yapılan kovanların benzerleri, ülkemizde ve dünyanın birçok yerinde hala kullanılmaktadır.

On altıncı yüzyılda bilim ve teknolojide yaşanan gelişmelerle arıcılıkta da ilerleme sağlanmıştır. 1600-1851 yılları arasında arıcılar arıların yaşam döngüsünü ve biyolojisini anlamaya başlamışlardır (Sunay 2006). Son birkaç yüzyıl öncesine kadar bütün dünyada ilkel olarak yapılan arıcılık, 1850’lerde Avrupa’da Auguste Berlepsch ve Amerika’da Lawrence Langstroth adlı arıcıların çerçevesi kovanları icat etmesinden sonra hızla gelişmiştir. 1857’de temel petek kalıplarının yapılması, 1865’te bal süzme makinesinin icadı, 1882’de larva transfer yöntemiyle ana arı yetiştirme tekniğinin keşfi

ve 1926'da ana arılarda yapay döllemenin bulunuşu, arıcılıkta önemli aşamalardır (Sarıöz 2006). Yirminci yüzyıla gelindiğinde artık ıslah ve genetik çalışmalarına ağırlık verilmeye başlanmış, arıcılık bambaşka bir boyutta ilerlemeye girmiştir.

İlkel de olsa arıcılık faaliyetlerinin başlamasıyla birlikte toplanan bal gıda, içecek, ilaç, koruyucu madde olarak ve dinsel tören veya kutlamalarda kullanılmıştır. Yüzyıllar geçip uygarlıklar değişse de balın bu çok çeşitli kullanımı devam etmiştir.

Eski Hint, Mısır, Yunan, Roma, Sümer, Babil ve Hitit uygarlıkları incelenirken arı ve balla ilgili önemli bilgiler bulunmuş ve baldan çeşitli hastalıkların tedavisinde yararlanıldığı anlaşılmıştır (Anonymous 2008). Herodot Tarihi ve Asur ülkesi hakkında ulaşılan kaynaklarda da baldan söz edilmektedir. Milattan önce yaşamış olan Hipokrat da hekimlikte baldan yararlanmış; Eski Hint hekimleri de balın iyi bir ilaç olduğuna inanmışlardır. Ayrıca, Eski Yunanlılarda ölümler bal içinde saklanmıştır.

Mitolojik öykülerde Olympos tanrıları “ambrosia” ve “nektar” ile beslenmektedirler. Ölümsüz anlamına gelen ambrosia, birçok iek özünün katıldığı bir çeşit baldır ve bu balla beslenen tanrıların yaralanmadığına; balı içen insanlara ise mutluluk ve ölümsüzlük verdiği anlatılmıştır. Tanrıların güç ve ölümsüzlük kaynağı olduğu belirtildiği gibi, mitolojik öykülerde bal almaya ve balaralarına kötü davrananların başına gelen kötü şeyler de anlatılmaktadır (Sarıöz 2006).

Kuran, Zebur, Tevrat ve İncil'de balla ilgili ayetler vardır. İslamiyet bala çok önem vermiştir. Mekke'de inen Nahl Suresi'nin 68-69. ayetleri de baldan söz eder. Tevrat, insanlara bal akan ülkeler vaat eder. İncil'de kutsal bir yiyecek olarak adı geçer.

Arıcılık konusunda bu kadar çok gelişme yaşanırken, eski çağlardan günümüze kadar uygarlıklarda arının ve arıcılığın korunması ve geliştirilmesi amacıyla çeşitli düzenlemeler, kurallar ve yasalar koyulmuştur. Boğazköy kazılarında bulunan ve milattan önceki dönemlere dayanan yazıtlarda bulunan Hitit Yasalarında arı hırsızlığına ağır cezalar uygulandığı anlatılmıştır. Türk Ceza Kanunu'nda da arı ve kovan çalmanın cezası vardır.

2.2. Ülkemizde Arıcılık

Arıcılık, Anadolu'nun en eski ve en yaygın üretim etkinliklerinden biridir. Boğazköy kazıları MÖ 1300 yıllarında Hititler'de arıcılığın önemli bir zirai faaliyet olduğunu göstermektedir (Anonim 2011b).

Dünya tarihinde olduğu kadar Türk tarihinde de arıcılığın yeri ve önemi büyüktür. Anadolu'da kurulan uygarlıklarda arıcılık faaliyetleri devam etmiş; bal farklı amaçlarla da kullanılmıştır. Selçuklularda konuklara koruk ve bal şerbeti ikram edilmesi adet sayılmıştır. Balın Osmanlı mutfağındaki yeri ve kullanımı yörelere göre farklılık göstermekle birlikte, tatlı gıda çeşitlerindeki bolluk nedeniyle birçok tarifte yerini almıştır (Sarıöz 2006).

Osmanlı döneminde, arıcılık faaliyetlerinin korunması, kontrol altında tutulması amacıyla çeşitli uygulamalar ve düzenlemeler yapılmıştır. Devlet, arıcılık yapanlardan “Öşr-ü asel” (arıcılık vergisi) ve “Öşr-ü kovan” (kovan vergisi) almıştır.

Yurdumuzda on sekizinci yüzyılın sonlarına dek tüm tatlı gereksinimi, pekmez ve balla karşılanmıştır. Bu dönemde bal, İstanbul'da bir tür hal görevi gören Balkapanı denilen yerde depolanmış ve satılmıştır.

Türkiye arıcılığı hakkında 1940'lara kadar hemen hiçbir bilimsel veri bulunmamaktadır. Türkiye arıcılığı hakkında yapılmış ilk ciddi çalışma, Ankara Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü Entomoloji bölümünün kurucusu olan Alman araştırmacı Prof.Dr. Frederick Simon Bodenheimer tarafından yapılmıştır. Kapsamlı anket çalışması ve bilimsel doküman toplama amacına dayanan bir dizi araştırma gezisi yapılmış, arıcılığımızın teknik, ekonomik ve ticari yönleri hakkında çok değerli veriler elde edilmiştir. Bu çalışma modern arıcılığımızın gelişmesi yönünde atılmış önemli bir adımdır (Sarıöz 2006).

Türkiye arıcılığı hakkında yapılan çalışmalar ve başlatılan araştırmalar sonucunda çeşitli yayınlar çıkarılmış; arıcılığın yaygınlaştırılması, üretici ve tüketicinin bilinçlendirilmesi amaçlanmıştır. Cumhuriyet döneminin ilk arıcılık dergisi 1945 yılında Tarım Bakanlığı ve Milli Eğitim Bakanlığı'nın da maddi desteğiyle Yüksek Ziraat

Mühendisi İhsan Kayın tarafından “Arı” adıyla yayın hayatına girmiştir. Arı dergisi, yurdumuzda arıcılık merakının yaygınlaşmasında önemli rol oynamıştır. 1953 yılında Arı Maya; 1985 yılında Türkiye Kalkınma Vakfı Arıcılık Projesi Müdürlüğü tarafından Teknik Arıcılık adlı dergi yayımlanmıştır. Daha sonralarında Hasad, Mellifera (Türkiye Arıcılık Dergisi), Uludağ Arıcılık Dergisi, Arıcı Dünyası gibi çok sayıda dergi yayım hayatına başlamıştır. Ayrıca, modern arıcılığın yayılması amacıyla 1945 yılından itibaren Tarım Bakanlığı ve Orman Genel Müdürlüğü tarafından binlerce kovan yaptırılmış ve dağıtılmıştır.

Dört mevsimin bir arada yaşanabildiği ve tarımsal ürün çeşitliliği açısından dünyanın en önemli ülkelerinden biri olan Türkiye, dünya ballı bitkilerinin yüzde 75’ine sahiptir (Anonim 2008, Sıralı 2009). Fakat arıcılık yakın zamana kadar ilkel yöntemlerle yapıldığı için bu flora zenginliği değerlendirilememiş; arıcılıkta uzun zaman bir gelişme kaydedilememiştir. Ülkemiz sahip olduğu mevcut arıcılık potansiyelinden yeteri kadar faydalanamamaktadır. Bugün ülkemizin birçok yerinde arıcılık yapılabilir ve çeşitli ballar elde edilebilir olsa da özellikle Ege, Karadeniz ve Akdeniz Bölgeleri gerek kovan varlığı gerekse üretim payı bakımından arıcılık için en önemli bölgelerimizdir.

2.3. Türkiye’de ve Dünyada Bal Ticareti

Kovanların ve peteklerin geliştirilmesi, arı hayatı ve gereksinimleri daha iyi anlaşıldıkça arıcılık teknikleri gelişmiştir. Arıcılık tekniklerinin gelişmesiyle koloniler üzerindeki kontrol artmış, karşılaşılan zararlar azaltılmıştır.

Dünyada 2009 yılı verilerine göre yaklaşık 65,2 milyon adet arı kovanı olduğu bilinmektedir ve bunlardan yaklaşık 5,34 milyon adedi ülkemizde bulunmaktadır. 2000-2009 yılları arasında Türkiye’de ve dünyadaki kovan sayıları Çizelge 2.1 ’de verilmiştir. Türkiye, sahip olduğu kovan varlığı ile 2007 yılında yaklaşık 74 bin ton; 2008 ve 2009 yıllarında ise 82 bin ton bal üretimi ile dünyada ilk sıralarda yer almaktadır (Anonim 2010a, 2010b, 2010c). Dünya bal üretimi göz önüne alındığında, 2008 yılı FAO verilerine göre bal üretiminde dünya sıralamasında ilk 10 ülke Çizelge 2.2’de verilmiştir. Dünyada bal üretiminde ilk sırada Çin, ikinci sırada Türkiye bulunmaktadır. Türkiye’nin 2008 ve 2009 yıllarına ait bal üretimi ve kovan sayıları Çizelge 2.3’de

görülmektedir. Gerek kovan sayısı gerek bal üretimi ve çeşitliliği ile Türkiye, önemli arıcılık ülkelerinden biridir. Ancak kovan başına düşen verim (kg bal/kovan sayısı) yaklaşık 16 kg ile (15.36 kg) Türkiye, dünya ortalaması olan 20 kg'ın altındadır (Leblebici 2006).

Çizelge 2.1. Türkiye’de ve Dünya’da son 10 yıla ait arı kovanı sayıları (Anonymous 2010b.)

	Türkiye (adet)	Dünya (toplam) (adet)
2009	5 339 224	65 132 414
2008	4 888 960	64 729 268
2007	4 825 596	65 069 783
2006	4 851 683	65 356 867
2005	4 590 013	63 545 237
2004	4 399 725	63 322 069
2003	4 288 853	61 933 782
2002	4 161 000	61 713 667
2001	4 115 353	60 328 804
2000	4 267 123	59 376 419

Çizelge 2.2. Bal üreten ülkeler, 2008 yılı Dünya sıralaması (Anonymous 2010a)

	Ülke adı	Bal üretimi (ton)
1	Çin	367 219
2	Türkiye	81 364
3	Arjantin	81 000
4	Ukrayna	74 900
5	ABD	74 293
6	Hindistan	65 000
7	Rusya Federasyonu	57 440
8	Meksika	55 271
9	Etiyopya	42 000
10	Brezilya	37 792

Çizelge 2.3. Türkiye'nin 2008 ve 2009 yılları bal, balmumu üretim miktarları ve kovan sayıları (Anonim 2010b, 2010c.)

	2008	2009
Bal (ton)	81 364	82 003
Balmumu (ton)	4 539	4 385
Kovan sayısı (adet)	4 888 961	5 339 224
<i>Eski tip kovan sayısı</i>	137 963	128 743
<i>Yeni tip kovan sayısı</i>	4 750 998	5 210 481

Dünyada toplam bal üretimi 1.2 milyon tonu geçmiştir ve bu bal üretiminin yaklaşık üçte biri uluslar arası ticarete girmiştir. Ülkemizde üretilen balın büyük kısmı iç piyasada tüketilmektedir. İhracatımızın ise büyük kısmını çam balı oluşturmaktadır. Ülkemizin yıllık ortalama bal ihracatı 10 bin ton civarındadır. Dünya'da bal ihracatında önemli ülkeler Çin, Arjantin ve Meksika iken, bal ithalatında önemli pazarlar Avrupa Birliği, ABD ve Japonya'dır (Doner 2003). Avrupa Birliği içerisinde en büyük bal ithalatçısı ise Almanya'dır.

2.4. Balın Sınıflandırılması

Bugün ülkemizin birçok yerinde arıcılık yapılmaktadır. Buna rağmen Ege, Karadeniz ve Akdeniz Bölgeleri Türkiye'nin toplam bal üretiminin yaklaşık yarısını sağlamaktadır. Bal üretimi bakımından sırasıyla ilk on ilimiz; Muğla, Ordu, Adana, Aydın, Sivas, Antalya, İzmir, İçel, Erzincan ve Samsun'dur (Sunay 2006).

Bal; kaynağına, mevsime, fiziksel durumuna, elde ediliş yöntemine, coğrafi orijinine veya satış şekline göre sınıflandırılmaktadır. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Bal Tebliği'nde kaynağına göre ballar çiçek (nektar) balı ve salgı balı olmak üzere ikiye; üretim ve pazara sunulmuş şekline göre petekli bal, süzme bal, petekli süzme bal, sızma bal, pres balı ve filtre edilmiş bal olmak üzere altı sınıfa ayrılmıştır (Anonim 2005).

Ülkemizde ve dünyada balın fiyatının belirlenmesinde en önemli faktörlerden biri balın kökenidir. Kaynağına göre ballar bitki orijinine göre sınıflandırılır. Piyasada tüketime sunulmuş tek çeşit çiçekten veya karışık çiçeklerden elde edilmiş farklı

türlerde ballar bulunmaktadır. Tek çeşit çiçekten elde edilmiş monoflora ballar, kaynağı olan bitkiye özel ve tanımlanabilir nitelikte, çok karakteristik aromalara sahiptir (Bonvehi ve Coll 2003, Piasenzotto vd 2003, Baroni vd 2006, Castro-Vazquez vd 2006, 2007, Cuevas-Glory vd 2007, Pontes vd 2007, Soria vd 2008). Teorik olarak monoflora bal, her bitkiden elde edilebilir olsa da uygulamada o kadar kolay değildir (Alissandrakis vd 2007a). Genellikle baldaki tek bir bitkiye ait polen miktarı % 45 veya daha üzerinde ise balı monoflora olarak tanımlamak mümkündür (Soria vd 2004). Bu kriter, nektar içindeki polen miktarı çok geniş aralıklarda değiştiği için bal çeşitlerine göre farklılık gösterebilir. Örneğin; turunçgil balının en az %10 narenciye poleni ve kestane balının en az %90 kestane poleni içermesi gerektiği bildirilmektedir (Soria vd 2004, Ouchemoukh vd 2007). Fakat poliflora ballarda çiçek polenlerinden baskın karakterde bir tane seçilemediğinden bu ballar elde edildikleri coğrafi bölgenin adıyla veya bölgeye uygun şekilde isimlendirilirler. Bu yöntem, balın satışa sunulmasında ve fiyatının belirlenmesinde olduğu gibi arıcılık sektörü ve bal ihracatı açısından da önemli bir kriterdir.

2.4.1. Bal çeşitleri

Ülkemizin değişik bölgelerinde, sahip olunan floraya bağlı olarak farklı ballar üretilmektedir. Muğla, Aydın ve İzmir yöresinde ağırlıklı olarak çam balı, Adana çevresinde pamuk balı, Akdeniz bölgesinde narenciye balı ve diğer illerimizde çoğunluklu olarak karışık çiçek balı üretilmektedir. Üretilen bu ballar yurt içinde tüketildiği gibi yurtdışına da ihraç edilmektedir.

Nektar balında, balın nektarı çiçeklerden gelen polenlerle karakterize edilirken, örneğin çam balında ise yeşil alg hücreleri, sporlar ve küfler gibi bitkinin yüzey florasıyla karakterizasyon yapılmaktadır. Çam balı, Türkiye’de üretilen bal çeşitleri içinde ilk sırada yer alır. Dünya çapında bilinen bu bal türü, bahsedilen diğer monoflora balların aksine, çiçekten elde edilmemektedir. Çam balına, Akdeniz ve Ege Bölgesi’nde doğal yayılım gösteren çam ağaçlarının (*Pinus spp.*) gövdesinde yaşayan böceklerin (*Marchalina hellenica*) salgısı kaynaklık eder (Anonim 2005, Bayraktar 2008). Çam balı, başta Almanya olmak üzere birçok ülkeye ihraç edilmektedir. Çam balı üretiminde

ilk sıralarda olmamıza rağmen, bal ihracatında özellikle son yıllarda ciddi sorunlar yaşanmaktadır. Türkiye’de üretilen ve ihraç edilen ballara birçok ülke tarafından hala şüphe ile yaklaşılmaktadır. Çünkü bal üretimi ve ihracatında geçmişte yapılan hatalar günümüzde Türk balına kuşku ile bakılmasına sebep olmuştur.

Balın orijininin belirlenmesinde polen yapısı, aroma bileşenleri, amino asit oranları, enzim aktiviteleri, karbonhidrat yapıları, fenolik–flavonoid madde içerikleri, asitleri, mineral madde içeriği, mevcut karbon izotop miktarları gibi bir çok faktörün etkili olduğu belirlenmiştir. Renk, aroma ve tat gibi duyuşal özellikler de coğrafi ve mevsimsel koşullara bağılı olarak, floral kaynak doğrultusunda şekillenmektedir (Anupama vd 2003).

Nektar ve polen kaynaklarındaki zenginlik ve çeşitlilik, mevsim, hava şartları, arının cinsi vb pek çok faktör sonucu, üretilen balın kompozisyonu her zaman farklıdır. Bal üretiminde nektar kaynakları başlıca doğada kendiliğinden yetişen bitkiler, çalılar, ağaçlar ve kültür bitkileridir. Türkiye, coğrafi ve iklim koşullarındaki çeşitliliğe bağılı olarak flora bakımından en zengin ülkelerden biridir ve nektar kaynağı bitki türlerinin genellikle doğada kendiliğinden yayılış göstermesi sayesinde, üretilen bal çeşidi sayısı fazladır. Türkiye’de üretilen, ticari öneme sahip monoflora bal çeşitlerinden başlıcaları ve üretildikleri yerler şöyledir;

Kaçaroğlu ve Özdemir (2010) hazırladıkları derlemede ayçiçeğı (*Helianthus annuus*) tarımının yoğun olduğu Trakya’da ayçiçeğı balı; kestane (*Castanea sativa*) bitkisinin genel olarak yayılış gösterdiği Kuzey Anadolu ve Marmara Bölgesi’nde kestane balı; Karadeniz Bölgesi’nde yaygın olarak bulunan ormangülü (*Rhododendron spp.*) bitkisinden ormangülü balı; Artvin ve Yalova’da yaygın olarak yetiştirilen ıhlamur (*Tilia spp.*) bitkisinden ıhlamur balı; akasya (*Robinia spp.*) bitkisinin yoğun ve nektar veriminin fazla olduğu Karadeniz ve Marmara Bölgesi’nde akasya balı ve pamuk (*Gossypium hirsutum*) tarımının yoğun olarak yapıldığı Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde pamuk balı üretildiğini bildirmişlerdir. Özellikle kırsal bölgelerde yetişen kekik (*Thymus spp.*) bitkisinin nektarlı olan türlerinden kekik balı ve genellikle yem bitkisi olarak bilinen üçgül (*Trifolium spp.*) bitkisinden özellikle Doğu Akdeniz Bölgesi’nde üçgül balı üretilmektedir. Ayrıca, Akdeniz Bölgesi başta olmak üzere güney kesimlerde narenciye balı üretilmektedir. Bunların dışında, çok yaygın

olmamakla birlikte korunga, kanola, okaliptus, yonca, lavanta ve fiğ balları da monoflora ballar arasında sayılabilir. Fakat bu bal çeşitleri dar alanlarda ve az miktarlarda üretilmektedir.

2.4.2. Turunçgil (Narenciye) balı

Narenciye, dilimizde turunçgiller olarak da bilinen *Citrus* cinsine ait bir bitki topluluğudur. Türkiye’de, Akdeniz Bölgesi başta olmak üzere güney kesimlerde yetiştirilir. Halk arasında narenciye balı, portakal balı, portakal çiçeği balı veya turunçgil balı olarak bilinir. Turunçgil balı bulanık olmayan görüntüsü, akışkan yapısı, çok açık sarı rengi ve kendine has turunçgil kokusu ile farklı bir baldır. Tadı çok hafif ve biraz asidiktir. Yapısı itibariyle hasattan sonra kısa sürede kristallenir ve donuk bir görünüm alır. Persano Oddo vd (1995) farklı botanik orijinle 14 çeşit bal üzerinde yaptıkları bir çalışmada, görünüm itibariyle turunçgil balının ince boyuttaki kristal yapısı, parlak beyaz–açık bej arası rengi ve tipik portakal çiçeği kokusu ile kolaylıkla ayırt edilebildiğini belirtmişlerdir.

Turunçgil çiçekleri nektarından üretilen ballar tipik, farklı, hoş ve tatlı lezzet ve aroması nedeniyle dünyada yaygın olarak en beğenilen ballardan biridir. Turunçgil balı etiketiyle satışa sunulduğu gibi portakal (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck), limon (*Citrus lemon* (L.) Burm.) ve nadiren mandarin (*Citrus delicosa* Ten.) ve bergamut (*Citrus aurantium* L. ssp. *Bergamia* Wight & Arn.) isimleriyle de görülmektedir (Papotti vd 2009).

2.5. Balın Yapısı

2.5.1. Balın genel kompozisyonu

Bal çok değerli ve besleyici bir gıda olmakla birlikte her geçen gün önemi daha iyi anlaşılmakta ve sofralarda yerini korumaktadır. Balın bileşimi elde edildiği nektar kaynağına bağlı olmak üzere yörelere, arıcılık uygulamasına, iklim ve çevre koşullarına göre farklılık göstermektedir (Doner 2003). Bal çeşitleri ve balların bileşiminde görülen farklılıklar, yaklaşık olarak genel kompozisyonu ve balın temel bileşenleri sırasıyla Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Türkiye’de üretilen bazı doğal balların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Haroun 2006)

Bileşim Ögesi	Bal Çeşitleri					
	Çiçek balları (n=127)			Salgı balları(n=33)		
	Min.	Mak.	Ort.	Min.	Mak.	Ort.
Nem (%)	14.00	21.80	17.35	13.60	19.60	17.20
pH değeri	3.16	4.77	4.03	4.12	5.30	4.26
Toplam asitlik (meq.kg ⁻¹ bal)	15.00	64.68	29.33	16.65	50.51	32.01
Diastaz sayısı	5.00	50.00	22.68	10.90	38.50	25.29
Fruktoz (%)	32.78	46.52	34.29	31.30	43.90	37.49
Glukoz (%)	26.10	48.50	27.04	26.05	35.21	31.55
Fruktoz/Glukoz	1.01	1.68	1.08	1.02	1.38	1.19
Sakkaroz (%)	0.24	15.02	3.91	1.33	10.18	5.98
Prolin	15.87	96.30	59.80	17.14	67.46	37.21

Çizelge 2.5. Balın temel bileşenleri (White Jr 1957, Sunay 2006)

Başlıca Bileşenler (Balın yaklaşık %99'u)	
Su	13.4 – 26.6
Fruktoz	21.7 – 53.9
Glukoz	20.4 – 44.4
Sakkaroz	0.00 – 7.6
Disakkaritler	2.7 – 16.0
Yüksek şekerler	0.1 – 8.5
Diğer Bileşen Ögeleri (Balın yaklaşık %1'i)	
Toplam asitler (glukonik asit cinsinden)	0.17 – 1.17
Mineraller	0.02 – 1.03
Azot (amino asit ve proteinlerde)	0.00 – 0.13
Enzimler	
Aroma bileşenleri	
Diğer maddeler	

Browne'nin 1908 yılında yaptığı 100 Amerikan çiçek ve salgı balı üzerindeki çalışması balın bileşimi konusunda yapılan ilk standard çalışma olarak kabul edilmektedir (White Jr vd 2001). Bu çalışmada çiçek ballarında ortalama %17.7 nem, %74.98 invert şeker, %1.90 sakkaroz, %1.51 dekstrin, %0.08 serbest asit (formik asit cinsinden) ve %0.18 kül bulunmuştur (Orak 1986). White vd (2001), yaptıkları bir araştırmada, nektar ve salgı ballarından oluşan toplam 475 adet Amerikan balı üzerinde çalışmışlardır. Araştırmada elde edilen sonuçlar Çizelge 2.6'da verilmiştir. Balların pH değerleri 3.30-6.10 ve diastaz değerleri 2.1-61.2 aralığında değiştiği belirtilmiştir. Bal çeşitliliğinin fazla olması nedeniyle değerlerin değişim aralıklarının geniş olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.6. 475 adet Amerikan balı ortalama kompozisyon değerleri ve bazı değişim aralıkları (White Jr vd 2001).

	Birim	Ortalama	Değişim Aralığı
Nem	%	17.23 ± 1.46	13.4 – 22.9
Levüloz	%	38.38 ± 2.07	
Dekstroz	%	31.46 ± 3.03	
Sükroz	%	1.32 ± 0.94	
Maltoz	%	7.22 ± 2.00	
Yüksek şekerler	%	1.38 ± 0.77	
pH		3.99	3.30 – 6.10
Serbest asit	meq.kg ⁻¹	22.3 ± 8.22	
Lakton	meq.kg ⁻¹	7.16 ± 3.52	
Toplam asit	meq.kg ⁻¹	28.50 ± 10.17	
Kül	%	0.16 ± 0.13	
Diastaz sayısı		20.8 ± 9.76	2.1 – 61.2

2.5.1.1. Nem içeriği

Balda nem içeriği kalite korunması, kristal yapısı ve yoğunluk gibi değerleri etkilediği için balın en önemli karakteristik özelliklerinden biridir. Nektarın arı tarafından olgunlaştırılmasından sonra kalan nem miktarı, balın petekdeki doğal nem içeriğini verir. Nem miktarı, olgunlaşma sırasındaki çevresel koşullar, nektarın orijinal nem içeriği ve bal arısı kolonisinin gücü gibi birçok faktöre bağlıdır. Olgunlaşmış bir balda normalde nem içeriği %18.6'nın altındadır (Doner 2003). Nem içeriği bu değer üzerinde çıktığı durumlarda bal, fermente olma tehlikesiyle karşı karşıyadır. Bal ticareti yapan şirketler açısından taze balda nem miktarı önemli bir kalite parametresidir. Balın petekten süzülmesinin ardından nem içeriğinde, depolama koşullarına bağlı olarak değişiklik olabilmektedir. Yüksek nem içeriği balın fermente olmasına, raf ömrünün azalmasına sebep olduğu gibi, henüz petekte olgunlaşmadan alındığını da gösterebilmektedir. Düşük nem içeriği ise glukozun kristalleşmesine ve balda granül yapı oluşmasına neden olmaktadır.

Kaliteyi etkilediği için balda nem düzeyi standartlarla sınırlandırılmıştır. Avrupa Konseyi'nin bal üzerine hazırladığı direktifinde nem içeriğinin en fazla %20 olması gerektiği bildirilmiştir (DENLEG/2000/10). Ayrıca Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde de bu değer aynıdır (Anonim 2005).

2.5.1.2. Şeker içeriği

Balın kuru madde içeriğinin yaklaşık %95-99 kadarını karbonhidratlar oluşturur. Bunların yaklaşık %85'ini basit şekerler fruktoz ve glukoz oluşturmaktadır. Balın kuru madde içeriğinin diğer %10 kadarını ise yüksek şekerler oluşturmaktadır. Bu yüksek şekerlerden bazıları çok az miktarlarda ve fruktoz ve glukozun birçok farklı kombinasyonları şeklinde bulunmaktadır (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7. Balın bileşiminde tespit edilen şekerler (Doner 2003).

Monosakkaritler	Disakkaritler		Trisakkaritler		Yüksek sakkaritler
	Sükroz	Kojibiyoz	Melezitoz	İzopanoz	
Fruktoz	Maltoz	Laminariyoz	Maltotrioz	Erloz	İzomaltotetraoz
Glukoz	Maltuloz	α , β -Trehaloz	İzomaltotrioz	Theanderoz	İzomaltopentaoz
	Izomaltoz	Gentiobiyoz	1-Kestoz	Sentoz	
	Nigeroz	Palatinoz	Panoz	Laminaritrioz	
	Turanoz	Sellobiyoz	3- α -izomaltosil glukoz		

Yirminci yüzyıl ortalarına kadar balda bulunan şekerlerin sadece nektardan gelen fruktoz, glukoz ve sükroz (sakkaroz) ve çok az miktarlardaki tanımlanamayan, yüksek yapılı şekerler olduğu düşünülürdü. Araştırmalar ve yapılan çalışmalar sonunda nektarda bulunmayan bu yüksek yapılı şekerlerin birçoğunun balın olgunlaşması ve depolanması sırasında enzimlerin ve asidin etkisiyle meydana geldiği tespit edilmiştir.

Hemen her balda fruktoz miktarı glukoz ve diğer şekerlerden daha fazladır. Salgı ballarında fruktoz hakim şeker olmasına karşın, şeker ballarında glukoz öne çıkmaktadır (Karkacier vd 2000). Baldaki mevcut şeker yapısını ve çeşitlerini enzim aktivitesi, mevcut asit etkisi, ısı uygulamaları ve depolama gibi koşullar etkilemektedir.

Baldaki şeker içeriğinin büyük kısmını fruktoz (yaklaşık %38.5) ve glukoz (yaklaşık %31) oluşturur. Geri kalan karbonhidratlar ise maltoz, sakkaroz ve oligosakkaritler gibi diğer kompleks karbonhidratlardır (Pontes vd 2007).

2.5.1.3. Enzimler

Enzim içeriği çok düşük miktarlarda olmasına rağmen balın doğası ve karakteristik özellik kazanmasında rolü büyüktür. Balda bulunan enzimlerin çok az bir kısmı bitkiden gelmekte ve büyük kısmı arılar tarafından bala ilave edilmektedir. Bal arıları bu enzimleri nektarın bala dönüşmesini sağlamak için eklemektedir. Enzimlerin büyük çoğunluğu ayrıca bal kompozisyonunun kompleks yapısından da sorumludur. Balda bulunan üç çeşit nektar şekerinin, hangi aşamalarla çok sayıdaki yüksek yapılı şekerlere dönüştüğü tam olarak açıklanamamış olsa da enzimlerin katalizlediği bir dizi reaksiyonun buna sebep olduğu bilinmektedir.

Auzinger, balın enzim içeriği üzerine yapılan çalışmaları 1910 yılında ilk kez derlemiştir (White Jr 1957). Balın bileşenleri üzerine yapılan çalışmalarda balda invertaz, glukoz oksidaz, diastaz (veya amilaz), katalaz ve asit fosfataz enzimleri tespit edilmiştir. Bal içeriğinde tespit edilen başlıca enzimler Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Bal içeriğinde tespit edilen enzimler (Doner 2003).

Enzim	Örnek sayısı
α - Glukozidaz	1468
β - Glukozidaz	11
Glukoz oksidaz	124
Katalaz	38
Asit fosfataz	25
α - Amilaz	1746
β - Amilaz	1746

Baldaki en önemli enzim, balın olgunlaşması sırasındaki değişimlerden sorumlu olan α -glukozidaz enzimidir ve invertaz veya sükraz (sakkaraz) adlarıyla da bilinmektedir. Bu enzim, nektar disakkariti olan sakkarozu kendisini oluşturan monosakkaritlere fruktoz ve glukozu dönüştürmektedir. Bu proses, inversiyon olarak bilinmektedir. Bu reaksiyon balın kalitesi bakımından büyük önem taşır çünkü sakkaroz kolaylıkla kristalleşmektedir. Inversiyon ile bal, aşırı doymuş glukoz/fruktoz karışımına dönüşmektedir. Ayrıca, bu enzim balda sık rastlanmayan bazı şekerlerin bulunmasına yol açmaktadır. Bal invertazı ayrıştırılıp sakarozu etki ettirildiğinde pek çok oligosakkaritler ürettiği tespit edilmiştir. Enzimin aktivitesi sürdüğü takdirde tüm bu şekerlerin glukoz ve fruktoza hidrolize olduğu gözlemlenmiştir. Enzimin sakaroz

sentezinde de rol alması nedeniyle aktivitesinin asla sıfırlanmadığı da belirtilmiştir (White ve Doner 1980). Ek olarak, β -glukozidaz enzimine de çok sık rastlanmaktadır ve çeşitli şekerlerin oluşumunda görev almaktadır. α - ve β -glukozidaz enzimlerinin nektar şekerlerine etki etmesi sonucunda en az dokuz bal şekerinin üretilmesini sağlamaktadır (Doner 2003).

Bal arısı tarafından ilave edilen bir diğer enzim olan glukoz oksidaz esas olarak balın antibakteriyel etkisinden sorumludur. Nektarın olgunlaşması sırasında glukozu glukonik asitle dengeye gelecek olan glukolaktona okside eder. Oluşan düşük pH'lı ortam, nektarın olgunlaşması sırasında fermentasyonuna engel olurken; reaksiyon sırasında açığa çıkan hidrojen peroksit, nektarın bozulmaya karşı dayanıklılığını artırır.

Bal enzimlerinden katalaz ve asit fosfataz hakkında ayrıntılı bilgi fazla bulunmamaktadır. Katalaz enziminin hidrojen peroksiti su ve oksijene dönüştürerek seviyesinin kontrolünde rol aldığı belirtilmiştir. Asit fosfataz enzimin kaynağı tam olarak bilinmemekle birlikte; bir çalışmada hafif fermente olmuş ballarda mayadan, bir diğerinde ise polen ve nektardaki aktivitesinden ötürü bitki kaynaklı olabileceği ileri sürülmüştür. Ayrıca, her iki enzimin de sadece bitki kaynaklı olduğu da belirtilmiştir (Sunay 2006).

Bütün enzimler içerisinde kuşkusuz ki en büyük önem taşıyan enzim diastaz olarak görülmektedir. Diastaz enzimi, balın olgunlaşması sırasında nektara arı tarafından α - ve β -amilaz karışımı halinde ilave edilmektedir. Bu enzimler nişastayı parçalamakla görevlidirler.

Bütün enzimler ısıya karşı dayanıksız oldukları için yüksek sıcaklık karşısında aktiviteleri azalmakta veya tamamen bozulmaktadırlar (White Jr 1957, White Jr ve Doner 1980). Ballarda enzim aktivitesi genellikle balın depolama süresi ve uygulanan ısı işlemlerin bir göstergesi sayılmaktadır. Balın oluşumundan itibaren ısının etkisi ile enzim aktivitesi ilişkisini açıklamak için yapılan çalışmalarda diastaz, invertaz, katalaz ve baldaki askorbik asiti parçalayan bir enzimler incelenmiş; araştırma sonunda katalaz enziminin indikatör olmayacak kadar zayıf; askorbik asit parçalanmasının tespitinin zor olduğu için bu enzimlerin kullanılamayacağını tespit edilmiştir. Günümüzde kalite parametreleri içerisinde depolama ve ısı işlem indikatörü amacıyla genellikle en duyarlı

olan diastaz enzimi kullanılmakta ve diastaz sayısı ölçülmektedir (Persano Oddo vd 1990, 1995,1999, Thrasylvoulou ve Manikis 1995, Babacan vd 2002, Sorkun vd 2002).

Escrifice vd (2009), turunçgil, biberiye, karışık çiçek ve salgı ballarının diastaz sayılarının sırasıyla 16.89-20.64; 18.57--2.70; 39.24-47.96 ve 34.41-42.05 ID olduğunu bildirmişlerdir. Bal çeşidindeki farklılıklara bağlı olarak diastaz sayısında da farklılık olduğu görülmektedir.

Çeşitli bal tiplerindeki enzim aktivitesi farklılıkları nektar toplama süresi, nektar akışı, nektar bileşimi, koloni durumu ve yaşı, polen tüketimi gibi faktörlerden kaynaklanmaktadır (White Jr 1957, Persano Oddo vd 1999).

2.5.1.4. Mineraller

Balın mineral içeriği onun toplam kül miktarını vermektedir. Genel olarak, koyu renkli balların mineral içeriğinin açık renkli ballardan daha yüksek olduğu bilinmektedir. Balın diğer bileşenlerinde olduğu gibi mineral içeriği de farklı olup, %0.02 ile %1 arasında değişmektedir. Külü oluşturan mineral maddelerin seviyeleri çok değişken olsa da potasyum miktarı toplam içeriğin yaklaşık üçte birini oluşturmaktadır (Doner 2003). Balın kül içeriğinin geri kalanını diğer majör mineraller sodyum, kalsiyum, magnezyum ve az miktarlardaki demir, manganez, bakır, klorin, fosfor, sülfür ve silikon meydana getirmektedir. Bunlara ek olarak alüminyum, iyot, boron, titanyum, molibden, kobalt, çinko, kurşun, kalay, antimon, krom ve nikel de değişen miktarlarda tayin edilmiştir (Gürel vd 1998, Sunay 2006).

Balın toplam kül içeriği aynı zamanda bal kalitesi açısından önem taşımaktadır. Balda yapılan hilelerin tespiti için fikir verebilir nitelikte olan kül miktarı, çeşitlere göre farklılık gösterse de doğa orijinli olduğu zaman yüzdesi artmaktadır. Şeker balı, karışık çiçek ve salgı ballarının mineral içerikleri ve farklılıklarının ortaya koyulması hakkında yapılan bir çalışmada, dört farklı yere koloni bırakılmış; bir koloni şeker şurubu ile beslenirken diğerlerinin çevre floradan yararlanması sağlanmıştır. Şeker şurubu ile beslenen koloniden elde edilen balın toplam kül miktarı %0.06 olarak bulunurken; karışık çiçek balında %0.18 ve salgı balında %0.41 bulunmuştur (Gürel vd 1998).

2.5.1.5. Asitler

Balın yüksek tatlılığı nedeniyle asidik yapısından kaynaklanan asit tadı maskelenmektedir. Baldaki asitler toplam kuru madde miktarının yaklaşık %0.5'ini oluşturmaktadır (Doner 2003). Mevcut asitlerin oluşturduğu düşük pH ortamı balın stabilitesini artırmaktadır. Balda birçok asit bulunmaktadır fakat bunlar içerisinde en baskın olanı glukonik asittir. Glukonik asit seviyesi, arı tarafından eklenen glukoz oksidaz enzimi aktivitesiyle artmakta; düşen pH ve yükselen hidrojen peroksit miktarıyla birlikte kombine etki sağlayarak nektarın ve balın bozulması engellenmektedir.

Balda glukonik asit dışında formik, asetik, butirik, laktik, okzalik, süksinik, tartarik, maleik, pürivik, piroglutamik, α -ketoglutarik, glikolik, sitrik, malik, 2- veya 3-fosfogliseric asitler ile glukoz 6-fosfat bulunabilmektedir (White ve Doner 1980, Doner 2003, Sunay 2006).

Ballarda asitlik, serbest, laktonik ve toplam asit değerleri ile ifade edilmektedir (Haroun 2006).

Çeşitli çalışmalarda balın pH ve asitlik değerlerine bakılmıştır (Gürel vd 1998, Serrano vd 2004, Escriche vd 2009). Turunçgil balı ve okaliptüs ballarının sınıflandırılmasında kullanılmak üzere bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerine bakılmış; pH, serbest ve laktonik asit değerleri sırasıyla turunçgil balında 4.02 ± 0.18 ; 17.71 ± 5.85 meq.kg⁻¹ ; 13.99 ± 5.40 meq.kg⁻¹ ve okaliptüs balında 4.10 ± 0.23 ; 26.94 ± 5.59 meq.kg⁻¹ ; 13.72 ± 4.33 meq.kg⁻¹ olarak belirlenmiştir (Serrano vd 2004). Başka bir çalışmada pH ve toplam asitlik değerlerinin turunçgil balında 3.88 – 4.00 ve 18.2 – 21.4 meq.kg⁻¹ arasında olduğu bildirilmiştir (Escriche vd 2009). Aynı çalışmada biberiye balının 3.74 – 3.99 arasında pH ve 17.2 – 20.5 meq.kg⁻¹ ; çam balının ise 4.02 – 4.25 pH ve 45.6 – 53.5 meq.kg⁻¹ toplam asitliğe sahip olduğu bildirilmiştir.

Depolama koşullarının etkisini test etmek için yapılan bir çalışmada Castro-Vazquez vd (2008), turunçgil balını 12 ay boyunca 10, 20 ve 40°C sıcaklıklarda depolamışlardır. Çalışma sonucunda başlangıçta pH 3.80 iken depolama sonunda bir değişiklik olmadığı;

serbest asitlik değerinin 16.7 meq.kg⁻¹'dan depolama sıcaklığına bağlı olarak 22.0 meq.kg⁻¹'a arttığı; laktonik asitliğin de aynı etki ile 8.1 meq.kg⁻¹'dan 13.8 meq.kg⁻¹'a arttığı belirtilmiştir.

2.5.1.6. Proteinler ve amino asitler

Baldaki protein ve amino asit seviyesi, dūřuk miktarlarda (ortalama %0.04, maksimum %0.1) olan azot iğeriğini gōstermektedir. Balda bulunan azotlu bileşiklerin %35-65 kadarının protein olmayan kaynaklardan geldiği bilinmektedir (Sunay 2006). Bir başka kaynağa gōre ise baldaki toplam azotun %40-80 kadarı protein olup geri kalanın bōyōk çoğunluğu da serbest amino asitlerin yapısında bulunmaktadır (Doner 2003).

Enzimlerin yapısındaki proteinlere ek olarak balda bulunan protein miktarı çok dūřuktur. Amino asitler olarak prolin, lizin, histidin, arginin, aspartik asit, tirionin, serin, glutamik asit, glisin, alanin, sistin, valin, metionin, izolōsin, lōsin, tirozin, fenilalanin, triptofan tespit edilmiştir ve bunlar arasında prolin en belirgin olanıdır (Haroun 2006, Sunay 2006). Farklı botanik orijinli ballardaki azotlu bileşikler ve seviyeleri de değişkenlik gōstermektedir. Bu proteinler veya amino asitler ise bitkinin kendisi veya balı toplayan arı kaynaklı olabilmektedir. Bal enzimleri haricinde, balda bulunan proteinler hakkında fazla bir bilgi yoktur. Balda bulunmaları sonucunda dūřuk yōzey gerilimi oluşmakta ve bu sayede ince yapılı hava kabarcıkları oluşmakta, kōpōrmeye meyil artmaktadır.

2.5.1.7. Vitaminler

Balın kōçük ve değişken miktarlarda vitamin iğerdiği belirlenmiştir. Bunlar riboflavin, pantotenik asit, niasin, tiamin, piridoksin, biotin, K vitamini ve askorbik asit olarak rapor edilmiştir (White Jr 1957, Sunay 2006).

2.5.1.8. Renk

Balın bitki kaynağını ortaya koymada aroma ve lezzet dışında, balın rengi de karakteristik özellik gösterebilmektedir. Genellikle açık renkli ballar daha hafif ve keskin olmayan tada sahiptir. Fakat balın sadece rengine bakarak tadı hakkında karar vermek doğru değildir. Renk limitleri çoğunlukla bal kalitesi hakkında karar vermede kullanılsa da tat konusunda kişiye göre beğeni değiştiği için genelleme yapılamamaktadır.

Balın rengi, bileşimini oluşturan çeşitli maddelerin farklı dalga boyundaki ışınları değişik ölçülerde absorblanmasıyla oluşan optik bir özelliktir (Silici 2005). Bal kristalleştiğinde daha açık renkli görünmektedir. Kristalleşen balda sıvı kısmın ışık geçirgenliği ve kristalli kısmın opaklığı rengi etkilemektedir.

Bal rengi soluk sarıdan amber ve siyaha yakın koyu kırmızı amber rengine kadar farklı renklerde olabilir. Bu renk çeşitliliği mineral madde, polen ve fenolik madde içeriğine bağlıdır ve floral kaynak karakteristiği sayılabilir. Balda renk oluşumu optik özellikten başka yapısında bulunan karoten, klorofil türevleri, ksantofil ve diğer bazı renk maddelerinden de etkilenmektedir. Bal rengini ölçmede çeşitli teknikler geliştirilmiştir ve bunlardan bazıları resmi kurumların kullandığı metotlar haline gelmiştir. Renk göz önünde bulundurularak balın uluslar arası derecelendirmesinde yedi sınıf kullanılmaktadır; su beyazı, ekstra beyaz, beyaz, ekstra açık amber, açık amber, amber ve koyu amber (Doner 2003).

Balın rengi, bileşimini oluşturan çeşitli maddelerin farklı dalga boylarındaki ışınları absorbe etmesi ile oluşan optik bir özelliktir. Balın rengi içeriğindeki maddelerin çeşit ve miktarına göre; balın kaynağına göre değişiklik göstermektedir. Balın renginin tanımlanmasında farklı yöntemler kullanılmaktadır. Pfund skalası, bal endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir ölçüm tekniğidir. Ölçüm, Standard amber renkli, cam, cetvel benzeri bir skala ve hücre içerisine koyulan sıvı balın kıyaslanması esasıyla yapılmaktadır. Bu karşılaştırma, renk yoğunluğunun bir ölçüsüdür. Balın rengi, amber skala boyunca 1-140 mm arasında değişen mesafede hareketi ölçülerek mm cinsinden ifade edilmektedir (Çizelge 4.2). Her mm değerine karşılık gelen renk tanımlamaları bulunmaktadır ve bunlar amber renginin tonları şeklindedir (Anonim 2010d). Bu ölçüm

tekniki ucuz ve kolay kullanılabilen bir yöntem olmasına karşın, kullanılan cihazlar arasında ölçüm farklılıkları görülebilmektedir.

Çizelge 2.9. Pfund skalasına göre balın renkleri (Anonim 2010d).

ABD Renk Standardları	Pfund Skala (mm)
Su beyazı	1 – 8
Ekstra beyaz	9 – 17
Beyaz	18 – 34
Ekstra açık amber	35 – 50
Açık amber	51 – 85
Amber	86 – 114
Koyu amber	> 114

Depolama süresi boyunca özellikle Maillard reaksiyonları, fruktoz karamelizasyonu ve polifenol reaksiyonları sonucunda balda kararmalar meydana gelebilmektedir. Kararma derecesi depolama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak değişiklik gösterir. Ayrıca balın şeker yapısı, enzim aktivitesi, mevcut asit etkisi, ısı uygulamaları gibi koşullar da kararmayı etkilemektedir (Escriche vd 2009). Monosakkaritlerin yakılması sonucu balda oluşan hidroksimetilfurfural (HMF) söz konusu koşulların seviyelerinin kontrolünde rol oynamaktadır. Baldaki şekerin yanması daha kovan içindeyken başlamakta ve ileriki aşamalarda ısı uygulaması, depolama süresi gibi koşullara bağlı olarak HMF miktarı değişmektedir. HMF miktarı, orijin tespitinden ziyade balın kalitesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Bal çeşidi ne olursa olsun sıcaklık artışı ve uygunsuz koşullarda depolama ile baldaki HMF miktarı artmaktadır. Depolama koşullarının turuncu balı üzerine etkisi hakkında yapılan bir çalışmada 10, 20 ve 40°C’de 12 ay yapılan depolama sonunda HMF miktarının 10.2 mg.kg⁻¹’dan sırasıyla 23.3 mg.kg⁻¹, 30.4 mg.kg⁻¹ ve 284.6 mg.kg⁻¹’a arttığı bildirilmiştir (Castro-Vazquez vd 2008). Ayrıca, başka bir çalışmada ticari olarak tüketime sunumundan önce bala uygulanan ısıl işlemin etkisi incelenmiş; turuncu balında ham haldeyken 4.31-5.27 mg.kg⁻¹ olan HMF değerinin sınırlama işleminden sonra ortalama 5.1 mg.kg⁻¹ ve pastörizasyon işleminden sonra 7.2 mg.kg⁻¹’a arttığı tespit edilmiştir (Escriche vd 2009).

2.5.2. Aroma ve lezzet

İçeriğindeki fruktoz, glukoz ve az miktardaki diğer şekerler nedeniyle balın baskın lezzeti tatlıdır. Floral kaynaktan bağımsız olarak tüm bal çeşitlerinde bu durum aynıdır. Glukonik asit ve prolin gibi tüm ballar için ortak olan bileşenlerin de bu genel tadın oluşmasında rolü vardır. Ballar arasındaki lezzet farklılıklarından sorumlu olan bileşenler daha çok nektar kaynağına bağlıdır. Floral kaynaktan ileri gelen bu küçük aroma ve lezzet bileşenleri, ballar arasında büyük çeşitliliğe sebep olmaktadır. Balın tipik lezzeti çok hafif olduğu gibi, çok keskin ve sert de olabilmektedir.

Her balın aroması ve lezzeti kendine özgüdür. Örneğin; kestane balı, buruk ve acımsı tatta olup, kokusu özgün, keskindir. Pamuk ve akasya ballarının tatları hafif ve aromaları kendine özgüdür. Narenciye balının hoş kokusu ve tadı ile kahvaltılık olarak tüketime elverişlidir. Kekik balının tat ve kokusunda kekiğin keskinliği hissedilir.

Balda bulunan aroma bileşenleri uçucu veya yarı uçucu özellikte; kompleks karışımdan ayrılması zor bileşenlerdir. Düşük molekül ağırlıktaki aldehitler, ketonlar, alkoller ve esterlerden oluşan bu uçucu bileşenler nektar kompozisyonu ve floral orijine göre şekillenmektedir (Doner 2003, Bonvehi ve Coll 2003, Cuevas-Glory vd 2007). Ayrıca, şekerlerin, amino asit ve diğer asitlerin, taninlerin, uçucu olmayan iz miktardaki maddelerin ve bazı ballarda bitki kaynağına özel glikozid ve alkaloid bileşiklerin aroma ve lezzeti etkilediği bildirilmektedir (Sunay 2006). Balın aroma ve lezzetini veren maddeler ısıya ve kötü depolama koşullarına karşı dayanıksızdır. Tüketime sunulmadan önce kristallenmeyi ve fermentasyonu önlemek amacıyla ısıtma aşamasından geçen bal, yapılan yanlış uygulamalar sonucunda aroma ve lezzet özelliğini kaybedebilmektedir.

Tüm balların, kendi uçucu bileşen fraksiyonları tarafından belirlenen karakteristik bir lezzeti ve aroması vardır. Bu fraksiyonlar esasında, gerçek lezzet/aroma parmak izleri olarak bilinen spesifik bileşenlere sahiptir (Escriche vd 2009). Balda yapılan uçucu bileşen analizleri balın karakterizasyonunda ve botanik orijinin belirlenmesinde kullanılabilir. Bu konuda yapılan çalışmalarda belirlenmiş önemli aroma

bileşikleri Çizelge 2.10’da görülmektedir. Çizelgede bu bileşikler gruplara ayrılarak verilmiştir.

Çizelge 2.10. Çeşitli araştırmalarda balda tespit edilen başlıca aroma bileşenleri (Sunay 2006).

Keton ve Aldehitler	Alkoller	Esterler
Fomaldehit	İzopropanol	Metil format
Asetaldehit	Etanol	Etil format
Propionaldehit	2-Butanol	Metil asetat
İzobutiraldehit	n-Butanol	Etil asetat
Butiraldehit	3-Pentanol	Propil asetat
İzovaleraldehit	n-Pentanol	İzopropil asetat
Metakrolein	İzobutanol	Etil propionat
Aseton	3-Metil-2-butanol	Metil butirat
Metil etil keton	3-Metil-1-butanol	Etil butirat
Valeraldehit	B-Methallil alkol	İzoamil butirat
Kaproaldehit	2-Metil-1-butanol	Metil valerat
Metakrolein	Peniletil alkol	Etil valerat
Diasetilasetoin	Metanol	Metil izovalerat
Benzaldehit	Propan-1-ol	Metil pruvanat
Furfural	Benzil alkol	Metil benzoat
	Butan-1-ol	Etil benzoat
	2-Peniletanol	Metil fenilasetat
	3-Pentilpropan-1-ol	Etil fenilasetat
	4-Pentilbutan-1-ol	Metil antranilat
	Furfuran alkol	Diğerleri
	Pentan-1-ol	Dietil eter

2.6. Balın Kullanım Alanları

Üretilen balın büyük çoğunluğu doğrudan sofralık olarak tüketilmektedir. Kalite sınıflandırmasının ardından sofralık tüketimin dışında bal fırıncılık, pastacılık, kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır.

Bal, yüksek enerjili karbonhidrat kaynağı olup, lezzetiyle başka eşi bulunmayan bir gıdadır. Birçok meyvenin aksine, balda bulunan şekerler kolayca kana karışarak hızlı

enerji vermektedir. İçeriğindeki mineraller, proteinler, enzimler ve iz miktardaki esansiyel vitaminler balın besleyici değerini artırmaktadır.

Balın gıda olarak tüketiminin yanı sıra eski çağlardan beri şifa kaynağı olarak kullanımı da yaygındır. Birçok kalp damar, solunum ve akciğer rahatsızlıklarına iyi geldiği; sakinleştirici etkisiyle psikolojik tedavilerde kullanıldığı geçmişten bugüne birçok kaynakta bildirilmiştir. Ülser ve diğer mide rahatsızlıkları, kalp yetmezliği, çarpıntı, kemik hastalıkları, öksürük, alerji, bronşit, kansızlık, boğaz ağrısı, bazı cilt ve sinir sistemi rahatsızlıklarına gibi çok sayıda hastalığın tedavisinde kullanıldığı iddia edilmektedir (Tamer vd 2005).

Araştırmalar, balın çok sayıda fenolik ve fenolik olmayan antioksidanları içerdiğini göstermektedir. Bu antioksidanların çeşidi ve miktarları, diğer bileşenlerde olduğu gibi özellikle balın floral kaynağına göre değişmektedir. Düzenli olarak bal tüketiminin, kandaki antioksidan içeriğinin artmasına, dolayısıyla hücre hasarından korunmaya ve bağışıklığın güçlenmesine neden olduğu bildirilmektedir.

2.7. Balda “Kalite”

Günümüze kadar yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu balın gerçekliğini ve kaynağını belirlemeyi amaçlamıştır. Sınırlı kaynaklar ve diğer gıdalara göre ekonomik değerinin daha fazla olması dolayısıyla bal, tağşişe de açık hedef olmaktadır.

Piyasada saf balların yanı sıra hileli ballar da satışa sunulmaktadır. Düşük maliyetli ürün elde edebilmek için kaliteli ballara düşük kaliteli ballar karıştırılmakta, birçok tatlandırıcı veya çeşitli şeker şuruplarıyla hazırlanan karışımlar piyasaya gerçek bal gibi sunulmakta; tüketici yanıltılmaktadır. Bal üretiminde yapılan hilelerin başında doğal bala glukoz, fruktoz, yüksek fruktozlu mısır şurubu gibi şekerli şurupların ilave edilmesi, farklı türden balların birbirine karıştırılması ve arının şeker şurubu ile beslenmesi gelmektedir. Bunların dışında laboratuvar ortamında hazırlanmış, içerisine aroma maddesi, pigment gibi maddelerin karıştırıldığı ürünler de piyasada bal olarak satışa sunulmaktadır. Nektar akımının az olduğu dönemlerde ve ticari kaygı nedeniyle, üretilen bal miktarını artırmak için arıcalar zaman zaman kolonileri şeker şurubu ile besleme yoluna gidebilmektedirler (Gürel vd 1998). Ayrıca bal ambalajlayan veya

dağıtımını yapan firmaların teknik donanım yetersizliği ve bilgi eksiklikleri nedeniyle balın yapısında değişikliklere sebep olmakta; özelliklerini bozabilecek işlem uygulamaları ile aroma, lezzet kayıpları gibi kalite kayıplarına yol açmaktadır.

Bal üzerinde yapılan hileleri tespit etmek amacıyla yapılan laboratuvar çalışmaları gün geçtikçe gelişmektedir. Mısır şurubu karıştırılarak yapılan ballarda, glikoz içeriği doğal balın normal değerlerinden daha yüksek olduğu için tespiti nispeten kolay olurken; yüksek fruktozlu mısır şurubu glukoz ve fruktozu bir arada içermesi nedeniyle tespiti daha zordur. Bu tip tatlandırıcıların varlığını belirlemek için geliştirilen metot, nektarlı bitkiler ile şeker pancarı bitkisinin $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranlarının farklılığına dayanmaktadır. Hidrolize şeker pancarı ve şeker kamışı şuruplarının karbon izotop oranının, doğal balınkine yakın olması nedeniyle, şüphe edildiği durumlarda, bazı oligosakkaritlerin varlığına bakılmakta, uygulanan metotlar daha karmaşık olmaktadır (Doner 2003). Tağşişi engellemek için yapılan araştırmalar geliştikçe, sahte bal üreten kişiler yeni yollar araştırmakta ve hile de tespiti de gittikçe güç hale gelmektedir.

2.8. Bal Standardları

Balda standard kaliteyi sağlayacak, koruyucu ve kontrol altına alacak önlemler oluşturmak için Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (2005/49)'nde balın özelliklerine ilişkin taşınması gereken değerler verilmiştir. Bu değerler Çizelge 2.11'de verilmiştir.

Balda herhangi bir tağşiş yapıp yapılmadığının tespiti özellikle ihracat açısından önem arz etmektedir. Bazı ülkelerin bu konuda sıkı denetimleri ve yaptırımları bulunmaktadır. Avrupa Birliği yasal mevzuatını şekillendiren üç ana organdan biri olan Avrupa Komisyonu, yasal düzenlemeleri farklı başlıklar altında toplamaktadır ve bunlardan yönetmelikler; direktifler; kararlar bağlayıcı özelliğe sahiptir (Yasa ve İlkbahar 2005). DENLEG 2000/10 sayılı Avrupa Birliği (AB) Komisyonu direktifine göre balın orijininin, kaynağının, duyuşal karakteristiklerinin, fizikokimyasal özelliklerinin ve bölgesel orijinin belirlenmiş olması gereklidir (DENLEG 2000/10). Ayrıca, düzenlenen 2001/110/EC sayılı direktifte AB ülkelerinde satışa sunulabilecek balların taşınması gereken özelliklere dair değerler verilmiştir (2001/110/EC). Bunlara ek olarak, daha çok ticari amaçla kullanılmak üzere, bal için CODEX STAN 12-1981

uluslar arası kodeks standardı hazırlanmıştır. Bu standard bal arıları tarafından yapılan, işlenmiş veya doğrudan tüketilen balları ve tüm sunuluş biçimlerini kapsamaktadır. Kodekste balların genel kimyasal özellikleri, taşınması gereken değerler, örnekleme ve analiz metotları verilmiştir (CODEX STAN 12-1981/2001).

Çizelge 2.11. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre balın taşınması gereken özellikler (Anonim 2005)

	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Nem (en fazla)	% 20 % 23 (püren- <i>Calluna</i> ballarında)	% 20	% 20	% 23 % 25 (püren- <i>Calluna</i> kaynaklı firincılık ballarında)
Sakaroz (en fazla)	5 g/100g 15 g/100g (Yalancı akasya – <i>Robina pseudoacacia</i> , adi yonca- <i>Medicago sativa</i> , <i>Banksia meziesii</i> çiçek balı, tatlı yonca- <i>Hedysarum</i> , kırmızı okaliptüs- <i>Eucalyptus camadulensis</i> , meşin ağacı- <i>Eucryphia lucida</i> - <i>Eucyrphia milliganii</i> , narenciye ballarında) 10 g/100g (Lavanta çiçeği- <i>Lavandula spp.</i> , <i>Boraga officinalis</i> ballarında)	5 g/100g 10 g/100g (Kızıl çam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	5 g/100g	5 g/100g
Fruktoz +Glukoz (en az)	100g'da 60 g	100g'da 45 g	100g'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/100g	0.1 g/100g	0.1 g/100g	0.1 g/100g
Serbest asitlik (en fazla)	50 meq/kg	50 meq/kg	50 meq/kg	80 meq/kg
Elektrik iletkenliği	En fazla 0.8 mS/cm (Kocayemiş- <i>Arbutus unedo</i> , çan otu- <i>Erica</i> , ökaliptus, ıhlamur- <i>Tilia spp.</i> , süpürge çalı- <i>Calluna vulgaris</i> , okyanus mersini- <i>Leptospermum</i> ve çay ağacı- <i>Melaleuca spp</i> ' den elde edilenler hariç olmak üzere) En az 0.8 mS/cm (Kestane balında)	En az 0.8 mS/cm	En fazla 0.8 mS/cm En az 0.8 mS/cm (kestane balı ve salgı balı karışımlarında)	En fazla 0.8 mS/cm
Diastaz sayısı (en az)	8 3 (Narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim bulunan ve doğal olarak HMF miktarı 15 mg/kg'dan fazla olmayan balda)	8	8	-

HMF (en fazla)**	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg	-
Balda protein ve ham bal delta C13 değerleri arasındaki fark	-1.0 veya daha pozitif	-1.0 veya daha pozitif -1.6 veya daha pozitif (Kızılcım <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pineae</i> elde edilen salgı ballarında)	-1.0 veya daha pozitif	-1.0 veya daha pozitif
Balda protein ve ham bal delta C13 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı (en fazla)	%7	%7 %10 (Kızılcım <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pineae</i> elde edilen salgı ballarında)	%7	%7
Prolin miktarı (en az)	180 mg/kg	180 mg/kg	180 mg/kg	180 mg/kg
Naftalin miktarı (en fazla)***	10 ppb	10 ppb	10 ppb	10 ppb

* Pres balında suda çözünmeyen madde miktarı 0.5 g/100g'ı geçemez.

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

*** Balmumunda naftalin miktarı 10 ppb'den fazla olamaz.

2.9. Balda Orijin Tespiti

Balın kaynağının belirlenmesi polen analizleri ile yapılmaktadır (Radovic vd 2001, Alissandrakis vd 2003, Bonvehi ve Coll 2003, Piasenzotto vd 2003, Soria vd 2004, Bianchi vd 2005, Castro-Vazquez vd 2007, Ouchemoukh vd 2007, Cuevas-Glory vd 2007, Gül 2008, Şenyuva vd 2009, Eschriche vd 2009). Her ne kadar bu yöntem tatmin edici ve yeterli sonuçlar verse de tek başına güvenilir değildir. Çünkü, analiz çok zahmetli olmakla beraber, sonuçlar esas olarak eksperin yetenek ve yorumlamadaki adaletine dayanmaktadır. Günümüzde polen analizleri çoğunlukla balın organoleptik özelliklerinin yanında fizikokimyasal analizleriyle de kombine edilmekte ve kesin sonuçlar vermektedir (Radovic vd 2001, Piasenzotto vd 2003, Alissandrakis vd 2003, Castro-Vazquez vd 2007).

Ülkemizde ve dünyada balın fiyatının belirlenmesinde en önemli faktörlerden biri, balın kökenidir. Kaynağına göre ballar, bitki orijinine göre sınıflandırılır. Piyasada tüketime sunulmuş monoflora ballar, kaynağı olan bitkiye özel ve tanımlanabilir nitelikte, çok karakteristik aromalara sahiptir (Bonvehi ve Coll 2003, Piasenzotto vd 2003, Baroni vd 2006, Castro-Vazquez vd 2006, 2007, Cuevas-Glory vd 2007, Pontes vd 2007, Soria vd 2008). Monoflora bal, teorik olarak her bitkiden elde edilebilir olsa da uygulamada o kadar kolay değildir (Alissandrakis vd 2007a).

Balın orijininin oluşmasında polen yapısı, aroma bileşenleri, amino asit oranları, enzim aktiviteleri, karbonhidrat yapıları, fenolik-flavonoid madde içerikleri, asitleri, mineral madde içeriği, mevcut karbon izotop miktarları gibi bir çok faktörün etkili olduğu belirlenmiştir. Renk, aroma ve tat gibi duyuşsal özellikler de coğrafi ve mevsimsel koşullara bağılı olarak, floral kaynak doğrultusunda şekillenmektedir (Anupama vd 2003). Yapılan araştırmalarda, özellikle monoflora bal kaynağının belirlenmesinde uygulanan teknikler, sözü edilen faktörler kullanılarak yapılmaktadır.

Bütün bunlara rağmen karışık balları veya hile amaçlı belli bir bala başka özelliklerde daha düşük balı katma oranına bağılı olarak tanımlamanın ciddi güçlükleri vardır. Öte yandan nektar akım döneminde veya nektar akışının az olduğu dönemlerde arıların şeker ile beslenmesi sonucu elde edilen balları tanımlamanın güçlükleri yine söz konusudur.

2.9.1. Balda polen analizi ile orijin belirleme

Bir arı ziyaret ettiği çiçeğin morfolojik yapısına bağlı olarak çiçek antenlerine değer ve bu sırada nektar içine düşen polenler balın yapısına katılırlar. Ayrıca polenler, arının vücuduna yapışarak veya polen sepeti yoluyla kovana taşınması, rüzgar ile tozlaşan bitkilerin polenlerinin arıcının balı süzmesi sırasında karışması ve diğer yollarla bala düşmesi gibi nedenlerle de balın yapısında bulunabilmektedir. Polen analizi ile botanik orijin belirlenmesi, balın yapısındaki polenlerin mikroskopik olarak incelenmesi ve miktar tespitinde referans bitki preparatında bulunan polenlerle kıyaslanması, sayılması ve farklı olan her polenin toplam polen sayısına oranlanması ile yapılmaktadır. Genellikle baldaki tek bir bitkiye ait polen miktarı %45 veya daha üzerinde ise balı monoflora olarak tanımlamak mümkündür (Soria vd 2004, Sunay 2006). Bu kriter, nektar içindeki polen miktarı çok geniş aralıklarda değiştiği için bal çeşitlerine göre farklılık gösterebilir. Örneğin; turunçgil balının en az %10 narenciye poleni ve kestane balının en az %90 kestane poleni içermesi gerektiği bildirilmektedir (Soria vd 2004, Ouchemoukh vd 2007). Örneğin, bir çalışmada balda yapılan polen analizi sonucunda, turunçgil poleni yüzdelerinin % 21-37.9 arasında değiştiği ve bunun, balı turunçgil balı olarak sınıflandırmaya yeterli olduğu bildirilmiştir (Escriche vd 2009). Aynı çalışmada analiz edilen karışık çiçek balında ise %7.4 turunçgil poleni tespit edilmiş; bunun isimlendirme için yetersiz olduğu ifade edilmiştir.

Polen analizi yöntemi monoflora balların botanik orijinin tespitinde kullanılabilir olsa da bazı dezavantajlara sahiptir. Ayrıca, balda bulunan belli bir bitkiye ait polen miktarının, farklı bitkilerden gelen polenlerin yapı ve diğer özelliklerinden etkilenmesi; nektar ile polenlerin bitkide ayrı bölmelerde birikmesi; polenlerin çevre nem içeriği, bitkinin kovana uzaklığı ve arıcılık uygulamaları gibi faktörlerden çok kolay etkilenmesi nedeniyle polen miktarı ve yapısında değişiklikler olmaktadır. Bu değişiklikler ise nektar ve polen oranını etkilemekte; analiz sonuçlarında yanılgılara sebep olmaktadır. Tüm bu olumsuzluklar, monoflora ballarda botanik orijin tespitinde tek başına polen analizini yeterli kılmamakta; balda duyuşsal ve fizikokimyasal özelliklerinin analizleri ile desteklenmesine gerek duyulmaktadır.

Balda yapılan polen analizleri, botanik orijin belirlemede kullanıldığı gibi ayrıca coğrafi orijin belirlemede de kullanılabilir. Ancak bu durumda, bölgelerin bitki

örtüleri belli olmalı ve tanımlanan karakteristik polenin o bölgeye özgü ve orayla sınırlı olması gereklidir.

Yapılan çalışmalarda antioksidan içeriği, diyastaz sayısı, şeker (fruktoz) içeriği, HMF miktarı, mineral madde içeriği, asitlik değeri, azotlu madde içeriği, renk gibi özellikler tek başlarına balın orijininin tespitinde yeterli bulunmamıştır. Fenolik madde içeriği, polen analizi ve aroma maddeleri tespiti gibi analizler orijin belirleme için kullanılabilir teknikler olsa da bunlardan polen analizi ve fenolik madde içeriği analizlerinin yeterli sonuçlar verebilmesi için diğer kimyasal analizlerle birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir.

Balın toplam fenolik ve flavonoid madde içeriği balların bitkisel ve coğrafi orijininin belirlenmesinde kullanılabilir. Haroun (2006), Türkiye’de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarının fenolik ve flavonoid madde içerikleri üzerine yaptığı çalışmada, fenolik asit ve flavonoidlerin balların tanımlanmasında kullanılabileceğini ilk defa Amiot vd tarafından ileri sürüldüğünü aktarmış olup, hesperetin’in sadece narenciye ballarında saptanan bir flavonoid olduğu için floral orijin karakteri sayılabileceğini belirtmiştir.

2.9.2. Aroma maddeleri ve balda orijin

Balda bulunan aroma bileşenleri nektar kompozisyonu ve floral orijine göre şekillenmektedir (Bonvehi ve Coll 2003, Cuevas-Glory vd 2007). Tüm balların, kendi uçucu bileşen fraksiyonları tarafından belirlenen karakteristik bir aroması vardır. Bu fraksiyonlar esasında, gerçek aroma parmak izleri (fingerprint) olarak bilinen spesifik bileşenlere sahiptir (Escriche vd 2009). Balda yapılan uçucu bileşen analizleri balın karakterizasyonunda ve botanik orijinin belirlenmesinde kullanılabilir. Aroma bileşenlerinin başarılı bir şekilde tanımlanması, bunların tek tek izole edilip ayrılmasına bağlıdır.

Aroma kimyası, gaz kromatografisi ile birlikte kütle spektrometresinin kullanılması, uçucu bileşenlerin tayin edilmesiyle eş anlama gelmiştir (Bayrak 2006).

Gaz kromatografi/kütle spektrometresi (GC-MS)’nin yüksek ayrıştırma etkinliği, hassaslığı ile kalitatif ve kantitatif data sağlama özelliklerinin kombine şekilde

bulunmasından dolayı, genellikle aroma profili belirlemede tercih edilen bir tekniktir (Cuevas-Glory vd 2007). Gaz kromatografisinde kapiler kolonların kullanımı son derece başarılı sonuçlar vermiş; duyarlılığı ve ayırma gücünün geliştirilmesiyle, bu tekniğin önemi gittikçe artmıştır.

Aroma bileşenlerinin termal çözünme veya çözücü ile ayrılmasından sonra gözenekli polimerler üzerinde adsorbe edilmesi, duyarlı bileşenlerin en az tahrip olmasıyla sağlanabilir. Bununla beraber, kaynama noktası yüksek olan bileşenlerle, düşük derişimlerde bulunan bazı bileşenlerin ayrılabilmesi için distilasyon tekniği uygulanır.

Balın uçucu bileşenlerinin ayrılması ve balın orijininin belirlenmesine yardımcı olan teknikler başlıca; çözücüler, eş zamanlı (simultane) distilasyon-ekstraksiyon, headspace (HS), elektronik burun ve katı faz mikroekstraksiyon (SPME)'dir.

Solvent ekstraksiyonu kolay olması ve ısıya dayanıksız bileşenlerin ısıtma ile herhangi bir değişikliğe uğramamasından dolayı aroma bileşenlerinin karakterizasyonunda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Yine de çözücülerle direkt ekstraksiyon yapmak, uçucu olmayan bileşenlerin de çözülmesine ve GC enjeksiyon portunun kirlenmesine yol açmaktadır. Ayrıca, bazı analitler çözücü tarafından maskelenmekte ve GC kolon tarafından belirlenemedi kolondan çıkmaktadır.

Kolon ekstraksiyon metodu da uçucu bileşenleri izole etmede kullanılan, ısıya maruz bırakılmadan uygulanan, çözücü ve bir poroz (gözenekli) polimer ile kombine edilebilir, alternatif bir tekniktir. Japonya'da üretilen sakızağacıgiller (*Rhus succedanea*) balının aroma bileşenlerini tanımlamak için Shimoda vd (1996), kolon ekstraksiyon metodunu kullanmışlardır. Bal örnekleri deiyonize su ve sikloheksanol çözeltisi içinde çözdürülmüş ve poroz polimer tanecikleri ile kaplı bir kolondan geçirilmiştir. Adsorbe edilen içerikler dietil eter ile yıkanarak ayrılmış, konsantre edilmiş ve GC-MS ile analiz edilmiştir. Çalışmada alkoller, aldehitler, ketonlar, esterler, asitler, hidrokarbonlar, furanoidler ve çeşitli bileşikler olmak üzere 130 bileşen tanımlanmıştır. Bir başka çalışmada, söz konusu kolon ekstraksiyon tekniğinde hafif modifikasyonlar yapılarak iki çeşit Brezilya balı (*Cashew*; *Anarcadium occidentale* ve *Marmeleiro*; *Croton* türleri) analiz edilmiş; çalışma sonunda maun ağacı (cashew) balında hidrokarbonların; kroton

(croton) türleri balında ise belirgin farkla linalool kaynaklı bileşenlerin bulunduğunu tespit edilmiştir (Cuevas-Glory vd 2007).

Balın uçucu bileşenleri üzerine yapılan araştırmalar sonucu simultane (eşzamanlı) distilasyon – ekstraksiyon metodu ile fraksiyonlara ayırmanın mümkün olduğu rapor edilmiştir (Bouseta ve Collin 1995). Cuevas-Glory vd (2007)'nin hazırladığı derlemede, Bicchi vd'nin şekerlerin karışmasını önlemeyi hedefledikleri belirtilmiş; ön işlem olarak aseton ekstraksiyonu ve ardından Likens-Nikerson buhar distilasyon ve solvent ekstraksiyon olmak üzere iki aşamalı düzeneklerini kurduklarını aktarılmıştır. Fakat prosedürdeki ısı uygulamaları sonradan istenmeyen aroma maddeleri veya Maillard reaksiyon ürünleri oluşumlarına neden olduğu için Likens-Nikerson metodu oda sıcaklığında ve vakum kullanacak şekilde değiştirmiş ve adapte edilmiştir.

Bouseta ve Collin (1995), Bicchi vd'nin oluşturduğu metodu, inert atmosfer altında aseton yerine diklorometan kullanarak ön-ekstraksiyon, ardından uygun bir buhar distilasyon-ekstraksiyon uygulaması şeklinde optimize etmişlerdir. Bu uygulama sonunda diklorometan ekstraktı içinde, aseton ekstraktlarına kıyasla, daha az miktarda enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarından gelen furan derivatlarına rastlanmıştır. Ayrıca, aynı metot kullanılarak yapılan diğer çalışmalarda kestane ve ıhlamur ağacı monoflora balları için karakteristik sayılabilecek fenoller ve benzen derivatları olan uçucu bileşenler tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada, aynı metodu kullanılarak, aynı familyaya (*Ericaceae*) ait farklı türlerin ballarının ayırt edilmesinde işe yarayacak karakteristik uçucu bileşenleri tanımladıkları belirtilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada belirtildiği üzere 4-metoksibenzaldehit, 4-metoksibenzoik asit ve metil vanillat bileşiklerine de rastlanmıştır.

İster direkt ekstraksiyon ister solvent distilasyon-ekstraksiyon (SDE) olsun, solvent ekstraksiyon metotlarında ortak amaç bal aroma ekstraksiyonudur. Fakat örneklerin ısıya maruz bırakılması nedeniyle yabancı aroma maddeleri de oluşmaktadır. Alissandrakis vd (2003), oda sıcaklığında uygulanabilir daha kolay bir solvent ekstraksiyon metodu geliştirmek için ultrases-destekli solvent ekstraksiyonu (USE) ile solvent distilasyon-ekstraksiyon (SDE) tekniklerini karşılaştırmıştır. USE metodu ile turunçgil ballarında daha düşük seviyelerde hotrienol (2,7-dimetil-1,5,7-oktadien-3-ol) üretildiği saptanmıştır. Turunçgil balı ve taze turunçgil çiçeklerinde mevcut linalool

derivatları baskınlığı, bu kısım balın karakterizasyonunda uygun parametreler olabilir. Yine de dört izolasyon tekniği (USE, SPME, hidrodistilasyon ve mikrosimultane buhar distilasyon-solvent ekstraksiyon) karşılaştırıldığında, USE ve SPME ekstraksiyon metotları, bal aroma bileşenlerinin ayrılmasında en iyi performansı göstermişlerdir (Alissandrakis vd 2005a, 2005b, 2007a). Her ne kadar diğer örnekleme metotlarına göre USE, daha iyi bir alternatif olsa da tekrarlanabilirlik açısından geliştirilmeye ihtiyacı olan bir uygulamadır.

Balda aroma bileşenlerinin analiz edilmesi için kullanılan bir diğer teknik de headspace (HS)'tir. Statik headspace (SHS) analizleri, balda bulunan düşük konsantrasyonlardaki uçucular ve yarı uçucuların geri alımındaki eksiklikler nedeniyle, bal uçuğu fraksiyonlarının analiz edilmesinde yaygın kullanılan bir yöntem değildir (Rowland vd 1995). Dinamik headspace (DHS) purge-and-trap teknikleri, tanımlama ve uçuğu ve yarı-uçuğu bileşenlerin miktarlarının belirlenme aralığının daha geniş olması gibi avantajlarıyla SHS'e göre daha yüksek hassasiyete sahiptir. DHS teknikleri, farklı flora ve coğrafi orijinlere ait balların karakterizasyonunda kullanılabilir. Çeşitli HS purge-and-trap teknikleri ve modifikasyonları, bal aromasının ekstrakte edilmesinde kullanılmaktadır.

Sözü edilen tekniklerin tümü incelendiğinde; sıvı-sıvı ekstraksiyon ve buhar distilasyon-ekstraksiyon metotları gibi ayırma teknikleri, pahalı ve toksik organik çözücüler kullanımına ve fazla zaman tüketimine neden olmakla birlikte kullanılan çözücünün uzaklaştırılması ve ortadan kaldırılması işlemlerine de ihtiyaç duymaktadır. Dinamik katı faz ekstraksiyonu (DSPE), söz konusu çözücülerini ortadan kaldırırsa da bu teknik gaz kromatografi enjektöründe geniş kapsamlı modifikasyona veya bir desorpsiyon modülü ilavesine gerek duymaktadır. Katı faz mikroekstraksiyon (SPME), DSPE'nin avantajları yanında getirdiği problemleri elimine etmektedir. SPME'de solventler tamamen ortadan kaldırılmakta ve ekstraksiyon süresi birkaç dakikaya kadar indirilebilmektedir.

SPME, Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında tanıtılmış, günümüze kadar gelişmeye devam etmiş, hızlı, pahalı olmayan ve çözücü kullanılmadan uygulanan bir tekniktir (Alissandrakis vd 2007a). Bu teknik organik bileşiklerini matris yapıdan ekstrakte etmek; termal desorpsiyon ve analizleri için gaz kromatografisi enjektörüne

doğrudan transfer etmek için polimerik kaplamalı ince yapılı silika lifler kullanılmaktadır.

SPME'nin esas avantajları kolaylık, yüksek hassasiyet, küçük örnek hacmi ve analiz başına daha az maliyetli olmasıdır. SPME teknikleri ayrıca, gaz içindeki polar ve nonpolar bileşenlere, sıvı ve katı örneklere kolaylıkla uygulanabilir ve GC, GC/MS, HPLC, LC-MS ve GC-O (GC-olfactometry) (Kataoka vd 2000) gibi çeşitli analitik aygıtlarla kolaylıkla eşlenebilir. SPME'nin çoğaltılabilirlik, tekrarlanabilirlik, fiber stabilitesi ve kantitatif tanımlama imkanları vardır (Cuevas-Glory vd 2007). SPME tekniği, balda pestisit kalıntı analizleri, akarisit kalıntı belirlemede ve doğrulama analizleri gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır (Mannaş ve Altuğ 2007). SPME uygulamaları ayrıca çevresel, gıda, lezzet, güzel kokular, feromon, farmakolojik-klinik, adli tıp ve reaksiyon görüntüleme gibi geniş alanlarda da kullanılmaktadır.

SPME/GC-MS metotları kullanılarak farklı çeşit balların aroma profilini oluşturan çok sayıda organik bileşik saptanmıştır (Piasenzotto vd 2003, Soria vd 2003). Örneğin turunçgil balının karakteristik aroma bileşeninin metil anthranilat olduğu (Soria vd 2003, Piasenzotto vd 2003, Alissandrakis vd 2005a, 2005b, 2007a), diğer aroma bileşenlerinin ise leylak aldehit, limonen diol, hotrienol ve 1-p-menthen-al şeklinde sıralandığı rapor edilmiştir (Soria vd 2003, Piasenzotto vd 2003, Alissandrakis vd 2005a, 2005b, 2007a). Bal aroması üzerinde hotrienol, limonen, nonanal, hesperetin, leylak aldehit izomerleri, α -4-dimetil-3-sikloheksen-1-asetaldehit, sinansal izomerleri gibi bazı organik bileşiklerin turunçgil balı aroması üzerinde belirgin etkileri oldukları birçok yazar tarafından bildirilmiştir (Pérez vd 2002, Piasenzotto vd 2003, de la Fuente vd 2005, Castro-Vázquez vd 2007). Bu bileşiklerden limonen, nonanal ve hotrienol farklı çeşitlerdeki birçok balda görüldükleri için botanik tanımlamaya yardımcı aroma maddeleri değillerdir.

Castro-Vázquez vd (2007), İspanya turunçgil balları aroma kompozisyonları üzerine GC-MS ile yaptıkları çalışmada 66 adet uçucu bileşen tespit etmişlerdir. Bu bileşenlerden, kısmen yüksek konsantrasyonlarda bulunan linalool, (Z) ve (E) linalool oksit, α -terpineol, terpineol, leylak aldehit ve leylak alkol izomerleri turunçgiller için karakteristik özellik taşımaktadırlar. Ayrıca, sinansal izomerleri de turunçgil balı için

yeni bir kimyasal belirteç olmaktadır, çünkü bu bileşiklerin sadece söz konusu bal çeşidinde bulunduğunu bildirmişlerdir.

Turunçgil, biberiye, okaliptus, lavanta, kekik ve funda otu monoflora ballarının uçucu bileşenlerinin ve tanımlayıcı duyuşal özelliklerinin karşılaştırılarak ayırımının yapılması üzerinde yürütölen bir çalışmada da, turunçgil balları taze meyve ve sitrik aromalarıyla birlikte içerdiği yüksek miktarlardaki linalool derivatları, limonil alkol, sinensal izomerleri ve α -4-dimetil-3-siklohekzen-1-asetaldehit ile karakterize edilmiştir (Castro-Vázquez vd 2009).

Escriche vd (2009) gerçekleştirdikleri bir çalışmada, standart endüstriyel termal proses uygulamalarının balın uçucu fraksiyonunu etkileyip etkilemediğini incelemişlerdir. Analize üç bitkisel kaynaklı (turunçgil, biberiye ve poliflora) ve bir salgı balı olmak üzere toplam dört tip İspanya balı alınmış; polen, fizikokimyasal ve uçucu bileşen analizleri yapmışlardır. Her bir bal örneğini “işlem uygulanmamış”, “eritilmiş (45°C’de 48 saat)” ve “hem eritilmiş hem pastörize edilmiş (80°C’de 4 dakika)” olmak üzere üç sınıfa ayırmışlardır. Çalışma sonunda elde edilen verilerde bal tipinin uçucu fraksiyon üzerine etkisinin, ısıl işlemde daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada analiz edilen turunçgil balında eritme ve pastörize işlemlerinde alkoller, furanlar ve bazı esterlerde artış gözlenirken birçok bileşikte işleme bağılı olarak miktarlarda çok fazla bir değışim gözlenmemiştir. Turunçgil balını karakterize etmede kullanılan uçucu bileşenlerinden leylak aldehitler, α -4-dimetil-3-siklohekzen-1-asetaldehit, anthranilik asit metil ester, izopropil mirisitat, 6-metil-5-hepten-2-on, hidroksilinalool gibi bileşikler her üç sınıfta da tespit edilmiştir. Ayrıca, uygulanan işlem sonunda her bir bal çeşidinin uçucu bileşen profili, botanik orijini belirleme ve sınıflandırmada işlem görmemiş haline göre farklılık yaratmadığı sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada ise Türkiye’de ilk kez turunçgil çiçekleri ile turunçgil balı aroması karşılaştırılarak nektar kaynağı bitki çiçekleri ile bu bitkilerde elde edilen bir monoflora balın aroması arasındaki ilişki ortaya konulmaya çalışılmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

Araştırmada materyal olarak 2010 Nisan ayında Antalya'nın akırlar bölgesinden (Şekil 3.1) temin edilen portakal iekleri (*Citrus sp.*) ve yine aynı bölgeye yerleştirilmiş arı kovanlarından elde edilen bal örnekleri kullanılmıştır. Çiçekler (Şekil 3.2), ortalama 15-20 gün süren çiçeklenme dönemlerinin ortasında; hava sıcaklığının ortalama 20°C olduğu ve yağışın olmadığu saatlerde alınmıştır. Bal rnekleri ise ikinci kat kovanlara boş olarak konulmuş ve tamamen narenciye çiçeklenme döneminde elde edilen peteklerden sağlanmıştır.



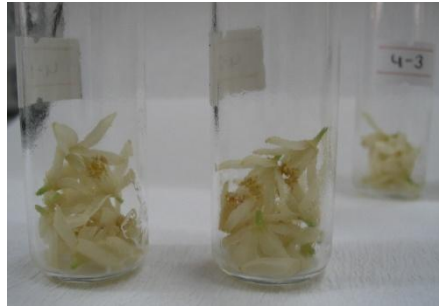
Şekil 3.1. Antalya akırlar bölgesi uydu görüntüsü

Toplanan iekler hava sızdırmayacak şekilde polietilen torbalarla taşınmış, analiz edilinceye kadar -18°C'de muhafaza edilmiştir. Bitkilerin yeşil yapraklarının materyalde istenmeyen değişikliklere sebep olabileceği düşünülerek dondurucuya yerleştirilmeden önce yaprak ve saplari ayıklanmıştır.



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan turuncgil çiçekleri

Ayrıca, SPME örneklemelelerinde kullanılacak çiçek örnekleri, yukarıda bahsedildiği yer ve saatlerde, 20mL'lik headspace (HS) vialleri içerisine (Şekil 3.3) cımbızla yerleştirilmiş; vial ağızları sıkıca kapatılmış ve etiketlenmiştir. Bu HS vialleri analiz edilinceye kadar -18°C'de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.3 Çalışmada kullanılan HS vialleri içerisinde turuncgil çiçekleri

Çalışmada kullanılan bal numunelerine söz konusu bölgede her ne kadar zengin nektar kaynağı turuncgil bahçeleri olsa da yörede kendiliğinden yetişen çiçekli bitkiler de arılara nektar sağlamaktadır. Bal arılarının bu bitkilerden faydalanmasını engellenemezken, o dönemde bala esas kaynaklık eden bitkinin %90 oranında turuncgiller olduğu tahmin edilmektedir.

Turuncgil balı peteklerden süzöldükten sonra oda sıcaklığında 8 ay depolanmıştır. Ancak, turuncgil ballarında genel olarak görölen kristallenme oluşmuş ve kristallenmiş ballar benmari usulüyle çözdürölmüş, küçük porsiyonlara ayrılmış; ışık ve hava

geçirmeyecek şekilde 100 mL'lik amber renkli cam örnek şişeleri içerisinde analiz edilinceye kadar oda sıcaklığında ve karanlıkta muhafaza edilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Analiz edilen turunçgil balı örnekleri

3.2. Metot

3.2.1. Nem miktarı tayini

Numunelerin nem tayini Atago Refraktometre (Atago NAR-1T) (Atago, Tokyo, Japan) ile 20°C'de elde edilen kırılma indisi kullanılarak, nem miktarını hesaplama çizelgesinden (Çizelge 3.1) faydalanarak yapılmıştır. Metodun prensibi içerdiği katı miktarına bağlı olarak kırılma indisinin artmasına dayanmaktadır. Balda şeker kristalleri gözlenmiyorsa doğrudan karıştırma, çalkalama ve ölçüm yapılmıştır. Şeker kristalleri gözlenen numuneler, ağzı kapalı kaplarda benmari usulü, 50°C (± 0.2) su banyosunda şeker kristallerinin çözüldüğünden emin olana kadar bekletilmiş; oda sıcaklığına geldikten sonra karıştırılarak ölçüme alınmıştır. Metod, Uluslararası Bal Komisyonu metoduna ve AOAC 969.38 metoduna dayanmaktadır (AOAC 2005, Bogdanov 2002). Ölçülen kırılma indisi değeri, bir çevrim tablosundan nem içeriğini vermektedir. Ayrıca, 20°C'nin üzerindeki her 1°C sıcaklık değeri için kırılma indisine 0.00023 ekleme; altındaki her 1°C sıcaklık değeri için 0.00023 çıkarma işlemiyle sıcaklık düzeltmesi yapılmaktadır. Okunan kırılma indisi değerinde önce sıcaklık düzeltmesi yapılmış, daha sonra Çizelge 3.1'de verilen değerler kullanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Kırılma indisinden yararlanarak nem içeriği hesaplama çizelgesi (20°C’de)

Nem İçeriği (g/100g)	Kırılma İndisi (20°C)	Nem İçeriği (g/100g)	Kırılma İndisi (20°C)	Nem İçeriği (g/100g)	Kırılma İndisi (20°C)
13.0	1.5044	17.2	1.4935	21.2	1.4835
13.2	1.5038	17.4	1.4930	21.4	1.4830
13.4	1.5033	17.6	1.4925	21.6	1.4825
13.6	1.5028	17.8	1.4920	21.8	1.4820
13.8	1.5023	18.0	1.4915	22.0	1.4815
14.0	1.5018	18.2	1.4910	22.2	1.4810
14.2	1.5012	18.4	1.4905	22.4	1.4805
14.4	1.5007	18.6	1.4900	22.6	1.4800
14.6	1.5002	18.8	1.4895	22.8	1.4795
14.8	1.4997	19.0	1.4890	23.0	1.4790
15.0	1.4992	19.2	1.4885	23.2	1.4785
15.2	1.4987	19.4	1.4880	23.4	1.4780
15.4	1.4982	19.6	1.4875	23.6	1.4775
15.6	1.4976	19.8	1.4870	23.8	1.4770
15.8	1.4971	20.0	1.4865	24.0	1.4765
16.0	1.4966	20.2	1.4860	24.2	1.4760
16.2	1.4961	20.4	1.4855	24.4	1.4755
16.4	1.4956	20.6	1.4850	24.6	1.4750
16.6	1.4951	20.8	1.4845	24.8	1.4745
16.8	1.4946	21.0	1.4840	25.0	1.4740
17.0	1.4940				

3.2.2. Suda çözüdürür kuru madde (°Brix) miktarı tayini

Numunelerin suda çözüdürür kuru madde içeriği refraktometre (Atago NAR-1T) (Atago, Tokyo, Japan) ile 20°C’de okuma yapılarak belirlenmiştir. Refraktometrenin kuru madde skalası 20°C’deki saf sakkaroz çözüdtisine göre ayarlanmıştır. Okuma yapmadan önce refraktometre saf su ile kalibre edilmiştir. Ölçümü yapılacak numunenin şeker kristalleri çözüdtürülmüş; sıcaklığı oda sıcaklığına getirilmiştir. Refraktometre prizmaları arasına prizma yüzeyini kaplayacak kadar ince bir tabaka halinde bal damlatılarak ölçüm yapılmıştır. Netlik ayarı yapıldığında cihazın skalasından okunan Briks değeri kaydedilmiştir. Prizmalar arasında sirküle ettirilen sabit sıcaklıktaki saf su ile okuma sıcaklığının 20°C’de kalması sağlanmıştır. Metod AOAC 932.14’e göre uygulanmış ve skaladan okunan değeri doğrudan kullanılmıştır (AOAC 2005).

3.3.3. Su aktivitesi tayini

Bal numunelerinin su aktivitesi (a_w) değeri su aktivitesi ölçme cihazı (TESTO-650) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla cihazın örnek kabına 3/4’ünü dolduracak miktarda bal konulmuş ve oda sıcaklığında (25±0.2°C) denge nem değerine ulaşana dek bekletilmiştir. Denge halindeki a_w değeri dijital göstergeden kaydedilmiştir (Zamora ve Chirife 2006, Zamora vd 2006, Abramovič vd 2008, Şenyuva vd 2009).

3.2.4. pH tayini

Bal örneklerinin pH tayini AOAC 962.19 ve Uluslararası Bal Komisyonu Metodu (2002)’na göre yapılmıştır (AOAC 2005, Bogdanov 2002). Metot, numunenin saf su ile tamamen çözüdtürölüp doğrudan pH ölçümüne dayanmaktadır. Bu amaçla 250 mL’lik erlen içerisine tartılan 10 g bal örneği 75 mL saf su ile manyetik karıştırıcı yardımıyla çözüdtürülmüştür. Çözüdti içerisine pH-metre elektrodu doğrudan daldırılmış ve okunan pH değeri kaydedilmiştir.

3.2.5. Asitlik (Serbest, Lakton ve Toplam) tayini

Numunelerin asitlik tayini AOAC 962.19'e göre yapılmıştır (AOAC 2005). Metot, bal numunelerinden pH tayinine uygun şekilde hazırlanmış bal çözeltisinin pH değeri ölçüldükten sonra pH-metre elektrodu çıkarılmadan, fenolftalein indikatörlüğünde serbest, lakton ve toplam asitlik olmak üzere aşamalı titrasyon ile asitlik değerleri tayin edilmesi şeklindedir. Bal çözeltisinin asitlik değerleri ölçülmeden önce, serbest asitlik hesaplamasında kullanılmak üzere, saf su kullanılarak şahit hazırlanmıştır. Şahit çözeltiliye birkaç damla indikatör damlatılıp, 0.05M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Numunenin asitlik tayinlerinde sırasıyla; önce 0.05M NaOH çözeltisi ile bal çözeltisi pH 8.50 olana kadar titre edilmiştir. Harcanan NaOH miktarı (mL) kaydedilmiş; daha sonra 10 mL 0.05M NaOH çözeltisi ilave edilip ve 0.05M HCl çözeltisi kullanarak pH 8.30 olana kadar geri titrasyon yapılmıştır. Harcanan HCl miktarı (mL) kaydedilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki formüllere göre hesaplanmış ve miliequivalent/kg (meq.kg⁻¹) olarak ifade edilmiştir (AOAC 2005).

Hesaplama :

Serbest asitlik = [(mL 0.05M NaOH – mL şahit) x 50] / g numune miktarı

Lakton asitlik = [(10 – mL 0.05M HCl) x 50] / g numune miktarı

Toplam asitlik = Serbest asitlik + Lakton asitlik

3.2.6. Elektriksel iletkenlik tayini

Numunelerin elektrik iletkenliği Uluslararası Bal Komisyonu Metodu (2002)'na göre yapılmıştır. Metot, elektrik iletkenliğin 20°C'de, saf suda %20 (w/v) çözelti şeklinde hazırlanması ve elektrik iletkenlik hücresi ile ölçümü şeklindedir (Bogdanov 2002).

Hesaplama kullanılmak üzere numunelerin ölçümünden önce hücre sabitinin belirlenmesi için 0.1 M potasyum klorid çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, ölçüm yapılacağı gün taze hazırlanmıştır. Hücre doğrudan ve tamamen çözelti içerisine

daldırılmış, sıcaklık 20°C’de sabitlendikten sonra ölçülmüş ve sonuçlar miliSiemens/cm ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) cinsinden ifade edilmiştir. Hücre sabiti hesaplaması aşağıdaki formüle göre yapılmıştır:

$$K = 11.691 \times l / G$$

K = hücre sabiti (cm^{-1})

G = okunan elektriksel iletkenlik değeri (mS)

11.691 = taze saf suyun ve 0,1M potasyum klorid çözeltisinin 20°C’deki iletkenlik ortalaması

Potasyum klorid çözeltisinin ölçümünün ardından numune ölçümlerine geçilmiştir.

Numunelerin hazırlığı, 20g balın bir miktar saf su ile çözüldükten sonra 100 mL’lik balon jöjeye aktarımı ve saf su ile hacim çizgisine tamamlanması şeklinde yapılmıştır. Bal çözeltisinden 40 mL alınıp bir erlene aktarılıp, erlen 20°C’ye ayarlanmış su banyosuna koyulmuştur. Elektriksel iletkenlik hücresi bal çözeltisine daldırılıp sıcaklık sabitlenmesinin ardından iletkenlik değeri kaydedilmiştir.

Eğer ölçüm 20°C’den farklı bir sıcaklıkta yapıldıysa, düzeltme faktörü kullanılmıştır. Bu amaçla, 20°C’den aşağıdaki her 1°C için okunan değer %3.2’si çıkarılmış; 20°C’den yukarıdaki her 1°C için okunan değer %3.2’si ilave edilmiştir.

Bal çözeltisinin elektriksel iletkenliği aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$S_{\text{Bal}} = K \times G$$

S_{Bal} = bal çözeltisinin elektriksel iletkenliği ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)

K = hücre sabiti (cm^{-1})

G = iletkenlik (mS)

3.2.7. Renk tayini

Bal numunelerinde renk tayini Hunter (L, a, b) renk ölçüm sisteminde Minolta cihazı ile ölçülmüştür. Bal numunesi küvete koyulmadan önce eğer kristallenme gözleniyorsa, 50°C sıcaklıktaki su banyosunda 30-45 dakika ısıtılarak şeker kristalleri çözdürülerek balın viskozitesi düşürülmüştür. Üç okuma değeri ortalaması alınarak renk değeri belirlenmiştir (Haroun 2006).

3.2.8. Diastaz sayısı tayini

Bal numunelerinde spektrofotometrik metot ile diastaz sayısı tayin edilmiştir. Metodun prensibi Schade vd (1958)'e dayanmaktadır. Balda bulunan amilaz enziminin aktif olduğu sıcaklıkta, belli konsantrasyondaki nişasta-bal karışımı çözeltisindeki nişastayı ne kadar süre içinde hidrolize uğrattığını bulmak için; belli zaman aralıklarında bal çözeltisi içindeki nişastanın hidroliz olmayan kısmının, iyot çözeltisi ile renklendirilerek UV-Spektrofotometrede 660 nm dalga boyunda absorbansının ölçülmesine dayanır. Absorbans – süre grafiği çizilerek 0.235 spesifik absorbansa ulaşana kadar geçen süre tayin edilir (Bogdanov 2002, AOAC 2005).

Analizde kullanılan kimyasalların hazırlanışı aşağıdaki gibidir:

Stok iyot çözeltisi : Bir behere 8.80 g analitik saflıkta iyot ve 20 g potasyum iyodür tartılır. Bir miktar saf suda çözüldükten sonra 1 L'lik balon jojeye aktarılır, saf suyla hacme tamamlanır. Karıştırılır, alüminyum folyoya sarılır ve karanlıkta muhafaza edilir.

0,0007 N iyot çözeltisi : Stok iyot çözeltisi kullanılarak, analiz yapılacağı gün taze hazırlanmalıdır. 250 mL'lik balon jojeye 10 g potasyum iyodür tartılır. Bir miktar saf suda çözüldükten sonra üzerine 2.5 mL stok iyot çözeltisi ilave edilir. Saf su ile hacme tamamlanır, karıştırılır. Alüminyum folyo ile sarılıp karanlıkta muhafaza edilir.

1,59 M Asetat tampon çözeltisi : 500 mL'lik behere 87 g sodyum asetat trihidrat ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tartılır. Üzerine 10.5 mL buzlu asetik asit ilave edilir ve saf su ile çözdürülür. 500 mL'lik balon jojeye aktarılıp saf suyla hacme tamamlanır ve karıştırılır. Sodyum asetat veya asetik asit yardımıyla pH 5.3'e ayarlanır. Gerekirse su ilave edilir.

0,5 N Sodyum klorür çözeltisi : 500 mL'lik balon jojeye 14.5 g analitik saflıkta sodyum klorür tartılır, saf su ile çözülür, hacme tamamlanır, karıştırılır.

Stok nişasta çözeltisi : Analiz yapılacağı gün taze olarak hazırlanmalıdır. 250 mL'lik erlene diastaz sayısı için hazırlanmış nişastadan 2 g tartılır. Yaklaşık 90 mL saf su ile karıştırılır. Koşullar doğrultusunda bek alevinde 2 dakika karıştırarak kaynatılır veya ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcı ile kaynatılarak karıştırılır. Daha sonra ağzına kapatılarak akan çeşme suyu altında oda sıcaklığına soğutulur. Çözelti, 100 mL'lik balon jojeye aktarılır. Sıcaklığı 40°C'de saf su ile çizgiye tamamlanır, karıştırılır. Sıcaklığı 40°C'ye ayarlanmış su banyosunda bekletilir.

Nişasta çözeltisinin standardizasyonu (Mavilik testi) : Bu prosedür, diastaz sayısı tayini sırasında bal numunesine eklenmesi gereken su miktarını belirlemek için yapılır. Test sırasında iyot-nişasta çözeltisinin absorbansının 0.76 ± 0.02 çıkması beklenir.

Stok nişasta çözeltisi ve bir erlen içerisinde yaklaşık 500 mL saf su, sıcaklığı 40°C 'ye ayarlanmış su banyosunda bekletilir. Ayrıca bir mezür içerisinde 10 mL saf su koyularak su banyosuna yerleştirilir. Mezürün içerisinde, su banyosunda bekletilen stok nişasta çözeltisinden 5 mL koyulur, karıştırılır, su banyosunda bekletilir. Elde edilen karışımdan 1 mL alınıp 100 mL'lik erlene aktarılır. Erlen içerisindeki çözeltiliye 10 mL 0.0007 N iyot çözeltisi ve 35 mL saf su ilave edilir, karıştırılır. UV-Spektrofotometrede 660 nm'de köre (saf suya) karşı absorbansı okunur. Eğer okunan absorbans değeri 0.76 ± 0.02 'den yüksek ise eklenen su miktarı artırılır; düşük ise su miktarı azaltılır. İstenilen absorbansa ulaşıldığında eklenen su miktarı kaydedilir ve analizde bal numunelerine kullanılacak değer olarak belirlenir.

Analizin yapılması : 50 mL'lik bir behere 10 g bal tartılıp üzerine 5 mL asetat tampon çözeltisi ve 20 mL saf su ilave edilip manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışım, içerisinde 3 mL sodyum klorür çözeltisi bulunan 50 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Beher saf su ile yıkanarak karışım üzerine ilave edilmiş ve saf suyla hacim çizgisine tamamlanmıştır. Hazırlanmış olan bu bal çözeltisinden cam pipetle 50 mL'lik mezüre

10 mL aktarılmıştır. Bu mezür ve stok nişasta çözeltisi, 40°C'ye ayarlı su banyosuna koyulup 15 dakika beklenmiştir. Süre sonunda 5 mL stok nişasta çözeltisi, mezürdeki bal çözeltisine ilave edilip karıştırılmıştır. Bu yeni karışıma *Stok bal çözeltisi* adı verilmiştir. Kronometre çalıştırılmıştır. Stok bal çözeltisi, analiz boyunca su banyosunda tutulmuştur.

100 mL'lik erlen içerisine 1 mL stok bal çözeltisi, 10 mL 0.0007 N iyot çözeltisi ve daha önce nişasta çözeltisi standardizasyonunda belirlenen miktarda saf su koyulup karıştırılmıştır. Karışım, spektrofotometrede 660 nm'de saf suya karşı absorbansı okunmuştur (0. dakika). Bu işleme absorbans değeri 0.235'den daha küçük bir değere ulaşınca kadar 10 dakikada bir okuma yapılarak devam edilmiştir. Okuma süreleri ve absorbans değerleri kaydedilerek absorbans-süre grafiği çizilmiştir. Grafik yardımıyla 0.235 spesifik absorbansa karşılık gelen süreye (dakika) ulaşılmıştır.

Örnekleme süresi (10 dak) Çizelge 3.2'ye göre belirlenmiştir :

Çizelge 3.2. Diastaz sayısı tayininde örnekleme süresi

5 dk sonundaki absorbans (A) değeri eğer	Örnekleme yapılacak zaman aralığı
$A > 0.658$	10 dak veya daha fazla
$0.658 > A > 0.523$	5 – 10 dak
$0.523 > A > 0.456$	2 – 5 dak

Örneklerin diastaz sayısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Bogdanov 2002) :

$$\text{Diastaz Sayısı} = \frac{60 \text{ dak}}{t_x} \times \frac{0.10}{0.01} \times \frac{1.0}{2.0}$$

$$\text{Diastaz Sayısı} = \frac{300}{t_x}$$

t_x = Grafikten okunan, 0.235 spesifik absorbansa karşılık gelen zaman (dakika)

Diastaz sayısı veya Amilaz Enzimi Aktivite birimi, 40°C'de 1 g balda bulunan enzimler tarafından 1 saatte hidrolize edilebilen %1'lik nişasta çözeltisinin mililitresi veya gram balda Gothe (veya Schade) birimi (Bogdanov 2002) şeklinde ifade edilmiştir.

3.2.9. Turunçgil balının aroma profilinin belirlenmesi

Bu çalışma kapsamında turunçgil balı numuneleri aroma bileşenlerinin izolasyonu için SPME tekniği kullanılmıştır. SPME tekniğinin uygulanmasında uçucu bileşenlerin baldan ekstraksiyonu için Polidimetilsiloksan/Divinilbenzen (PDMS/DVB) sabit fazları ile kaplı fiber tipi kullanılmıştır. Örnekler 20 mL'lik PTFE/silikon septalı vidalı kapaklı viallere koyulmuştur. Bal örnekleri en iyi aroma salınımını sağlamak için çeşitli tekniklerle analize hazırlanmıştır. Bal örnekleri hazırlıklarında, Alissandrakis vd (2003)'nin ekstraksiyon metodundan yola çıkılarak sırasıyla sadece bal (B), bal-su (BS), bal-tuz-su (BTS) ve bal-tuz-su-ultrason muamelesi (BTSU) şeklinde 4 farklı teknik uygulanmıştır (Şekil 3.5). Bu amaçla 20 mL'lik headspace (HS) vialleri içerisine;

Bal (B) : 3 g bal,

Bal-su (BS) : 3 g bal tartılıp üzerine 1 mL saf su ve internal (dahili) standart olarak 30 µL Benzophenone çözeltisi (10 µg/mL, metanolde) ilave edilmiştir. Girdap karıştırıcı ile 1200 devir/dak hızla 1 dakika karıştırılmış.

Bal-su-tuz (BTS) : 3 g bal ve 0.5 g sodyum klorür tuzu tartılıp üzerine 1 mL saf su ve internal standart olarak 30 µL Benzophenone çözeltisi (10 µg/mL, metanolde) ilave edilmiştir. Girdap karıştırıcı ile 1200 devir/dak hızla 1 dakika karıştırılmış.

Bal-tuz-su-ultrasonik banyo (BTSU) : 3 g bal ve 0.5 g sodyum klorür tuzu tartılıp üzerine 1 mL saf su ve internal standart olarak 30 µL Benzophenone çözeltisi (10 µg/mL, metanolde) ilave edilmiştir. Girdap karıştırıcı ile 1200 devir/dak hızla 1 dakika karıştırılmış, ardından 5 dakika oda sıcaklığında ultrasonik banyoda tutulmuştur.



Şekil 3.5. HS vialleri içerisindeki analiz edilen bal örnekleri

Bu çalışma kapsamında turuncuğil ballarının aroma profilleri analizi otomatik örnekleme sistemi (Shimadzu AOC 5000) ve GC-MS (Shimadzu QP-2010) ile Alissandrakis vd (2007b)'nin metoduna göre, küçük modifikasyonlarla analiz edilmiştir. Numunelerin aroma bileşenlerinin izolasyonu için SPME tekniği kullanılmıştır. SPME tekniğinin uygulanmasında uçucu bileşenlerin baldan ekstraksiyonu için Polidimetilsiloksan/Divinilbenzen (PDMS/DVB) sabit fazları ile kaplı fiber tipi kullanılmıştır.

Hazırlanan örnekler aşağıdaki koşullarda analiz edilmiştir:

Analiz koşulları:

Ön-inkübasyon süresi	: 30 dak, 60°C 'de
Ekstraksiyon süresi	: 20 dak
Enjeksiyon	: 1:20 oranında (bölerek)
Kolon	: TRB-5 MS (30 m uzunluk x 0.25 mm iç çap x 0.25 µm film kalınlığı)
Taşıyıcı gaz	: He (90 kPa basınç ve 45.7 cm/s doğrusal hızda)
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	:250°C

Kolon sıcaklığı	:40°C'de 4 dak bekleme; 40°C'den 160°C'ye 3°C/dak sıcaklık artışıyla çıkış 1 dak bekleme ve 250°C'ye 15°C/dak sıcaklık artışıyla çıkış.
İyonlaştırma enerjisi	: 70 eV
Tarama aralığı	: 40-400 D, m/z
Tarama hızı	: 769 kütle/s
Çözücü geçme zamanı (Solvent cut time)	: 0.0 dak

Kromatogramların integrasyonları manuel olarak yapılmıştır. Analiz sonrasında kromatogramlarda tespit edilen pikler FFNSC GC-MS Library ver.1.2. kütüphanesinde Alıkonma indeksi (RI) değerlerine göre ve WILEY7, NIST27 ve NIST147 kütle kütüphanelerinde karşılaştırılarak tanımlanmıştır.

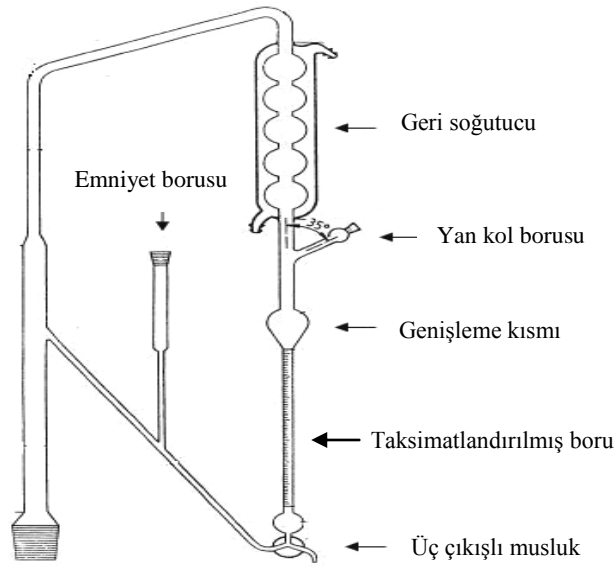
3.2.10. Turunçgil çiçeklerinin aroma profilinin belirlenmesi

Bu çalışmada turunçgil çiçekleri aroma bileşenleri hidrodistilasyon ile uçucu yağın ayrılması ve PDMS/DVB sabit fazlı SPME fiber kullanılması olarak iki farklı şekilde analiz edilmiştir. Elde edilen kromatogramların integrasyonları manuel olarak yapılmıştır. Analiz sonrasında kromatogramlarda tespit edilen pikler FFNSC GC-MS Library ver.1.2. kütüphanesinde Alıkonma indeksi (RI) değerlerine göre ve WILEY7, NIST27 ve NIST147 kütle kütüphanelerinde karşılaştırılarak tanımlanmıştır.

3.2.10.1. Turunçgil çiçeklerinden uçucu yağ eldesi

Aroma profili belirlenecek turunçgil çiçekleri uçucu yağları Bousbia vd (2009)'un kullandıkları metotta bazı farklılıklarla, neoclevenger distilasyon düzeneğinde (Şekil

3.6) buhar distilasyonu yöntemiyle elde edilmiştir. Bu amaçla her defasında 120 g çiçek ve 150 mL saf su distilasyonuna tabi tutularak, uçurulan uçucu yağ, düzeneğin geri soğutucusunda yoğunlaştırılmış ve genişleme kısmında toplanmıştır. İşlem, kesikli ve beslemeli olarak devam ettirilmiş olup, 250°C’de her bir balon için 2.5 saat sürdürülmüştür. İşlem sonrasında düzenek soğumaya terk edilmiş ve toplanan uçucu yağlar kapaklı ependorf tüplerine aktarılarak analiz edilmek üzere -18°C’de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.6. Neoclevenger düzeneği

3.2.10.2. Turunçgil çiçekleri uçucu yağının aroma profilinin belirlenmesi

Turunçgil çiçeklerinden neo-clevenger düzeneği ile elde edilen uçucu yağlar hekzan ile 1:50 oranında seyreltilerek sıvı enjeksiyon ile kolona yüklenmiştir. Kolona yüklenen uçucu yağ örnekleri aşağıdaki koşullarda analiz edilmiştir:

Analiz koşulları:

Enjeksiyon	: 1:25 oranında (bölerek)
Kolon	: TRB-5 MS (30 m uzunluk x 0.25 mm iç çap x 0.25 µm film kalınlığı)
Taşıyıcı gaz	: He (90 kPa basınç ve 45.7 cm/s doğrusal hızda)
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	:250°C
Kolon sıcaklığı	:40°C'de 2 dak bekleme ve 40°C'den 240°C'ye 3°C/dak sıcaklık artışıyla çıkış
İyonlaştırma enerjisi	: 70 eV
Tarama aralığı	: 40-400 D, m/z
Tarama hızı	: 769 kütle/s
Çözücü geçme zamanı (Solvent cut time)	: 4.2 dak

3.2.10.3. Turunçgil çiçeklerinin SPME ile aroma profilinin belirlenmesi

Bu amaçla kullanılacak çiçek örnekleri, Materyal (Bkz. 3.1) başlığı altında belirtildiği koşullarda, 20 mL'lik HS vialleri içerisine cımbızla yerleştirilmiş; vial ağzları sıkıca kapatılmış ve etiketlenmiştir. Bu HS vialleri analiz edilinceye kadar -18°C'de muhafaza edilmiştir. Analiz edilecek örnekler inkübasyona alınmadan 45 dakika önce dondurucudan çıkarılıp oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Hazır hale gelen örnekler PDMS/DVB fiber ile aşağıdaki koşullarda analiz edilmiştir:

Analiz koşulları:

Ön-inkübasyon süresi	: 20 dak, 50°C
Ekstraksiyon süresi	: 20 dak
Enjeksiyon	: 1:10 oranında (bölerek)
Kolon	: TRB-5 MS (30 m uzunluk x 0.25 mm iç çap x 0.25 µm film kalınlığı)
Taşıyıcı gaz	: He (90 kPa basınç ve 45.7 cm/s doğrusal hızda)
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	:250°C
Kolon sıcaklığı	:40°C'de 4 dak bekleme; 40°C'den 100°C'ye, 5°C/dak sıcaklık artışıyla çıkış; 100°C'den 160°C'ye 2°C/dak sıcaklık artışıyla çıkıp 2 dak bekleme ve 160°C'den 250°C'ye 15°C/dak sıcaklık artışıyla çıkış
İyonlaştırma enerjisi	: 70 eV
Tarama aralığı	: 40-400 D, m/z
Tarama hızı	: 769 kütle/s
Çözücü geçme zamanı (Solvent cut time)	: 0.0 dak

3.2.11. İstatistiksel analizler

Araştırmada turunçgil balı örnekleri 2 tekerrürlü ve her biri için 3 paralelli olarak yürütülmüştür. Turunçgil çiçeği örnekleri uçucu yağ için 2 tekerrürlü distilasyon ve 2 paralelli; headspace analizleri için 2 tekerrürlü 3 paralel enjeksiyon yapılarak sonuçlar elde edilmiştir. Verilere tanımlayıcı istatistikler uygulanmıştır. İstatistiksel hesaplamalar

Minitab™ Statistical Software, Release 13,0 (Minitab Inc., 2000) kullanılarak yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Turunçgil Balının Bazı Fizikokimyasal Özellikleri

Turunçgil balının bazı fiziksel ve kimyasal analizlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Turunçgil balının fizikokimyasal analiz sonuçları

	Analiz Adı	Birim	Ort. ± Standard sapma
	Su aktivitesi		0.59 ± 0.02
	Nem miktarı	%	18.30 ± 0.37
	Suda çözünen kuru madde	%	80.29 ± 0.42
	Diastaz sayısı	DN	1.55 ± 0.45
	pH		4.12 ± 0.02
Asitlik	Serbest asitlik	meq.kg ⁻¹	13.80 ± 0.90
	Lakton asitlik	meq.kg ⁻¹	15.74 ± 1.58
	Toplam asitlik	meq.kg ⁻¹	29.14 ± 1.60
Renk	<i>L</i>		22.33 ± 0.19
	<i>a</i>		-0.006 ± 0.07
	<i>b</i>		4.30 ± 0.23
	Elektriksel iletkenlik	mS.cm ⁻¹	0.15 ± 0.01

4.1.1. Nem miktarı

Turunçgil balı örneklerinin nem miktarları, sıcaklık ve kırılma indisinden yararlanılarak yapılan hesaplama sonucunda ortalama %18.30 ± 0.37 bulunmuştur.

White ve Doner (1980), 490 adet monoflora ve poliflora bal üzerinde yaptıkları çalışmada balların nem miktarlarının ortalama %17.2 (%13.4-22.9) olduğunu

bildirmişlerdir. Sancho vd (1991), farklı çeşitlerdeki 115 bal örneğinin nem içeriğini ortalama %16.4 olarak rapor etmişlerdir. Türkiye’de Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri’nde üretilen 45 bal örneğinin nem içeriği ortalama %16 bulunmuştur (Yılmaz ve Küfrevioğlu 2001). Buna ek olarak, Türkiye’de üretilen farklı çeşitlerdeki çiçek ballarında bu değer ortalama %17.35 olduğu bildirilmiştir (Sorkun vd 2002). İspanya’da turunçgil balı örneklerinde %16-18.5 aralığında ortalama 16.79 ± 1.92 nem içerdiği ve bu değer aralığının balın olgunluğunun iyi bir göstergesi olduğu belirtilmiştir (Terrab vd 2003). Persano Oddo vd (1995), turunçgil balının nem içeriğinin ortalama %17.3 olduğunu bildirmişlerdir. Yunanistan turunçgil ballarının nem içeriğinin 16.9 ± 0.66 (Thrasylvoulou ve Manikis 1995), İspanya ballarında 18.2 ± 0.26 (Mateo ve Bosch-Reig 1998), 16.54 ± 1.05 (Serrano vd 2004) ve %18.5’in altında (Rodriguez vd 2010), Brezilya ballarında 16.68 ± 1.30 (Cano vd 2001), Amerika ballarında % 16.6 (Babacan vd 2002) ve Türkiye turunçgil ballarında 17.9 ± 0.06 (Kayacıer ve Karaman 2008) olduğu rapor edilmiştir.

Analiz edilen örneklerde belirlenen nem miktarı, Mateo ve Bosch-Reig (1998)’in çalışmasıyla benzerlik göstermekte; White ve Doner (1980), Terrab vd (2003) ve Rodriguez vd (2010)’nin çalışmalarında verdikleri değer aralığında olduğu görülmektedir. Örneklerin su içeriği, Yunanistan, Brezilya ve Amerika’da üretilen turunçgil ballarına ait değerlerden yüksek çıkmıştır. Kayacıer ve Karaman (2008)’in çalışmasındaki Türkiye’de üretilen balın ortalama değerinden yüksek çıkmış olsa da araştırmada verilen aralıkta olduğu görülmektedir. Ayrıca, Anonim (2005)’te verilen en fazla %20 nem içeriği sınırının altında çıkmıştır.

Balda nem miktarı, balın kristallenmesi veya uygunsuz depolama koşulları gibi nedenlerle artmaktadır. Nem miktarının artması ile balda fermentasyon riski artmakta, raf ömrü azalmaktadır. Ayrıca, kristallenme ile balda su aktivitesi de artmaktadır. Balın içerdiği su miktarı ve su aktivitesi değerlerinin birbiriyle bağlantılı olduğu birçok çalışmada bildirilmiştir. Nem miktarının %18.30 ve su aktivitesinin 0.6’nın altında bulunması, fermentasyon riskinin az olduğu anlamına gelmektedir.

4.1.2. Suda çözünür kuru madde miktarı (°Brix)

Turunçgil balının suda çözünür kuru madde miktarı refraktometrik okuma ile 80.29°Brix bulunmuştur. Hindistan'da marketlerde satılan 11 farklı bal örneğinin briks değerlerinin %76-81.5 arasında değiştiği (Anupama vd 2003); farklı Meksika ballarında ise ortalama %78.8 (Viuda-Martos vd 2010) olduğu rapor edilmiştir. Turunçgil balının briks değerine ait literatürdeki çalışma sayısı azdır. Briks değeri genel bir kalite kriteri olup, diğer bazı özellikler gibi balın olgunlaşma düzeyinin bir ölçüsü sayılabilmektedir. Elde edilen sonuçlar, Anupama vd (2003)'nin değerleri ile uyum göstermekte iken, Meksika'da yapılan diğer çalışma sonuçlarından daha yüksek çıktığı görülmektedir.

4.1.3. Su aktivitesi

Gıdalarda olduğu gibi balda da su aktivitesi, gıdaya özgü bir değer olup kalitenin korunması açısından önemli bir değerdir. Bu çalışmada turunçgil ballarının su aktivitesi 0.59 ± 0.02 bulunmuştur.

Bir gıdanın su aktivitesi, onun mikrobiyolojik, kimyasal ve biyokimyasal yollarla bozularak kalitesini kaybetmesinde önemli rol oynamaktadır. Mikroorganizmaların bir gıdanın bozulmasına sebep olabilmesi için ortamda yararlanabileceği miktarda su bulunması gerekmektedir. Gıdanın içerdiği su miktarı kantitatif olarak onun bileşimini etkileyen bir faktördür. Bu nedenle gıdanın su içeriği, onun mikrobiyolojik yolla bozulması hakkında yeterli bir veri olmamaktadır. Gıdalarda tüketime kadar gerçekleşen çeşitli aşamalarda uğradığı kalite kayıpları en iyi şekilde su aktivitesi ile ifade edilmektedir (Saldamlı 2005). Su aktivitesi, suyun mikroorganizmalar tarafından yararlanabilirliğidir (Cemeroğlu 2004). Genellikle $a_w=0.6$ 'da tüm mikroorganizma faaliyetlerinin sona erdiği kabul edilmektedir (Cemeroğlu 2004, Zamora ve Chirife 2006, Zamora vd 2006, Abramovič vd 2008).

Su aktivitesi, mikroorganizmaların sadece çoğalma ve faaliyetleri üzerine değil; metabolit üretme yetenekleri üzerinde de etkilidir (Cemeroğlu 2004). Mikroorganizmalarda canlılığın sürdürülebilmesi için hücre içi ozmotik basınç önemlidir. Yarı geçirgen bir zardan sadece su moleküllerinin geçmesi olayına ozmoz; su

içerisinde çözünmüş halde bulunan ve zardan geçemeyen partiküllerin zara yaptığı basınca ozmotik basınç denir (Gökalp vd 2002). Canlı hücre, hipotonik ortamlarda su alarak şişer ve parçalanır iken; hipertonic ortamlarda su kaybederek büzülür ve hayatını kaybeder. Bal, aşırı doymuş glukoz çözeltisidir ve bu ortamda bulunacak bir mikroorganizma, yüksek konsantrasyondaki çözelti içerisinde ozmotik basıncı dengeleyemediği için hayatını kaybeder.

Balın fermentasyonu “şekere dayanıklı”; ozmotolerant mayalar tarafından fruktoz ve glukozun, etil alkol ve karbondioksit oluşturarak parçalanmasıyla gerçekleşmektedir (Zamora ve Chirife 2006, Zamora vd 2006). Balda kuru maddeyi oluşturan şekerlerin büyük çoğunluğu monosakkaritler olup, az miktarlarda disakkaritler ve oligosakkaritler de bulunmaktadır. Su aktivitesi esas olarak monosakkaritlerin varlığından etkilenmektedir. Balın fiziksel durumunun (kristallenmiş veya sıvı halde olmasının) su aktivitesini etkilediği belirlenmiştir (Zamora ve Chirife 2006, Abramovič 2008). Yüksek glukoz konsantrasyonundaki bal, oda sıcaklığında depolanması sırasında kristallenmektedir. Kristallenme ile glukoz konsantrasyonu düşmekte ve su aktivitesi değerinin yükselmesiyle birlikte balın içerisinde doğal olarak bulunan mayalar çoğalarak fermentasyona sebep olmaktadır (Zamora ve Chirife 2006). Söz konusu mayalar 0.61-0.62 su aktivitesi değerine kadar gelişmelerini sürdürebilmektedirler. Balın a_w değerinin 0.6 ve altında olmasının, bu mayaları inhibe etmeye yeterli olduğu bildirilmiştir (Zamora vd 2006).

Farklı çeşitlerdeki Meksika ballarının su aktivitesinin ortalama 0.58 olduğu rapor edilmiştir (Viuda-Martos vd 2010). Babacan vd (2002) Amerika'dan temin ettikleri turunçgil balı örneklerinin su aktivitesinin ortalama 0.51 olduğu; Slovenya nektar ballarında ise bu değer 0.479-0.557 arasında olduğu aktarılmıştır (Abramovič vd 2008). İspanya turunçgil ballarının su aktivitesi 0.57 ± 2.85 bulunmuştur (Serrano vd 2004). Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanmış bal örneklerinde su aktivitelerinin 0.36-0.66 arasında değiştiği bildirilmiştir (Şenyuva vd 2009). Aynı çalışmada, elde ettikleri sonuçlar ve yaptıkları araştırma sonucunda Türkiye'de ballarda su aktivitesinin çoğunlukla 0.6'nın altında olduğu aktarılmıştır. Benzer bir çalışma da Kayacier ve Karaman (2008) tarafından yapılmış, Türkiye ballarının su aktivitesinin 0.6 altında olup; turunçgil ballarında 0.51 ± 0.01 olduğunu rapor etmişlerdir. Söz konusu

araştırmalarla kıyaslandığında bu çalışmanın sonucu İspanya turunçgil balları ile benzerlik göstermektedir. Ayrıca, şenyuva vd (2009)'nin Türkiye'deki balların su aktivitesi değerleri tespiti ile uymaktadır.

4.1.4. pH ve asitlik

White ve Doner (1980), 490 adet monoflora ve poliflora bal üzerinde yaptıkları çalışmada balların pH değerlerinin ortalama 3.91 (3.42- 6.10) olduğunu bildirmişlerdir. Aynı çalışmada serbest, lakton ve toplam asitlik değerlerini sırasıyla ortalama 22.03, 7.11 ve 29.12 meq.kg⁻¹ bulmuşlardır. Türkiye'de Doğu ve Güneydoğu ballarında pH'nın ortalama 3.8, serbest asitlik 22.3 meq.kg⁻¹ ve lakton 7.4 meq.kg⁻¹ olduğu bildirilmiştir (Yılmaz ve Küfrevioğlu 2001). Ayrıca, Türkiye'nin değişik yerlerinden toplanmış iek ballarının pH değerinin ortalama 4.16 ve asitliğinin ortalama 29.33 meq.kg⁻¹ olduğu bildirilmiştir (Sorkun vd 2002). İspanya'da turunçgil balların ortalama pH değerlerinin 3.55 ± 0.35; serbest, lakton ve toplam asitlik değerlerinin sırasıyla ortalama 20.78, 9.31ve 30.09 meq.kg⁻¹ olduğu rapor edilmiştir (Terrab vd 2003). İspanya turunçgil balları üzerine yapılan bir başka çalışmada da 14 örneğin ortalama 4.02 ± 0.19 pH, serbest ve lakton asitlik değerlerinin sırasıyla ortalama 17.71 ± 5.85 meq/kg ve 13.99 ± 1.05 meq.kg⁻¹ olduğu aktarılmıştır (Serrano vd 2004).

Turunçgil balları üzerinde yapılan çalışmalarda 3.9 pH ve 17.0 ± 4.1 meq.kg⁻¹ asitlik (Persano Oddo vd 1995), Yunanistan turunçgil ballarında pH 3.4 ± 0.05 (Thrasylvoulou ve Manikis 1995), İspanya ballarında pH 3.89 ± 0.5 (Mateo ve Bosch-Reig 1998), Amerika ballarında pH 3.96 (Babacan vd 2002) olduğu aktarılmıştır. Depolama sıcaklığının koşullarının turunçgil balının pH ve asitlik değerleri üzerindeki etkisini inceleyen Castro-Vazquez vd (2008), pH değerinin 3.8 olup değişmediğini; serbest asitlik ve lakton asitlik değerlerinin taze balda sırasıyla 16.7 ve 8.1 meq.kg⁻¹ iken; 40°C'de 12 ay depolama sonunda bu değerlerin sırasıyla 22.0 ve 13.8 meq.kg⁻¹'a yükseldiğini rapor etmişlerdir. Türkiye'de üretilen balların 3.67-4.57 arası pH değerinde asidik yapısı olduğu ve turunçgil ballarının 3.67 pH ile araştırmadaki diğer bal örneklerinden daha yüksek asitliğe sahip olduğu bildirilmiştir (Kayacier ve Karaman 2008).

Genel olarak gıdanın lezzeti, tüketimi sırasında hissedilen koku, tat ve burun boşluğunda bıraktığı duyuların tümüdür (Bayrak 2006). Tat duyusunun meydana gelebilmesi için, bir maddenin partikülleri ile tat alıcılarının temas etmesi gerekmektedir. Kimyasal yapı ile tat arasında yakın bir ilişki vardır. Örneğin, sakkaritler ve polivalent alkoller az veya çok tatlılık hissi verirler. Tat denince akla gelen bileşikler genellikle uçucu olmayan ve suda çözünür maddelerdir. Genel bir kural olarak tat maddeleri, uçucu aroma maddelerine göre gıdalarda daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Bayrak 2006). Bal, tipik asitli bir ortam olup serbest asitliği pH 3.4'e kadar artmasına rağmen fazla miktarda şeker içermesi ve anorganik katyonların tampon etkileri nedeniyle asidik tat yerine tatlılık ön plandadır (Güler 2005). Bu asitlik temel olarak, nektarın olgunlaşması sırasında enzim aktivitesi ile oluşan glukonik asit içeriğinden kaynaklanmaktadır (Doner 2003, Haroun 2006). Aynı zamanda balın pH değeri, içeriğindeki farklı asitlerin miktarı ve mineral maddeler ile ilgilidir. Mineral tuzları bakımından zengin ballar koyu renkte olmalarının yanı sıra genel olarak yüksek pH değerine ve acı tada sahiptir (Güler 2005, Haroun 2006). Haroun (2006), farklı bal çeşitleri üzerinde yaptığı çalışmada, koyu renkli, acı tatta ve mineral içeriği fazla olan kestane ballarının en yüksek serbest asitlik değerine sahip olduğunu; en düşük serbest asitliğin ise mineral içeriği düşük olan yapay bal çeşitlerinde görüldüğünü rapor etmiştir.

Bu çalışmada elde edilen pH ve asitlik değerleri, adı geçen diğer çalışmalarla kıyaslandığında Sorkun vd (2002)'nin Türkiye'deki ballarda yaptıkları araştırma ile benzerlik göstermektedir. Turunçgil ballarının genel olarak belirtilen pH değerlerinden daha yüksek çıkmış olup, Serrano vd (2004) ile yakın düzeyde olduğu görülmektedir. Aynı çalışmada belirtilen serbest ve lakton asitlik miktarları da benzerlik göstermektedir. Turunçgil balının toplam asitliği, söz konusu çalışmaların çoğunluğu ile örtüşmekte; lakton ve serbest asitlik değerlerinde farklılıklar görülmektedir. Terrab vd (2003)'nin pH ve serbest asitlik değerinden daha düşük; lakton asitliğin daha yüksek fakat toplam asitlik değerinin benzer çıktığı görülmektedir. Toplam asitlik serbest asitlik ve lakton asitlik miktarlarının toplamıdır ve bu iki değer birbirini dengelediği için toplam asitlik miktarlarının benzer çıktığı düşünülmektedir. Bunlara ek olarak, Ulusal ve uluslararası standartlarda (Anonim 2005, CODEX STAN 2001) serbest asitlik için verilen en fazla 50 meq/kg düzeyinin altında çıkmıştır.

Balın pH değeri ve asitlik miktarındaki farklılıkların depolama koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek asit içeriği, muhtemel mikrobiyal üremeye işaretlerdir. Serbest ve lakton asitlik değerleri, yüksek sıcaklık ve uzayan depolama süresi ile artmaktadır. Ayrıca, balın nektar kaynağının literatürdekilerden farklı coğrafyada olmasının da balda yöreye özgü bir değer olabileceği unutulmamalıdır. Benzer şekilde renk değerlerinde daha mat bir görünüme sahip olması da depolama sonucunda balın renginin matlaşmasından kaynaklanabileceği gibi, Antalya bölgesindeki turunçgil ballarının karakteristik özelliği olabileceği düşünülmektedir.

4.1.5. Elektriksel iletkenlik

Turunçgil balının elektriksel iletkenliğinin $0.15 \pm 0.01 \text{ mS.cm}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Farklı çeşitlerdeki 115 bal örneğinin elektriksel iletkenliğinin ortalama 0.67 mS/cm (Sancho vd 1991), çeşitli Meksika ballarında ortalama 0.25 mS.cm^{-1} (Viuda-Martos vd 2010) ve 11 farklı Cezayir balında $0.21\text{-}1.61 \text{ mS.cm}^{-1}$ arasında (Ouchemoukh vd 2007) olduğu bildirilmiştir. Türkiye’de üretilen farklı çiçek ballarının ortalama elektriksel iletkenliğinin 0.48 mS.cm^{-1} olduğu bildirilmiştir (Sorkun vd 2002). İtalya’da üretilen turunçgil ballarının elektriksel iletkenliğinin 0.17 mS.cm^{-1} (Persano Oddo vd 1995), Yunanistan turunçgil ballarında $0.19 \pm 0.38 \text{ mS.cm}^{-1}$ (Thrasivoulou ve Manikis 1995), İspanya ballarında 0.17 mS.cm^{-1} (Mateo ve Bosch-Reig 1998) olduğu bildirilmiştir. Depolama koşullarının turunçgil balı üzerindeki etkisi hakkında yapılan bir araştırmada $10, 20$ ve 40°C sıcaklıklarında 12 ay depolanan örneklerde elektriksel iletkenliğin 2.13 mS.cm^{-1} ’den, yükselen sıcaklıkla birlikte 1.47 mS.cm^{-1} ’ye azaldığı tespit edilmiştir (Castro-Vazquez vd 2008).

Elde edilen elektriksel iletkenlik değeri, Persano-Oddo vd (1995), Thrasivoulou ve Manikis (1995) ve Mateo ve Bosch-Reig (1998) ile benzerlik göstermektedir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Anonim 2005)’nde elektriksel iletkenlik değerinin 0.8 mS.cm^{-1} ’yi geçmemesi gerektiği bildirilmiştir. Çalışma sonucu, tebliğdeki sınırın üzerinde çıkmıştır. Balda elektriksel iletkenlik analizleri, balın nektar veya salgı balı olması hakkında ve arıların şeker şurubu ile beslenip beslenmediği hakkında yaklaşık bir bilgi edinilmesini sağlamaktadır (Sancho vd 1991). Elektriksel iletkenlik içerdiği mineral

tuzları, organik asitler ve protein miktarı ile bağlantılıdır. İletkenlik değerinin yüksek çıkması, mineral içeriğinin nispeten daha yüksek olmasından veya yüksek asitlikten kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elektriksel iletkenlik, balın mineral ve organik asit içeriğinden olduğu gibi depolama süresi ve koşullarından da etkilenmektedir. Depolanmış ballarda iletkenlik değeri, taze durumlarına göre artış göstermektedir. Ayrıca, iletkenlik ölçümü kül, proteinler ve bazı kompleks şekerlere dayanmaktadır ve söz konusu maddelerin içeriği arttıkça, iletkenlik de artmaktadır. Bu çalışmadaki turunçgil balının iletkenlik değeri her ne kadar yasal sınırın üzerinde çıkmış olsa da literatür sonuçlarıyla uyum göstermektedir.

4.1.6. Renk

Ballarda renk analizleri çoğunlukla Pfund skalasına göre yapılmaktadır. Literatürde sadece birkaç çalışmada CIE Lab ($L^*a^*b^*$) ile nektar ve salgı ballarında renk analizi yapıldığına rastlanmıştır. Renk değerlendirmesinde L , parlaklık-bulanıklık; a , pozitif değerlerde kırmızılık (\pm kırmızı-yeşil) ve b , pozitif değerlerde sarılık (\pm sarı-mavi) miktarını temsil etmektedir. Bu çalışmada turunçgil balının renk değerleri $L^* = 22.33$, $a^* = -0.0006$ ve $b^* = 4.30$ olduğu tespit edilmiştir.

Farklı turunçgillerden üretilmiş balların karşılaştırılması üzerinde çalışan Kadar vd (2010), toplam 50 adet limon (*Citrus limon*) ve portakal (*Citrus spp.*) ballarını kıyaslamışlardır. Limon ve portakal ballarının ortalama renk değerlerinin sırasıyla L^* 47.23 ve 49.01; a^* 7.15 ve 5.35; b^* 27.78 ve 27.25 olduğunu bildirmişlerdir. Balların gruplandırılmasında b^* değerinin ayırt ediciliği görülmezken; limon balının portakal balından daha kırmızı (daha yüksek a^* değeri) ve daha mat (daha düşük L^* değeri) olduğu sonucuna varılmıştır. Rodriguez vd (2010), İspanya'da üretilen turunçgil balları üzerinde yaptıkları renk analizinde L^* değerini 89.72 – 95.18; a^* değerini -1.28 – 1.05; b^* değerini 16.99 – 21.79 arasında tespit etmişlerdir. Hindistan'da market balları üzerinde yapılan renk analizinde L , a , b değerleri ölçülmüş; bu değerlerden örnekleri gruplandırmada a değerinin daha belirleyici olduğu sonucuna varılmıştır (Anupama vd 2003). Meksika'da bazı bal örnekleri üzerinde yapılan renk analizlerinde L^* değeri

23.87- 37.38; a^* değeri 0.45-3.32; b^* değeri 2.2-11.09 aralığında değiştiği belirlenmiştir (Viuda-Martos vd 2010).

Viuda-Martos vd (2010), balların L^* değerine göre; berrak ballar $L^*>50$ ve mat ballar $L^*<50$ şeklinde iki sınıfa ayrılabilirdiğini aktarmışlardır. Bu sınıflandırmaya göre kendi araştırmalarında analiz ettikleri bal örneklerinin mat sınıfına girdiğini bildirmişlerdir. Bu projede balların L^* değeri ortalama 22.33 ± 0.19 bulunmuş; Viuda-Martos vd (2010)'nin sonucu ile benzerlik göstermekte ve söz konusu sınıflandırmaya göre mat ballar sınıfında olduğu görülmektedir.

Balın rengi, marketlerde satış, fiyat belirlenmesi ve tüketici tarafından kabul görmesinde belirleyici bir özelliktir. Bal rengi, balın potansiyel alkalite ve kül içeriğine ve karotenoidler, flavonoidler gibi aktif antioksidan içeriğine dayanmaktadır. Bal, depolama ve taşıma süresinin uzaması, uygunsuz koşullarda depolama gibi nedenlerle renginde koyulaşma olması ve buna paralel olarak organoleptik özelliklerinde değişim olmakta; kalitesi düşmektedir.

4.1.7. Diastaz sayısı

Balda enzimlerin varlığı uzun yıllardan beri bilinmektedir. En iyi bilinen bal enzimlerinden biri diastaz (veya amilaz)'dır. Bazı balların düşük enzim içeriği hakkında arıların nektar akımının çok olduğu dönemde nektarı daha az işlemesi veya salgılamadaki mevsimsel aktivite gibi çeşitli açıklamalar bulunmaktadır (Persano Oddo vd 1990). Bunun yanı sıra diastaz enzim içeriği balın yaşı ve maruz kaldığı sıcaklıkla da ilişkilidir.

Bazı bal çeşitlerinin diastaz enzim miktarı hakkında literatürde sayısız sonuç bulunabilirken, bazı çeşitler için daha seyrek bulunmaktadır ve bulunan her sonuç, her bal çeşidini temsil edememektedir. Persano Oddo vd (1990), balların diastaz sayıları (DN) hakkında en genel verinin White vd'nin 500 Amerikan balı üzerinde yaptıkları çalışmada edinildiğini ve bu çalışma sonucuna göre balların 2.1-61.2 şeklinde çok geniş bir aralıkta, ortalama 18.3 DN olduğunu aktarmışlardır. White ve Doner (1980), 270 adet çiçek balında yaptıkları araştırmada diastaz sayısını ortalama 20.8 DN olarak

bildirmişlerdir. Sorkun vd (2002), Türkiye’de farklı yerlerden toplanmış nektar ballarında ise 22.68 DN olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada analiz edilen bal çeşitleri çok farklı olduğu için ortalama değer yüksek çıkmıştır. Benzer bir çalışma da Persano Oddo vd (1999) tarafından 54 tanesi turunçgil balı olmak üzere toplam 500 bal örneğinde yapılmış ve turunçgil ballarında 9.3 ± 2.7 DN olduğu belirtilmiştir. Turunçgil balları için düşük diastaz sayısı olduğu birçok çalışmada rapor edilmiştir (White ve Doner 1980, Parsano Oddo vd 1990, 1995, 1999, Babacan vd 2002).

Persano Oddo vd (1995)’nin, İtalya’da üretilen balların bazı fizikokimyasal özellikleri üzerinde yaptıkları bir araştırmada turunçgil balı örneklerinde diastaz aktivitesinin ortalama 9.3 DN olduğunu tespit etmişlerdir. Diastaz aktivite değerlerinin Yunanistan turunçgil ballarında 11.7 ± 3.78 DN (Thrasylvoulou ve Manikis 1995) ve Amerika ballarında 4.25 DN (Babacan vd 2002) olduğu çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir. Balda ısı uygulamasının diastaz enzimi üzerine etkisini inceleyen Babacan vd (2002), 63°C ve 85°C sıcaklıklarını test etmiş; balın başlangıçtaki diastaz içeriğine ve uygulama süresine bağlı olarak enzim aktivitesinde 2 ila 5 birim azalma olduğunu bildirmişlerdir. Aynı araştırmada, pH’nın diastaz üzerinde etkili olduğu ve sıcaklıkla beraber diastaz aktivitesinde kombine şekilde etki ettiklerine değinilmiştir.

Bu çalışmada turunçgil balının diastaz enzim aktivitesi 1.55 ± 0.45 DN bulunmuştur. Bal Tebliği’nde turunçgil balları için diastaz sayısının en az 3 olması gerektiği belirtilmiştir (Anonim 2005). Çalışma sonucu, bu değerden düşük; kabul edilebilir sınırın dışındadır ve literatürde belirtilen değerlerin altındadır. Turunçgil balının enzim aktivitesinin düşük olduğu belirtilmiş olsa da enzim aktivitesindeki düşüklük, balın depolama koşulları, uzun süre depolanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Öyle ki, Babacan vd (2002), depolama koşullarına bağlı olarak enzim aktivitesinde 2 ila 5 birim azalma olduğunu bildirmişlerdir.

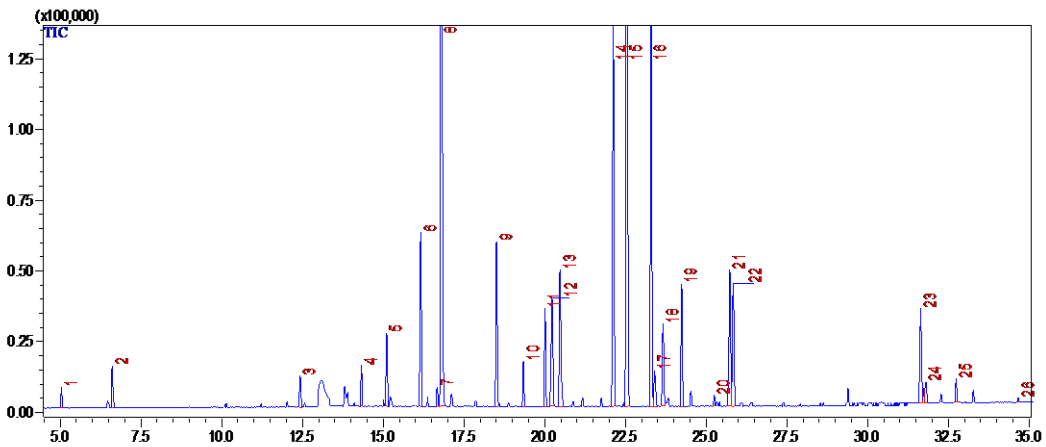
Diastaz sayısının çalışmada kullanılan bal çeşidi nedeniyle düşük çıkması beklenen bir sonuçtur. Fakat beklenen değerden aşağıda bir sonuç alınmasının, balın uzun süre depolanması ve hasattan sonra maruz kaldığı yüksek sıcaklıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Balın toplandığı Antalya bölgesi, yaz mevsimindeki aşırı sıcakları ile bilinen bir yerdir. Balın hasattan önce olgunlaşma sırasında kovan içi sıcaklığın artışı,

depolama sıcaklığında yükselme veya analizler öncesinde kristallerin çözündürülmesi için uygulanan ısıtma işleminin diastaz sayısını etkilediği düşünülmektedir.

4.2. Turunçgil Balının Aroma Profili

Turunçgil balına uygulanan farklı ekstraksiyon metotlarıyla belirlenen aroma maddeleri değişkenlik göstermiştir. Ekstraksiyon metotlarına göre kodlanan ballarda, B kodlu örneklerde 26; BS örneklerinde 42; BTS örneklerinde 45 ve BTSU örneklerinde 47 adet aroma bileşeni tespit edilmiştir. Bunlardan bir kısmı tanımlanamamıştır. Tüm uygulamalardan alınan aroma profillerinde 23 aroma bileşeni ortak olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, tuz ilavesi ve ultrason muamelesinin aroma bileşenlerinin alan yüzdesini değiştirmedeği; fakat alınan pik yüksekliklerini; dolayısıyla hassasiyeti artırdığı gözlenmiştir.

Turunçgil balının sofralık tüketimi göz önüne alındığında, hiçbir işlem uygulanmadan analiz edilen bal örneklerinin aroma sonuçları öncelik kazanmıştır. Bal (B) numunelerinin aroma bileşimi SPME örnekleme yönteminde PDMS/DVB sabit fazlarıyla kaplı fiber kullanılarak GC-MS ile analiz edilmiştir. Elde edilen kromatogram Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Kromatogram üzerinde belirlenen 26 bileşik ve bunların % alan dağılımları Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Bal (B) örneğinin GC-MS analizinden elde edilen kromatogram

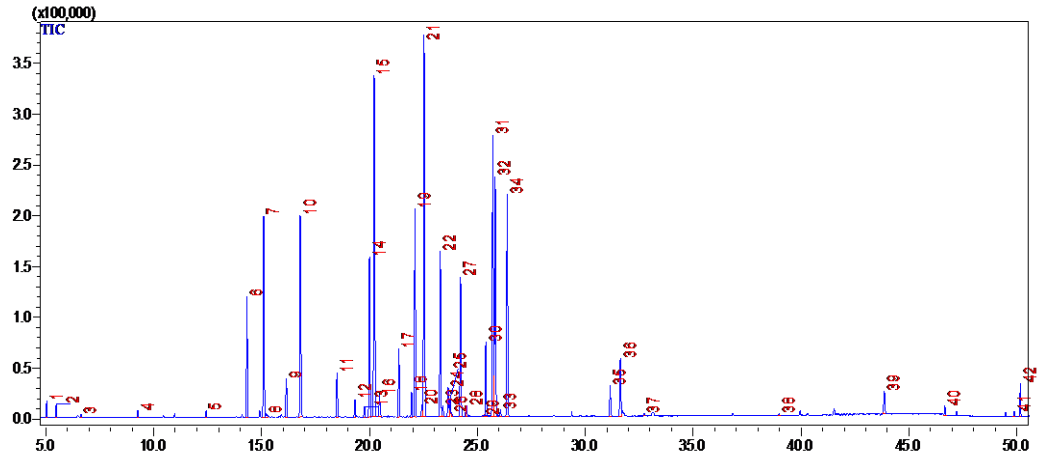
Çizelge 4.2. Bal (B) örneğinde tespit edilen aroma bileşikleri

No	RI*	Bileşik adı	Alıkonma süresi (dk)	Alan (%)
1	789	<i>Tanımlanamadı</i>	5.033	0.29 ± 0.05
2	826	2-Furankarboksaldehit (Furfural)	6.600	0.86 ± 0.07
3	953	Benzaldehit (Fenilmethanal)	12.425	0.53 ± 0.10
4	990	6-metil-5-hepten-2-on	14.325	0.78 ± 0.04
5	1005	Oktanal	15.108	1.49 ± 0.08
6	1025	Limonene	16.158	3.13 ± 0.52
7	1034	6-metil-5-nonen-4-on	16.667	0.34 ± 0.02
8	1037	Benzenasetaldehit (Fenilasetaldehit)	16.800	18.15 ± 2.80
9	1069	Linalool oksit <trans->	18.508	4.56 ± 0.71
10	1085	Linalool oksit <cis->	19.342	0.98 ± 0.15
11	1098	Linalool	20.008	2.01 ± 0.08
12	1102	Nonanal	20.225	2.82 ± 0.51
13	1107	Benzen ethanol (Feniletıl alkol)	20.475	4.86 ± 1.10
14	1139	Leylak aldehit izomeri	22.117	9.91 ± 0.52
15	1147	Leylak aldehit izomeri	22.533	22.30 ± 1.04
16	1162	Leylak aldehit izomeri	23.292	10.41 ± 0.51
17	1164	<i>Tanımlanamadı</i>	23.400	1.00 ± 0.20
18	1169	1-p-menthen-9-al izomeri	23.658	2.15 ± 0.06
19	1180	Dill Ether / Anethofuran	24.242	3.00 ± 0.08
20	1200	Dodekan	25.242	0.17 ± 0.05
21	1210	1-p-menthen-9-al izomeri	25.725	3.64 ± 0.19
22	1212	1-p-menthen-9-al izomeri	25.833	3.25 ± 0.23
23	1334	Metil anthranilat	31.642	2.23 ± 0.42
24	1337	<i>Tanımlanamadı</i>	31.800	0.54 ± 0.06
25	1358	<i>Tanımlanamadı</i>	32.733	0.54 ± 0.08
26	1400	Tetradekan	34.667	0.08 ± 0.06
		<i>Leylak aldehit izomerleri</i>		42.61 ± 2.06
		<i>1-p-menthen-9-al izomerleri</i>		9.04 ± 0.37

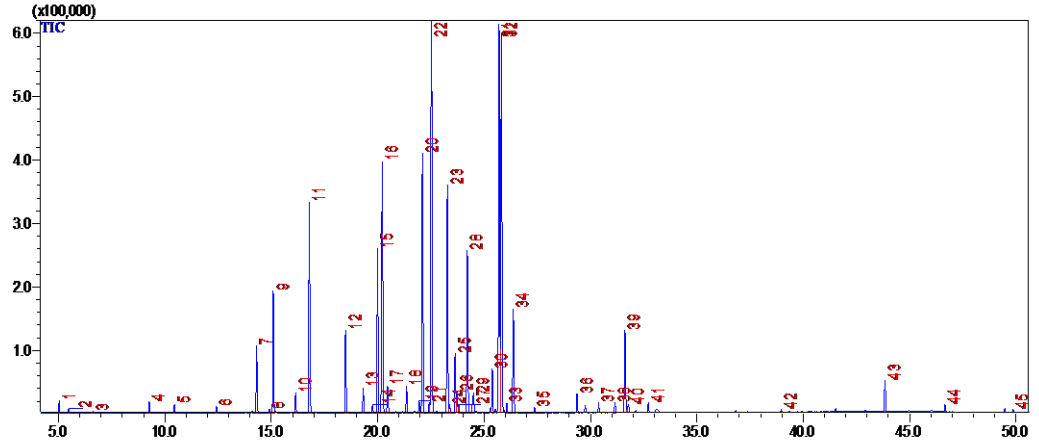
* RI : Retention Index (Alıkonma indeksi)

Elde edilen sonuçlara göre turunçgil balının başlıca aroma bileşenlerinin; leylak aldehit izomerleri (%42.61), benzenasetaldehit (%18.15), 1-p-menthen-9-al izomerleri (%9.04) , benzen ethanol (% 4.86), trans-linalool oksit (%4.56), limonen (%3.13), dill ether/anethofuran (%3.00), nonanal (%2.82), metil anthranilat (%2.23) ve linalool (%2.01)'dan oluştuğu görülmüştür.

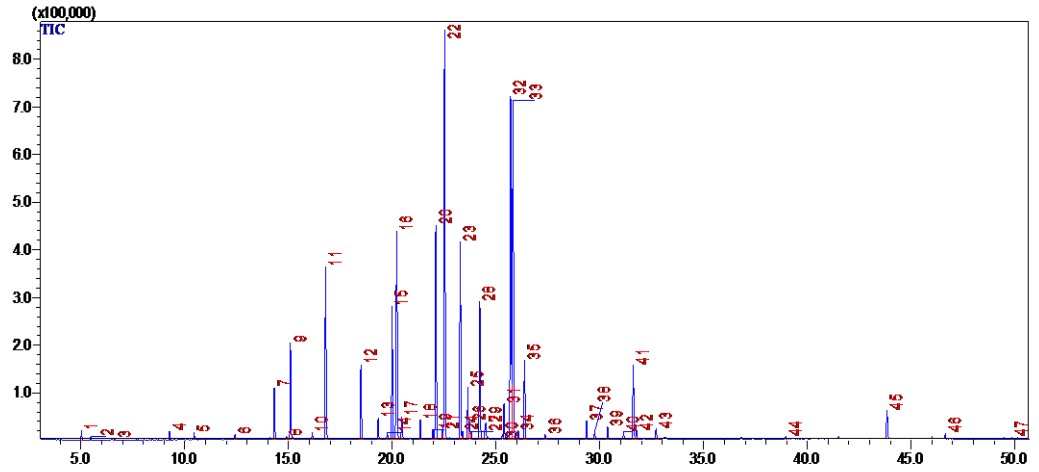
Turunçgil balına uygulanan ekstraksiyon işlemleri ile elde edilen BS, BTS ve BTSU kodlu örneklere ait kromotogramlar sırasıyla Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'de gösterilmiştir. Çalışmada analiz edilen tüm bal örneklerinden alınan bileşikler ve % alan dağılımları Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Bal (BS) örneğinin GC-MS analizinden elde edilen kromatogram



Şekil 4.3. Bal (BTS) örneğinin GC-MS analizinden elde edilen kromatogram



Şekil 4.4. Bal (BTSU) örneğinin GC-MS analizinden elde edilen kromatogram

Çizelge 4.3. Tüm bal örneklerinde tespit edilen aroma bileşikleri

No	RI*	Bileşik adı	Alan (%)			
			B	BS	BTS	BTSU
1	789	<i>Tanımlanamadı</i>	0.29 ± 0.05	0.35 ± 0.04	0.25 ± 0.03	0.24 ± 0.02
2	800	Oktan	-	0.30 ± 0.04	0.07 ± 0.02	0.07 ± 0.01
3	827	Furfural	0.86 ± 0.07	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.06 ± 0.01
4	889	<i>Tanımlanamadı</i>	-	0.11 ± 0.02	0.20 ± 0.01	0.21 ± 0.02
5	914	<i>Tanımlanamadı</i>	-	-	0.16 ± 0.02	0.16 ± 0.02
6	952	Benzaldehit	0.53 ± 0.10	0.19 ± 0.02	0.15 ± 0.02	0.15 ± 0.01
7	989	6-metil-5-hepten-2-on	0.78 ± 0.04	3.38 ± 0.22	1.68 ± 0.31	1.53 ± 0.15
8	1001	<i>Tanımlanamadı</i>	-	-	0.06 ± 0.03	0.07 ± 0.03
9	1005	Oktanal	1.49 ± 0.08	6.01 ± 0.23	3.17 ± 0.43	2.91 ± 0.21
10	1007	<i>Tanımlanamadı</i>	-	0.15 ± 0.02	-	-
11	1024	Limonene	3.13 ± 0.52	1.09 ± 0.14	0.48 ± 0.07	0.18 ± 0.03
12	1034	6-metil-5-nonen-4-on	0.34 ± 0.02	-	-	-
13	1036	Benzenasetaldehit	18.15 ± 2.80	5.47 ± 0.76	5.42 ± 0.71	5.30 ± 0.62
14	1069	Linalool oksit <trans->	4.56 ± 0.71	1.54 ± 0.22	2.75 ± 0.40	2.91 ± 0.42
15	1085	Linalool oksit <cis->	0.98 ± 0.15	0.51 ± 0.06	0.75 ± 0.09	0.80 ± 0.10
16	1093	<i>Tanımlanamadı</i>	-	0.26 ± 0.01	0.20 ± 0.02	0.20 ± 0.02
17	1097	Linalool	2.01 ± 0.08	4.57 ± 0.33	4.29 ± 0.44	4.15 ± 0.36
18	1101	Nonanal	2.82 ± 0.51	9.32 ± 2.31	7.07 ± 1.57	6.74 ± 1.34
19	1107	Benzen ethanol	4.86 ± 1.10	0.97 ± 0.26	1.11 ± 0.31	1.13 ± 0.32
20	1124	Metil oktanoat	-	1.96 ± 0.48	0.73 ± 0.42	0.67 ± 0.40
21	1136	1,3,8-p-menthatrien	-	0.62 ± 0.09	0.29 ± 0.04	0.26 ± 0.02
22	1139	Leylak aldehit izomer	9.91 ± 0.52	6.64 ± 0.29	7.58 ± 0.16	7.55 ± 0.18
23	1145	Dihydrolinalool / Limonen oksit	-	0.34 ± 0.02	0.29 ± 0.02	0.28 ± 0.01
24	1147	Leylak aldehit izomer	22.30 ± 1.04	13.08 ± 0.68	14.93 ± 0.41	14.82 ± 0.40
25	1162	Leylak aldehit izomer	10.41 ± 0.51	5.44 ± 0.27	6.79 ± 0.16	6.83 ± 0.17
26	1164	<i>Tanımlanamadı</i>	1.00 ± 0.20	0.44 ± 0.07	0.25 ± 0.07	0.26 ± 0.03
27	1169	1-p-menthen-9-al izomer	2.15 ± 0.06	0.94 ± 0.04	1.67 ± 0.08	1.79 ± 0.11
28	1170	1-Nonanol	-	0.82 ± 0.40	0.60 ± 0.26	0.58 ± 0.29
29	1172	<i>Tanımlanamadı</i>	-	0.10 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.22 ± 0.03
30	1180	Dill ether / Anethofuran	3.00 ± 0.08	4.35 ± 0.05	4.67 ± 0.05	4.67 ± 0.07
31	1186	α-Terpineol	-	0.25 ± 0.07	0.74 ± 0.05	0.78 ± 0.05
32	1200	Dodekan	0.17 ± 0.05	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01
33	1203	Dekanal	-	1.83 ± 0.43	0.98 ± 0.30	0.93 ± 0.25
34	1210	1-p-menthen-9-al izomer	3.64 ± 0.19	9.12 ± 0.16	12.17 ± 0.52	12.52 ± 0.20
35	1212	1-p-menthen-9-al izomer	3.25 ± 0.23	7.98 ± 0.13	11.60 ± 0.46	12.11 ± 0.14
36	1217	<i>Tanımlanamadı</i>	-	0.19 ± 0.01	0.21 ± 0.07	0.24 ± 0.09
37	1224	Metil nonanoat	-	7.11 ± 1.64	3.20 ± 1.33	2.95 ± 1.24
38	1244	<i>Tanımlanamadı</i>	-	-	0.14 ± 0.01	0.16 ± 0.03
39	1286	p-mentha-1(7),8(10)-dien-9-ol	-	-	0.48 ± 0.03	0.54 ± 0.06
40	1293	<i>Tanımlanamadı</i>	-	-	-	0.26 ± 0.04

41	1307	<i>Tanımlanamadı</i>	-	-	0.21 ± 0.05	0.27 ± 0.09
42	1324	Metil dekanoat	-	1.01 ± 0.30	0.31 ± 0.16	0.32 ± 0.10
43	1334	Metil anthranilat	2.23 ± 0.42	1.83 ± 0.19	2.31 ± 0.19	2.36 ± 0.19
44	1337	<i>Tanımlanamadı</i>	0.54 ± 0.06	-	0.22 ± 0.05	0.32 ± 0.03
45	1358	<i>Tanımlanamadı</i>	0.54 ± 0.08	0.08 ± 0.04	0.32 ± 0.13	0.36 ± 0.07
46	1400	Tetradekan	0.08 ± 0.06	-	-	-
47	1500	Pentadekan	-	0.08 ± 0.04	0.06 ± 0.01	0.05 ± 0.01
48	1621	Benzophenone (IS**)	-	0.86 ± 0.16	1.01 ± 0.13	1.02 ± 0.14
49	1700	Heptadekan	-	0.25 ± 0.08	0.17 ± 0.03	0.15 ± 0.03
50	1900	Nonadekan	-	0.07 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.00
51	1927	Metil undekanoat	-	0.46 ± 0.11	-	-
		<i>Leylak aldehit izomerleri</i>	42.61 ± 2.06	25.17 ± 1.23	29.29 ± 0.72	29.20 ± 0.72
		<i>1-p-menthen-9-al izomerleri</i>	9.04 ± 0.37	18.04 ± 0.27	25.43 ± 1.01	26.41 ± 0.37
		<i>Tanımlanamayan bileşikler</i>	2.38	1.68	2.43	2.95

* RI : Retention Index (Alıkonma indeksi)

**IS : Internal Standart

Elde edilen sonuçlara göre tüm örneklerde belirlenen aroma maddeleri arasında leylak aldehit izomerleri ve 1-p-menthen-9-al izomerleri en baskın bileşiklerdir. Alissandrakis vd (2007a) Yunanistan turunçgil balları üzerinde SPME/GC-MS ile yaptıkları aroma analizleri sonucunda 61 bileşik tespit etmişler ve bunlar arasında leylak aldehitlerin en baskın bileşen grubu olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, aynı çalışmada 4 tane 1-p-menthen-9-al izomeri tespit edilmiş; bu bileşiklerin de botanik tanımlamada yardımcı olduğu belirtilmiştir. Alissandrakis vd (2007a)'ndan farklı olarak bu çalışmada 3 tane 1-p-menthen-9-al izomeri tespit edilmiştir. Çalışmaların sonuçları kıyaslandığında, 31 adet bileşiğin (Çizelge 4.3'de belirtilen 2, 3, 6, 7, 9, 11, 13-15, 17-22, 24, 25, 27, 28, 30-35, 37, 42, 43, 46, 47, 49 no'lu bileşikler) her ikisinde de tespit edildiği görülmektedir.

İspanya turunçgil balları aroma bileşenleri üzerine yapılan bir çalışmada, eş zamanlı distilasyon-ekstraksiyon (SDE) tekniği uygulanmış örneklerin GC-MS analizi sonucunda yüksek konsantrasyonlarda görülen linalool, cis- ve trans-linalool oksit, α -terpineol, leylak aldehit izomerleri gibi terpen derivatlarının oluşturduğu bileşiklerin, bu floral kaynağa özgü olduğu rapor edilmiştir (Castro-Vázquez vd 2007). Söz konusu raporda verilen 66 uçucu bileşenden 15 tanesi (Çizelge 4.3'de verilen 3, 6, 13-15, 17, 18, 22, 24, 25, 31, 39, 43 no'lu bileşikler) bu çalışmada da belirlenmiştir.

Leylak aldehitler (22, 24, 25) birçok çalışmada turunçgil balının karakteristik bileşeni olarak bildirilmiştir (Alissandrakis vd 2003, 2007a, de la Fuente vd 2005, Castro-Vázquez vd 2009). Bununla birlikte, bazı çalışmalarda leylak aldehitlerin turunçgil balının yanı sıra kekik (Piasenzotto vd 2003), biberiye, lavanta ve karışık çiçek ballarında da (Soria vd 2003) bulunduğu rapor edilmiştir.

Metil anthranilat (43) turunçgil balının karakteristik bir aroma bileşenidir ve bu çeşit balın floral belirteci olarak uzun zamandır bilinmektedir. Bertelli vd (2008) turunçgil ballarındaki metil anthranilat içeriği hakkında yaptıkları araştırmada, bu bileşiğin turunçgil balı için karakteristik olduğunu ilk defa SerraBonvehi'nin 1988 yılında İspanya'da üretilen ballar üzerinde yaptığı çalışma ile tespit ettiğini bildirmişlerdir. Bertelli vd (2008), İtalya'da üretilen ve marketlerde turunçgil balı adıyla satılan 11 bal örneği üzerinde, metil anthranilat içeriği tespitinde metot validasyonu çalışmışlardır. SPME tekniği ile yapılan analizlerde İtalya orijinli turunçgil ballarında metil antranilat içeriğinin 0.63-3.26 µg/g aralığında değiştiğini bildirmişlerdir. Bu araştırmanın devamı sayılan Papotti vd (2009) 'nın metil anthranilat üzerine 75 bal örneğinde (11 limon, 44 portakal ve 20 karışık turunçgil) yaptıkları çalışmada metil anthranilat konsantrasyonlarının 0.46 – 2.52 µg.g⁻¹ arasında ortalama 1.19 µg.g⁻¹ olduğunu bildirmişlerdir. Analiz edilen 75 bal örneği içerisinde en yüksek metil anthranilat konsantrasyonu portakal ballarında gözlenirken, bunu karışık turunçgil ve limon ballarının takip ettiğini rapor etmişlerdir. Piasenzotto vd (2003), balın kalite kontrolünün SPME tekniği ile yapılması üzerinde yaptıkları araştırmada turunçgil balının metil anthranilat içeriğinin oldukça iz miktarda (0.01-0.04 mg.kg⁻¹) olduğunu belirtmişlerdir. Soria vd (2003)'nin farklı monoflora ballarında çeşitli fiber tipleri kullanarak SPME/GC-MS ile yaptıkları aroma bileşenleri araştırmasında, metil anthranilat'ın yüksek konsantrasyonlarda portakal çiçeği ve karışık çiçek ballarında gözlendiğini; poliakrilat (PA) fiber tipi kullanıldığında iz miktarda biberiye balında da tespit edilebildiğini bildirmişlerdir.

Leylak aldehitler (Perez vd 2002, Soria vd 2003, de la Fuente vd 2005, Castro-Vázquez vd 2009) ve metil anthranilat (Soria vd 2003, de la Fuente vd 2005, Castro-Vázquez vd 2009) bileşikleri İspanya'da üretilen turunçgil ballarında karakteristik aroma maddeleri olarak bildirilmiştir. Piasenzotto vd (2003), İtalya'da üretilen turunçgil

ballarında polidimetilsiloksan (PDMS), poliakrilat (PA) ve karboksen (CAR) sabit fazları kaplı farklı tiplerde SPME fiberleri kullanarak uçucu bileşen analizi yapmış; belirtilen diğer çalışmalardan farklı olarak, leylak aldehit ve metil antranilat bileşiklerini iz miktarlarda tespit etmiştir.

Tespit edilen bir başka baskın bileşik grubu 1-p-menthen-9-al izomerleri'nin (27, 34, 35) daha önce kuşkonmaz ballarında (Wilkins vd 1993) ve turunçgil ballarında (Perez vd 2002, Alissandrakis vd 2003, Castro-Vázquez vd 2009, Soria vd 2009) karakteristik bileşen oldukları bildirilmiştir. Ayrıca bu bileşikler, Shimoda vd (1996)'nin yaptığı bir çalışmada *Rhus succedanea* botanik orijinli ballarda ve farklı çeşitlerdeki Sicilya ballarında (Verzera vd 2001) bulunduğu rapor edilmiştir.

Tanımlanan bileşiklerden 1,3,8-p-menthatriene (21), İspanya (Perez vd 2002) ve Yunanistan (Alissandrakis vd 2007a) turunçgil ballarında ve Polonya'da üretilen çok çeşitli ballarda (Plutowska vd 2010) bulunduğu rapor edilmiştir.

Turunçgil ballarının yüksek oranda içerdiği linalool ve linalool derivatları ile karakterize edildiği birçok çalışmada bildirilmiştir (Alissandrakis vd 2003, 2005b, de la Fuente vd 2005, Soria vd 2003, 2009, Castro-Vázquez vd 2007, 2009).

İspanya'da üretilen monoflora balların, aroma bileşenleri ve duyuşal niteliklerine bakılarak ayırt edilmesi üzerine yapılan bir araştırmada turunçgil ballarının leylak aldehit izomerleri, p-mentha-1(7),8(10)-dien-9-ol (39), trans-linalool oksit (14) ve metil anthranilat ile karakterize edilebildiği rapor edilmiştir (Castro-Vázquez vd 2009). Bu bileşiklerin yanı sıra 1-p-menthen-9-ol izomerleri, leylak alkol izomerleri, sinensal izomerleri, limonil alkol ve nerolidol bileşiklerinin de ayırım yapmaya yardımcı olduğu bildirilmiş; fakat bu çalışmada analiz edilen turunçgil ballarında söz konusu bileşiklere rastlanmamıştır.

Bir önceki değinilen çalışmaya benzer şekilde, İspanya'da üretilen farklı çeşitlerdeki balların aroma profilleri ve farklılıkları araştırılmıştır (Soria vd 2009). Turunçgil balının da aralarında bulunduğu monoflora ve poliflora toplam 17 çeşit balın SPME/GC-MS analizi sonucunda, turunçgil balının en karakteristik bileşiğinin metil anthranilat olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, yüksek konsantrasyonlarda leylak aldehitler, leylak alkoller, cis-linalool oksit, benzaldehit, benzenasetaldehit, 1-p-menthen-9-al, 1-p-menthen-9-ol,

hotrienol ve p-menth-1(7),8(10)-dien-9-ol bileşiklerinin de turunçgil balı karakteristiklerinden oldukları rapor edilmiştir. Aynı çalışmada farklı fiber tiplerinin ayırt ediciliği de test edilmiş ve fiber tipindeki değişimin tespit edilen bileşik türü, sayısı ve konsantrasyonlarında belirgin farklılıklar yarattığı belirtilmiştir.

Depolama ve ısı uygulamasının bal aromasına etkisi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Aroma maddeleri içinde furfural, metilfurfural, furfuril alkol gibi furan derivatlarının balın tazeliği, ısı uygulama ve depolama koşulları hakkında iyi birer indikatör oldukları çok sayıda yazar tarafından belirtilmiştir (Castro-Vázquez vd 2007, Escriche vd 2009). Bu nedenle analiz edilen bal örneğinde bulunmaları, botanik orijin hakkında bilgi verici sayılmamaktadır. Bu çalışmada B kodlu örnekler herhangi bir işlem uygulanmaksızın sadece bal aromasını temsil etmektedir ve bu örneklerde furfural %0.86 ± 0.07 oranında tespit edilmiştir. Furfural miktarını düşük düzeyde çıkmış olması, analiz edilen balın hasat edildikten sonraki depolama sıcaklığının ve süresinin yüksek değerlere çıkmamış olduğu ve turunçgil balının ham halde olduğu söylemini destekleyici niteliktedir. Belirlenen furfural'ın kovanda balın olgunlaşma sırasındaki kovan sıcaklığı, kristellenmiş balın analizler için metot gereği ısıtılması veya aroma analizi öncesinde inkübasyon sırasında maruz kaldığı sıcaklıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ballara satış ve tüketim öncesinde ticari ısı işlem uygulamasının aroma bileşimi ve bazı fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisini inceleyen Escriche vd (2009), furfural başta olmak üzere birçok furan derivatı aroma bileşiminde artış olduğu rapor etmişlerdir. Ayrıca çeşitli alkol, hidrokarbon, aldehit ve keton sınıflarındaki bileşiklerin miktarlarının artarken; linalool, limonene gibi turunçgil balına özgü bileşenlerde fazla bir değişiklik olmadığını bildirmişlerdir.

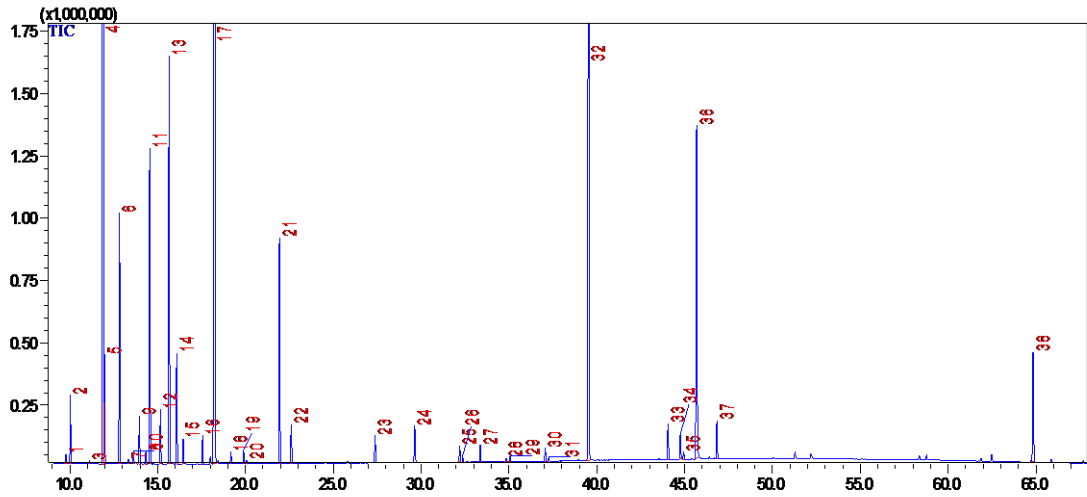
Benzaldehit (6), benzenasetaldehit (13) ve benzen ethanol (19) gibi benzen derivatlarının daha önce farklı floral kaynaklardaki birçok monoflora balda tespit edildiği bildirilmiştir (Soria vd 2003, de la Fuente vd 2005, Castro-Vázquez vd 2007, Escriche vd 2009). Benzenasetaldehit daha çok baldaki “balımsı” olarak ifade edilen genel aromadan sorumlu bileşiklerden biri olarak bilinmektedir.

4.3. Turunçgil Çiçeklerinin Aroma Profili

Turunçgil çiçekleri hidrodistilasyon ile uçucu yağın ayrılması ve PDMS/DVB sabit fazlı SPME fiber kullanılması olarak iki farklı şekilde ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ekstraktlar GC-MS ile analiz edilmiş ve tespit edilen aroma maddeleri içerisinde 17 ortak bileşik tespit edilmiştir. Bu ortak bileşikler; α -pinene, benzaldehit, sabinene, myrcene, α -phellandrene, limonene, γ -terpinene, terpinolene, linalool, cis-limonene oksit, indole, metil anthranilat, β -elemene, Z-jasmone, β -caryophyllene, α -humulene ve (E,E)- α -farnesene'den oluşmaktadır.

4.3.1. Turunçgil çiçekleri uçucu yağ kompozisyonu

Turunçgil çiçeklerinin hidrodistilasyonu sonucu uçucu yağ bileşimi GC-MS ile analiz edilmiştir. Elde edilen kromatogram üzerinde 38 bileşik belirlenmiştir ve kromatogram Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Belirlenen aroma bileşikleri ve % alan dağılımları Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Turunçgil çiçekleri uçucu yağının GC-MS analizinden elde edilen kromatogram

Çizelge 4.4. Turunçgil çiçekleri uçucu yağında tespit edilen aroma bileşikleri

No	RI*	Bileşik adı	Alikonma süresi (dk)	Alan (%)
1	924	α -Thujene	9.783	0.11 \pm 0.01
2	929	α -Pinene	10.033	0.89 \pm 0.05
3	952	Benzaldehit (Fenilmethanal)	11.108	0.03 \pm 0.01
4	969	Sabinene	11.892	26.27 \pm 2.07
5	971	β -Pinene	11.975	1.26 \pm 0.05
6	990	Myrcene	12.833	3.38 \pm 0.19
7	1001	α -Phellandrene	13.350	0.06 \pm 0.01
8	1007	δ -3-Carene	13.633	0.14 \pm 0.00
9	1013	α -Terpinene	13.967	0.64 \pm 0.04
10	1020	p-Cymene	14.333	0.18 \pm 0.01
11	1025	Limonene	14.558	4.67 \pm 0.33
12	1037	Benzenasetaldehit (Fenilasetaldehit)	15.158	0.74 \pm 0.03
13	1047	(E)- β -Ocimene	15.650	5.84 \pm 0.34
14	1055	γ -Terpinene	16.083	1.60 \pm 0.13
15	1063	cis-Sabinene hydrate	16.458	0.32 \pm 0.01
16	1085	Terpinolene	17.558	0.38 \pm 0.01
17	1099	Linalool	18.250	30.71 \pm 2.04
18	1117	trans-Sabinene hydrate	19.167	0.14 \pm 0.01
19	1132	Benzenasetonitril	19.892	0.18 \pm 0.01
20	1135	cis-Limonene oxide	20.075	0.04
21	1173	Terpinen-4-ol	21.933	3.47 \pm 0.21
22	1186	α -Terpineol	22.600	0.58 \pm 0.04
23	1285	Indole	27.375	0.42 \pm 0.01
24	1334	Metil anthranilat	29.633	0.54 \pm 0.00
25	1390	β -Elemene	32.192	0.31 \pm 0.13
26	1394	(Z)-Jasmone	32.358	0.06 \pm 0.01
27	1417	β -Caryophyllene	33.367	0.22 \pm 0.01
28	1451	α -Humulene	34.842	0.05
29	1456	(E)- β -Farnesene	35.075	0.07 \pm 0.01
30	1503	α -Selinene	37.058	0.18
31	1508	(E,E)- α -Farnesene	37.267	0.04
32	1563	Nerolidol	39.525	10.59 \pm 1.48
33	1677	1-Heptadeken	44.050	0.46 \pm 0.13
34	1695	β -Sinensal	44.758	0.25 \pm 0.16
35	1700	Heptadekan	44.950	0.10
36	1720	Farnesol izomeri	45.683	3.78 \pm 2.16
37	1751	α -Sinensal	46.833	0.41 \pm 0.25
38	2276	<i>Tanımlanamayan</i>	64.833	1.06 \pm 1.03

* RI: Retention Index (Alikonma indeksi)

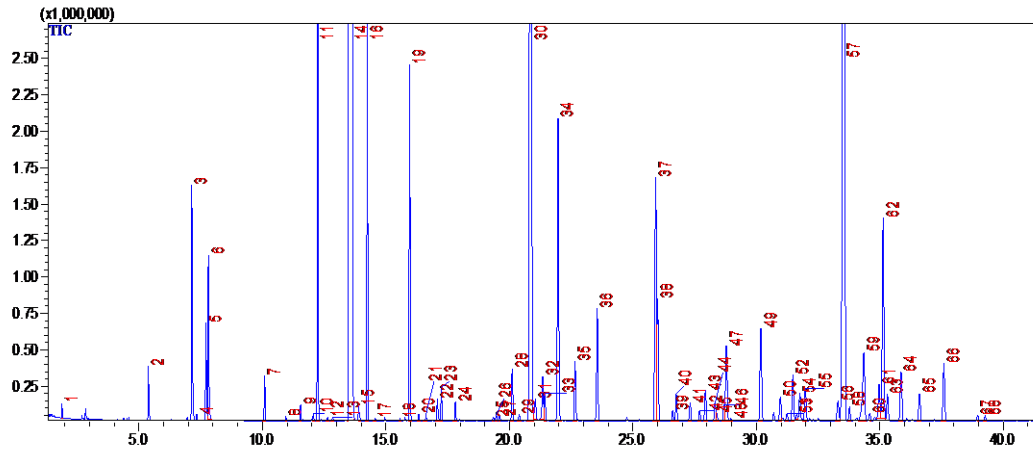
Elde edilen sonuçlara göre turunçgil çiçekleri yağının başlıca uçucu bileşenlerinin; linalool (%30.71), sabinene (%26.27), nerolidol (%10.59), (E)- β -ocimene (%5.84), limonene (%4.67), farnesol izomeri (%3.78), terpinene-4-ol (%3.47) ve myrcene (%3.38)'den oluştuğu görülmüştür. Turunçgil çiçeklerine özgü bir aroma maddesi olarak bilinen metil anthranilat %0.54 oranında tespit edilmiştir.

Nerolidol (32) ve sinensal izomerleri (34, 37), İspanya'da üretilen monoflora ballarında yapılan aroma analizlerinde turunçgil ballarında tespit edilmiş ve bu türe özgü aroma bileşikleri oldukları rapor edilmiştir (Castro-Vázquez vd 2007, 2009). Söz konusu raporda nektar kaynaklarında (turunçgil çiçeklerinde) bu bileşenlere ait bir açıklama bulunmamaktadır. Fakat bu projede çiçek uçucu yağlarından elde edilen sonuçlarda sinensal izomerlerinin tespit edilmiş olması, literatürde turunçgil balının nektar kaynaklı söz konusu bileşikler ile orijin tespitini destekleyici niteliktedir.

Uçucu yağ eldesi ile turunçgil çiçeklerinde aroma analizleri fazla tercih edilen bir teknik olmamaktadır. Çünkü ısının etkisiyle mevcut bileşenlerin kimyasal yapılarında bozulmalar olmakta ve istenmeyen aroma maddeleri oluşmaktadır. Literatürde turunçgil çiçeklerinin uçucu bileşenlerinin belirlenmesinde çoğunlukla ısının olumsuz etkisinden uzak, çözücü kullanılmadan ve uygulamada pratik olan headspace analizleri kullanılmaktadır. Bu sebeplerle SPME tekniği önem kazanmıştır ve araştırmalar bu teknik üzerinde geliştirilmektedir.

4.3.2. Turunçgil çiçekleri headspace kompozisyonu

Turunçgil çiçeklerinin headspace kompozisyonu PDMS/DVB sabit fazlı SPME fiberi kullanılarak GC-MS ile analiz edilmiştir. Elde edilen kromatogram üzerinde 68 bileşik belirlenmiş olup kromatogram Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Belirlenen bileşikler ve % alan dağılımları Çizelge 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Turunçgil çiçekleri SPME/GC-MS analizinden elde edilen kromatogram

Çizelge 4.5. Turunçgil çiçeklerinin SPME ile tespit edilen aroma bileşikleri

No	RI*	Bileşik adı	Alıkonma süresi (dk)	Alan (%)
1	700	Hexane	1.883	0.05 ± 0.01
2	799	Hexanal	5.375	0.22 ± 0.09
3	849	Hex-2(E)-enal	7.133	1.08 ± 0.30
4	855	Hex-3(Z)-enol	7.333	0.04 ± 0.01
5	865	Hex-2(E)-enol	7.708	0.50 ± 0.13
6	869	n-Hexanol	7.808	0.78 ± 0.20
7	932	α-Pinene	10.083	0.12 ± 0.07
8	956	Benzaldehit	10.942	0.02 ± 0.01
9	972	Sabinene	11.542	0.05 ± 0.03
10	986	6-metil-5-hepten-2-one	12.058	0.04 ± 0.01
11	991	Myrcene	12.242	1.74 ± 0.49
12	1003	α-Phellandrene	12.642	0.02 ± 0.01
13	1009	Hepta-2(E),4(E)-dial	12.850	0.02 ± 0.01
14	1030	Limonene	13.642	38.41 ± 5.44
15	1039	(Z)- β-Ocimene	13.892	0.11 ± 0.01
16	1049	(E)- β-Ocimene	14.242	2.98 ± 0.30
17	1059	γ-Terpinene	14.567	0.02 ± 0.01
18	1088	Terpinolene	15.567	0.01 ± 0.01
19	1099	Linalool	15.958	2.89 ± 0.60
20	1109	Rose oxide	16.325	0.03 ± 0.01
21	1117	trans- p-mentha-2,8-dien-1-ol	16.617	0.03 ± 0.01
22	1130	cis- Limonene oxide	17.083	0.16 ± 0.02
23	1134	trans- Limonene oxide	17.242	0.18 ± 0.02
24	1149	Citronellal	17.808	0.15 ± 0.04
25	1191	Methyl salicylate	19.342	0.05 ± 0.03
26	1194	Limonen-10-ol	19.467	0.05 ± 0.01
27	1198	Tanımlanamayan	19.600	0.04 ± 0.01
28	1210	Formamidobenzene	20.108	0.56 ± 0.29

29	1216	trans-Carveol	20.392	0.06 ± 0.01
30	1228	β-Citronellol	20.883	18.23 ± 4.16
31	1231	Isogeraniol	21.050	0.28 ± 0.09
32	1238	Neral	21.350	0.43 ± 0.10
33	1240	Carvone (p-Mentha-6,8-dien-2-one)	21.433	0.27 ± 0.06
34	1252	Geraniol	21.967	3.03 ± 0.52
35	1267	Geranial	22.658	0.58 ± 0.12
36	1287	Indole	23.558	1.60 ± 0.50
37	1335	Metil anthranilat	25.925	3.87 ± 1.60
38	1337	δ-Elemene	26.000	0.81 ± 0.21
39	1349	α-Cubebene	26.608	0.08 ± 0.01
40	1352	Citronellyl acetate	26.758	0.25 ± 0.04
41	1363	Neryl acetate	27.317	0.12 ± 0.03
42	1370	α-Ylangene	27.708	0.08 ± 0.01
43	1375	α-Copaene	27.933	0.25 ± 0.04
44	1382	Geranyl acetate	28.325	0.15 ± 0.05
45	1384	β-Bourbonene	28.392	0.17 ± 0.13
46	1389	β-Cubebene	28.683	0.14 ± 0.02
47	1391	β-Elemene	28.783	0.65 ± 0.14
48	1395	(Z)-Jasmone	28.975	0.02 ± 0.01
49	1418	Caryophyllene	30.183	1.14 ± 0.27
50	1432	γ-Elemene	30.975	0.21 ± 0.07
51	1437	α-Guaiene	31.242	0.06 ± 0.02
52	1441	Aristolene	31.475	0.40 ± 0.07
53	1444	<i>Tanımlanamayan</i>	31.642	0.05 ± 0.01
54	1447	Alloaromadendrene / Seychellene	31.758	0.22 ± 0.04
55	1451	α-Humulene	31.983	0.30 ± 0.06
56	1475	α-Amorphene	33.308	0.21 ± 0.04
57	1479	Germacrene D	33.550	10.93 ± 1.63
58	1484	β-Selinene	33.775	0.15 ± 0.05
59	1494	Bicyclogermacrene	34.350	0.84 ± 0.19
60	1499	α-Murolene	34.592	0.06 ± 0.01
61	1506	<i>Tanımlanamayan</i>	34.975	0.30 ± 0.07
62	1509	(E,E)- α-Farnesene	35.133	2.30 ± 0.52
63	1512	γ-Cadinene	35.308	0.24 ± 0.03
64	1522	δ-Cadinene	35.858	0.48 ± 0.06
65	1535	<i>Tanımlanamayan</i>	36.608	0.25 ± 0.05
66	1553	Germacrene B	37.592	0.55 ± 0.13
67	1578	Caryophyllene oxide	38.967	0.03 ± 0.01
68	1583	<i>Tanımlanamayan</i>	39.267	0.05 ± 0.02

* RI: Retention Index (Alıkonma indeksi)

Elde edilen sonuçlara göre turunçgil çiçeklerinin headspace aroma bileşikleri başlıca; limonene (%38.41), β-citronellol (%18.23), germacrene-D (%10.93), metil anthranilat (%3.87), geraniol (%3.03), (E)-β-ocimene (%2.98), linalool (%2.89) ve (E,E)-α-farnesene (%2.30)'den oluştuğu gözlenmiştir.

Greyfurt, portakal, turunç, mandarin, limon, misket limonu ve pomelo (Çin greyfurtu veya shaddock) çiçekleri arasındaki aroma farklılıkları ve türlere özgü ana bileşiklerin belirlenmesi amacıyla SPME/GC-MS ile yapılan bir araştırmada, belirlenen toplam 70 madde içinde linalool, β -myrcene, α -myrcene, limonene, (E)-ocimene, metil anthranilat ve indole ‘un türlerde baskın oldukları bildirilmiştir (Jabalpurwala vd 2009). Araştırmacıların rapor ettikleri 70 bileşikten 25 tanesi (Çizelge 4.5’de verilen 2, 6-11, 14-19, 22, 24, 25, 30, 34, 36-38, 43, 47-49 no’lu bileşikler) bu çalışmada da tespit edilmiştir.

Turunçgillerden biri olan limon (*Citrus limon* Ten., (Rutaceae)) ‘un farklı olgunluk evrelerinde toplanan taze çiçekleri, çiçek bölümleri ve polenleri üzerinde yapılan bir çalışmada, birçok çiçek örneğinde limonene (14) tespit edilirken; sanılanın aksine, bu çiçeklerden sağlanan polenlerin aroma bileşenleri içinde limonene olmadığı bildirilmiştir (Flamini vd 2007). Araştırmada elde edilen sonuçla kıyaslandığında, Flamini vd (2007)’nin tespit ettiği 65 aroma maddesinden 25 tanesi (Çizelge 4.5’de verilen 7, 9, 11, 12, 14, 16-19, 22/23, 24, 32, 34-38, 40, 41, 44, 49, 55, 59, 62, 67 no’lu bileşikler) bu projede de belirlenmiştir. Aynı çalışmada, yaprakların sertleşmesiyle/yaşlanmasıyla birlikte limonene içeriğinin yarı yarıya indiği (genç yaprakta %65.3 iken yaşlı yaprakta %30.1) rapor edilmiştir. Tomurcuk çiçeklerde bu oranın, çiçeğin açmasıyla birlikte %38.9’dan %44.3’e yükseldiği; α -pinene (7), sabinene (9) ve β -pinene’de ise % alan dağılımda düşüş olduğunu bildirmişlerdir. Limonene içeriğindeki değişime benzer şekilde, birbirlerinin izomeri olan neral (32) ve geranial (35) bileşikleri içeriğinin genç yapraklarda daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, β -caryophyllene (49), genç yapraklarda %2.3 oranında iken yaprak yaşlandıkça bu oran %25.1’e çıkmakta; (E,E)- α -farnesene (62)’nin ise genç yapraklarda görülmezken, yaşlı yaprakların aroma profillerinde belirgin miktarda (%4.4) görüldüğü rapor edilmiştir.

Bir önce değinilen çalışmaya benzer şekilde bir araştırma da mandarin (*Citrus deliciosa* Ten. (Rutaceae) çiçekleri, çiçek organları ve polenleri üzerinde yapılmıştır (Flamini vd 2003). Tam çiçek örneklerinde aroma profilinin ağırlıklı olarak sabinene (%35.1), myrcene (%19.2), linalool (%18.7) ve (E)-ocimene (%10.4) bileşiklerinden oluştuğu bildirilmiştir. Mandarin çiçekleri aroma profilini oluşturan 62 bileşikten 24

tanesi (Çizelge 4.5’de verilen 7, 9-12, 15-19, 25, 36-38, 43, 47-51, 55, 57, 59, 64 no’lu bileşikler) bu çalışmada da tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, literatürde genel olarak bildirilen turunçgil çiçeklerinin SPME/GC-MS ile yapılan analiz sonuçları ile büyük ölçüde benzerlik göstermektedir. Aradaki farklılıkların analiz edilen çiçek türleri, iklim gibi çevresel faktörler ile analizde kullanılan fiber tipi ve kolondaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4. Turunçgil Balının ve Turunçgil Çiçeklerinin Aroma Profillerinin Karşılaştırılması

Turunçgil balına nektar kaynaklığı eden turunçgil çiçeklerinin GC-MS analizleri ile tespit edilen aroma bileşikleri karşılaştırıldığında; benzaldehit, limonen, linalool ve metil anthranilat olmak üzere 4 bileşik tüm örneklerde tespit edilmiştir. Turunçgil balı ve çiçeklerinde belirlenen bu ortak bileşiklere ait % alan dağılımları Çizelge 4.6’da verilmiştir. Dağılımlarda görülen farklılıkların, bal örneklerinde uygulanan ekstraksiyon işlemlerinin, toplamda tespit edilen bileşik sayısındaki ve materyallerdeki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.6. Turunçgil balında ve turunçgil çiçeklerinde tespit edilen ortak aroma bileşenleri

		Benzaldehit	Limonen	Linalool	Metil anthranilat
Bal	B	0.53 ± 0.10	3.13 ± 0.52	2.01 ± 0.08	2.23 ± 0.42
	BS	0.19 ± 0.02	1.09 ± 0.14	4.57 ± 0.33	1.83 ± 0.19
	BTS	0.15 ± 0.02	0.48 ± 0.07	4.29 ± 0.44	2.31 ± 0.19
	BTSU	0.15 ± 0.01	0.18 ± 0.03	4.15 ± 0.36	2.36 ± 0.19
Çiçek	Çiçek HS	0.02 ± 0.01	38.41 ± 5.44	2.89 ± 0.60	3.87 ± 1.60
	Çiçek UY	0.03 ± 0.01	4.67 ± 0.33	30.71 ± 2.04	0.54 ± 0.00

Linalool ve linalool orijinli bileşiklerin ağırlıklı olarak görülmesi, benzer çalışmaların da gösterdiği gibi, beklenen bir sonuçtur (Alissandrakis vd 2003; 2007a). Buradan yola çıkarak, baldaki aroma maddelerinin oluşmasında rol alan öncü maddeler, tahmin

edildiği gibi çiçek ekstraktlarında da görülmüş, böylece botanik orijini doğrular nitelikte sonuç vermiştir.

Turunçgil balı ve turunçgil çiçeklerine farklı bir ekstraksiyon işlemi uygulanarak yapılan bir çalışmada, analiz edilen bal örneklerinde linalool derivatlarının, toplam miktarın %80'den fazlasını oluşturduğunu; leylak aldehitler ve benzenasetaldehit oransal dağılımda baskın görülen aroma maddeleri olduğu rapor edilmiştir (Alissandrakis vd 2003). Aynı çalışmada, dört türe ait (limon, turunç, mandarin ve portakal) turunçgil çiçekleri ultrases kullanılarak ekstrakte edilmiş ve limon (%11.3) hariç tüm çeşitlerde (turunç %80.6, mandarin %75.2, portakal % 51.6) linalool baskın çıkmıştır. Bu projede hidrodistilasyonu yapılan ve analizlerde kullanılan turunçgil çiçekleri tek bir türden meydana gelmeyip, genel turunçgilleri temsil etmesi için karıştırılarak ekstraksiyona alındığı için tek bir tür ile kıyaslama yapılamamaktadır. Çizelge 4.7'de verilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında, hidrodistilasyon ile elde edilen çiçek ekstraktlarında linalool'un baskın uçucu bileşen olduğu ve söz konusu çalışma ile benzer sonuç verdiği görülmektedir. Aradaki farklılıkların coğrafi değişiklik, türlerin karışık olması ve ekstraksiyon tekniğinin aynı olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yakın zamanda bir araştırma da turunçgil (*Citrus spp.*) çiçekleri ekstraktlarının başlıca uçucu bileşeni olan linalool'un, turunçgil balının ana aroma bileşenleri olan linalool derivatlarına biyodönüşümünü görmek için yapılmıştır (Alissandrakis vd 2010). Bu çalışmada bal arıları 1 mL linalool ilave edilmiş 1:1 (w/v) oranında 1L şeker şurubu ile beslenmiş; kontrol grubuna ise linalool ilavesiz, aynı konsantrasyona sahip şeker şurubu verilmiştir. Alınan bal örneklerin GC-MS analiz sonuçlarına göre furan ve püran linalool oksitler ve terpendiol bileşikler görülmüş; bunların da muhtemelen arı tarafından eklenen enzimlerce katalizlenerek oluştuğu düşünülmektedir. Leylak aldehitler, cis- ve trans-dehidroksi linalool oksitler gibi turunçgil balının karakteristik sayılan bileşiklerine rastlanmamıştır. Bu sonuçlara göre, Alissandrakis vd (2010), linalool ilaveli şeker şurubu ile beslenen arıların doğala özdeş bir turunçgil balı üretmediklerini bildirmişlerdir.

Balda orijin belirleme çalışmalarında aroma profilinin etkin sonuçlar verdiğini test etmek amacıyla bazı aroma ve istatistiksel analizler yapılmıştır (de la Fuente vd 2005,

Alikeris vd 2010). İspanya’da üretilen okaliptus, biberiye ve turunçgil balları bu amaçla analiz edilmiş ve tanımlayıcı analizlerde %94’lük oranla turunçgil balı en yüksek ve en net sonucu vermiştir (de la Fuente vd 2005). Benzer bir araştırma da Yunanistan ballarında yapılmış, geliştirilen modeller ile aroma profiline bakılarak botanik tanımlama ve sınıflandırmanın mümkün olduğu; turunçgil balının ise analiz edilen örnekler içerisinde en yakın sonuçları verdiği bildirilmiştir (Alikeris vd 2010). Söz konusu çalışmalarla, farklı çeşitlerdeki monoflora balların aroma profilleri ve tespit edilen bileşiklerin istatistiksel açıdan tutarlılıkları doğrulanmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ve literatürde belirtilen araştırmalar birlikte değerlendirildiğinde, turunçgil balının üretilebilmesi ve doğru aroma profilinin sağlanabilmesi için nektar kaynağının gerçekten turunçgil çiçekleri olması gerekmektedir. Ayrıca, bu çeşitteki balın karakteristik sayılan aroma bileşiklerinin görülmesi, turunçgil balının doğal olduğunun bir göstergesi olmakta; botanik orijin belirlemede kullanılabilirliğini de desteklemektedir.

5. SONUÇ

Bu araştırma ile Antalya çevresinde yoğun olarak üretimi yapılan turunçgil balının aroma profili belirlenmiştir. Ayrıca bal örneklerinin sağlandığı arıların nektar toplama alanında çeşitli turunçgil ağaçlarından karışık olarak toplanan çiçeklerin uçucu yağının bileşimi ve çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

Araştırma sonuçları bal ve turunçgil çiçek uçucu yağında ortak aroma bileşiklerinin olduğunu, monoflora balların nektar kaynağı çiçeklerinin uçucu yağının bileşiminden yararlanarak tespit edilebileceğini göstermiştir. Araştırma sonuçları ayrıca linalool ve derivatlarının turunçgil balında özgün aroma bileşikleri olduğunu, bu bileşiklerin balda ve çiçekte bulunduğunu ortaya koymuştur.

Çalışma sonunda elde edilen bulgular, literatürde belirtilen baskın aroma maddeleri ile büyük ölçüde örtüşmektedir. Aradaki farklılıkların türler ve bölgeler arasındaki çeşitlilikten kaynaklandığı düşünülmektedir.

SPME örnekleme yöntemi, baldaki uçucu aroma bileşenlerinin belirlenmesinde en uygun yöntem olarak seçilmiş, bal-su çözeltilisine tuz ilavesi aroma bileşenlerinin ayrımını etkilememiş ancak, pik yüksekliklerini olumlu yönde etkilemiştir.

Turunçgil çiçeği uçucu yağında sıvı enjeksiyonda 38 bileşen belirlenirken, SPME yöntemi ile 68 bileşen belirlenmiş ve aroma bileşeni kompozisyonu da değişmiştir. Bu sonuçlar, turunçgil çiçeği uçucu yağının aroma bileşenlerini belirlemede yine SPME yönteminin daha başarılı olduğunu göstermiştir.

Bu çalışma sonuçları, ülkemizin önemli monoflora bal çeşitlerinden olan turunçgil balı konusunda daha detaylı çalışmalara ihtiyaç olduğunu göstermiştir. Örneğin portakal, limon, mandarin vb turunçgil çiçek uçucu yağlarının bileşenlerinin ayrı ayrı belirlenmesi ve mümkünse balı bu meyvelerden sadece birinin hakim olduğu bir alanda üreterek kovadaki aroma değişimlerini incelemek yararlı olabilecektir.

6. KAYNAKLAR

- 2001/110/EC. 2002. Council Directive 2001/110/EC relating to honey. *Official Journal of the European Communities*, 12.1.2002: L10/47-52
- ABRAMOVIČ, H., JAMNIK, M., BURKAN, L. and KAČ, M. 2008. Water activity and water content in Slovenian honeys. *Food Control*, 19: 1086-1090.
- ALIKERIS, K. A., TARANTILIS, P. A., HARIZANIS, P. C. and ALISSANDRAKIS, E. 2010. Botanical discrimination and classification of honey samples applying gas chromatography/mass spectrometry fingerprinting of headspace volatile compounds. *Food Chemistry*, 121: 856-862.
- ALISSANDRAKIS, E., DAFERERA, D., TARANTILIS, P.A., POLISSIOU, M. and HARIZANIS, P.C. 2003. Ultrasound-assisted extraction of volatile compounds from citrus flowers and citrus honey. *Food Chemistry*, 82: 575-582.
- ALISSANDRAKIS, E., KIBARIS, A.C., TARANTILIS, P.A., HARIZANIS, P.C. and POLISSIOU, M. 2005a. Flavour compounds of Greek cotton honey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85: 1444-1452.
- ALISSANDRAKIS, E., TARANTILIS, P.A., HARIZANIS, P.C. and POLISSIOU, M. 2005b. Evaluation of four isolation techniques for honey aroma compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85: 91-97.
- ALISSANDRAKIS, E., TARANTILIS, P.A., HARIZANIS, P.C. and POLISSIOU, M. 2007a. Aroma investigation of unifloral Greek citrus honey using solid-phase microextraction coupled to GC-MS analysis. *Food Chemistry*, 100: 396-404.
- ALISSANDRAKIS, E., TARANTILIS, P. A., HARIZANIS, P. C. and POLISSIOU M. 2007b. Comparison of the volatile composition in thyme honeys from several origins in Greece. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 8152-8157.
- ALISSANDRAKIS, E., MANTZIARAS, E., TARANTILIS, P. A., HARIANIS, P. C. and POLISSIOU M. 2010. Generation of linalool derivatives in an artificial honey

produced from bees fed with linalool-enriched sugar syrup. *European Food Research and Technology*, 231: 21-25.

ALLSOP, K. A. and MILLER, J. B. 1996. Honey revisited: a reappraisal of honey in pre-industrial diets. *British Journal of Nutrition*, 75: 513-520.

ANONİM 1997. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği.
<http://www.kkgm.gov.tr/TGK/yonetmelik.html> .

ANONİM 2005. Türk Gıda Kodeksi. 2005/49 Sayılı Bal Tebliği.
<http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2005-49.html> .

ANONİM 2008. Türkiye Ballı Bitkiler Flora Haritası.
<http://www.tarim.gov.tr/uretim/Arıcılık,hvelioglu.html> .

ANONİM 2009a. Food-Info.net : Aroma nedir. <http://www.food-info.net/tr/qa/qa-fi58.htm> .

ANONİM 2009b. T.C. Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu Haber Bülteni Sayı: 83, Hayvansal Üretim 2008. <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=4053> .

ANONİM 2010a. T.C. Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu Haber Bülteni Sayı: 83, Hayvansal Üretim 2009. <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=6250>

ANONİM 2010b. TÜİK Hayvansal Üretim İstatistikleri, Hayvancılık istatistikleri, İstatistiksel tablolar. http://www.tuik.gov.tr/VeriBilgi.do?tb_id=46&ust_id=13

ANONİM 2010c. Arıcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Arıcılık İstatistikleri. AAEM:İstatistik. http://www.arıcılık.gov.tr/egitim_yayin/istatistik.htm

ANONİM 2010d. Book of Honey, Chapter 4 : Physical properties of honey. Stefan Bogdanov. Bee Product Science, January 2010. <http://www.bee-hexagon.net/files/fileE/Honey/4PhysicalPropertiesHoney.pdf>

ANONİM 2011a. Türk Dil Kurumu Genel Türkçe Sözlük 'te söz arama. <http://tdk.org.tr/TR/Genel/SozBul.aspx?F6E10F8892433CFFAAF6AA849816B2E4F376734BED947CDE&Kelime=aroma>

- ANONİM 2011b. Arıcılığın Tarihçesi. Arıcılığı Geliştirme Merkezi.
<http://www.turkiyearicilik.com/aricilik-hakkinda-bilgiler/ariciligin-tarihcesi.html> .
- ANONYMOUS 2008. History of Honey.
http://www.natural-honey.org/history_of_honey.htm .
- ANONYMOUS 2010a. Food and Agriculture Organization of The United Nations (FAO) Statistics Value of Food and Agricultural commodities production 2008.
<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>
- ANONYMOUS 2010b. Food and Agriculture Organization of The United Nations (FAO) Statistics Value of Agricultural Production.
<http://faostat.fao.org/site/613/default.aspx#ancor>
- ANUPAMA, D., BHAT, K.K. and SAPNA, V.K. 2003. Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Research International*, 36: 183-191.
- AOAC INTERNATIONAL. 2005. Honey. In: W. Horwitz and G. W. Latimer (Editors), Official Methods of Analysis (18th Edition). Association of Official Analytical Chemists (AOAC) International, pp. Chapter 44: 25-37. USA.
- BABACAN, S., PIVARNIK, L. F. and RAND, A. G. 2002. Honey amylase activity and food starch degradation. *Journal of Food Science*, 67 (5): 1625-1630.
- BARONI, M.V., NORES, M. L., DEL PILAR DIAZ, M., CHIABRANDO, G. A., FASSANO, J. P., COSTA, C. and WUNDERLIN, D. A. 2006. Determination of volatile organic compound patterns characteristic of five unifloral honey by Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry coupled to chemometrics. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54: 7235-7241.
- BAYRAK, A. 2006. Gıda Aromaları. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, yayın no: 32. 497 ss. Ankara.
- BAYRAKTAR, D. 2008. Muğla ve yöresinde üretilen çam ballarının aroma bileşenlerinin SPME/GC/MS tekniği ile belirlenmesi. Yüksek lisans tezi. Ege Üniversitesi. 147 ss.

- BERTELLI, D., PAPOTTI, G., LOLLI, M., SABATINI, A. G. and PLESSI, M. 2008. Development of an HS-SPME-GC method to determine the methyl anthranilate in *Citrus* honeys. *Food Chemistry*, 108: 297-303.
- BIANCHI, F., CARERI, M. and MUSCI, M. 2005. Volatile norisoprenoids as markers of botanical origin of Sardinian strawberry-tree (*Arbutus unedo* L.) honey: Characterisation of aroma compounds by dynamic-headspace extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 89: 527-532.
- BOGDANOV, S. 2002. Harmonised methods of the International Honey Commission. 62 pp.
- BONVEHI, J.S. and COLL, F.V. 2003. Flavour index and aroma profile of fresh and processed honeys. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83 : 275-282.
- BOUSBIA, N., VIAN, M. A., FERHAT, M. A., PETITCOLAS, E., MEKLATI, B. Y. and CHEMAT, F. 2009. Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity. *Food Chemistry*, 114: 355-362.
- BOUSETA, A. and COLLIN, S. 1995. Optimized Likens - Nickerson Methodology for Quantifying Honey Flavors. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 43: 1890-1897.
- CANO, C. B., FELSNER, M. L., MATOS, J. R., BRUNS, R. E., WHATANABE, H. M. and ALMEIDA-MURADIAN, L. B. 2001. Comparison of methods for determining moisture content of citrus and eucalyptus Brazilian honeys by refractometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14: 101-109.
- CASTRO-VÁZQUEZ, L., DÍAZ-MAROTO, M.C. and PÉREZ-COELLO, M.S. 2006. Volatile composition and contribution to the aroma of Spanish honeydew honeys. Identification of a new chemical marker. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 4809-4813.

- CASTRO-VÁZQUEZ, L., DÍAZ-MAROTO, M.C. and PÉREZ-COELLO, M.S. 2007. Aroma composition and new chemical markers of Spanish citrus honeys. *Food Chemistry*, 103: 601-606.
- CASTRO-VÁZQUEZ, L., DÍAZ-MAROTO, M. C., GONZÁLEZ-VIÑAS, M. A., DE LA FUENTE, E. and PÉREZ-COELLO M. S. 2008. Influence of storage conditions on chemical composition and sensory properties of Citrus honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 1999-2006.
- CASTRO-VÁZQUEZ, L., DÍAZ-MAROTO, M.C., GONZÁLEZ-VIÑAS, M. A. and PÉREZ-COELLO, M. S. 2009. Differentiation of monofloral citrus, rosemary, eucalyptus, lavender, thyme and heather honeys based on volatile composition. *Food Chemistry*, 112: 1022-1030.
- CEMEROĞLU, B. 2004. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi (2. Cilt). Başkent Klişe Matbaacılık. Ankara, 628 ss.
- CODEX STAN 12-1981/2001. 2001. Codex Standard for honey, 2001 revision. 8 pp.
- CUEVAS-GLORY, L.F., PINO, J.A., SANTIAGO, L.S. and SAURI-DUCH, E. 2007. A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 103: 1032-1043.
- DE LA FUENTE, E., MARTÍNEZ-CASTRO, I. and SANZ, J. 2005. Characterization of Spanish unifloral honeys by SPME and GC-MS. *Journal of Separation Science*, 28: 1093-1100.
- DENLEG/2000/10. 2000. Working Document Proposal for a Council Directive relating to honey. *European Union General Secretariat of the Council*, 18 May 2000, Brussels.
- DONER, L. W. 2003. Honey. In: L. Trugo, P. Finglas, B. Caballero (Editors), *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Elsevier, pp. 3125-3130, Amsterdam.

- ESCRICHE, I., VISQUERT, M., JUAN-BORRAS, M. and FITO, P. 2009. Influence of simulated industrial thermal treatments on the volatile fractions of different varieties of honey. *Food Chemistry*. 112: 329-338.
- FLAMINI, G., CIONI, P. L. and MORELLI, I. 2003. Use of solid-phase micro-extraction as a sampling technique in the determination of volatiles emitted by flowers, isolated flower parts and pollen. *Journal of Chromatography A*, 998: 229-233.
- FLAMINI, G., TEBANO, M. and CIONI, P. L. 2007. Volatiles emission patterns of different plant organs and pollen of *Citrus limon*. *Analytica Chimica Acta*, 589: 120-124.
- GÖKALP, H. Y., NAS, S. ve CERTEL, M. 2002. Biyokimya – I “Temel Yapılar ve Kavramlar”. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Matbaası. Denizli, 400 ss.
- GÜL, A. 2008. Türkiye’de üretilen bazı balların yapısal özelliklerinin gıda güvenliği bakımından araştırılması. Doktora tezi. Mustafa Kemal Üniversitesi. 251 ss.
- GÜLER, Z. 2005. Doğu Karadeniz Bölgesinde üretilen balların kimyasal ve duyuşal nitelikleri. *Gıda*, 30 (6): 379-384.
- GÜREL, F., KARKACIER, M. and ÖZDEMİR, F. 1998. Identification of sugar honey, multifloral honey and honeydew honey based on mineral content, total ash, pH value and acidity. *Apiacta*, XXXIII: 42-45.
- HAROUN, M.I. 2006. Türkiye’de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarının fenolik asit ve flavonoid profilinin belirlenmesi. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi. 120 ss.
- JABALPURWALA, F. A., SMOOT, J. M. and ROUSEFF, R. L. 2009. A comparison of citrus blossom volatiles. *Phytochemistry*, 70: 1428-1434.
- KAÇAROĞLU, N. ve ÖZDEMİR, F. 2010. Türkiye’de üretilen monoflora bal çeşitleri. *1. Uluslar arası “Adriyatik’ten Kafkaslar’a Geleneksel Gıdalar” Sempozyumu bildiri kitabı*: 825-827.

- KADAR, M., JUAN-BORRÁS, M., DOMÉNECH, E. and ESCRICHE, I. 2010. Physicochemical parameters and colour as a tool to distinguish lemon tree honey from orange tree honey. International Conference on Food Innovation, 25-29 October 2010.
- KARKACIER, M., GÜREL, F. ve ÖZDEMİR, F. 2000. Farklı balların HPLC yöntemi ile belirlenen şeker içerikleri kullanılarak tanımlanması. *Gıda Dergisi*, 25 (1): 69-73
- KATOKA, H., LORD, H.L. and PAWLISZYN, J. 2000. Applications of SPME in food analysis. *Journal of Chromatography A*, 880: 35-62.
- KAYACIER, A. ve KARAMAN, S. 2008. Rheological and some physicochemical characteristics of selected Turkish honeys. *Journal of Texture Studies*, 39: 17-27.
- LEBLEBİCİ, Z. 2006. Kayseri yöresinde bulunan bazı bal örneklerinde ağır metal kirliliğinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi. Erciyes Üniversitesi. 60ss.
- MANNAŞ, D. and ALTUĞ, T. 2007. SPME/GC/MS and sensory flavour profile analysis for estimation of authenticity of thyme honey. *International Journal of Food Science and Technology*, 42: 133-138.
- MATEO, R. and BOSCH-REIG, F. 1998. Classification of Spanish unifloral honeys by discriminant analysis of electrical conductivity, color, water content, sugars and pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 393-400.
- ORAK, H. 1986. Yurdumuzun değişik yöre ballarının bileşimi ve kristallenme nedenlerinin araştırılması. Doktora tezi. İstanbul Üniversitesi. 102ss.
- OUCHEMOUKH, S., LOUAILECHE, H. and SCHWEITZER, P. 2007. Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Algerian honeys. *Food Control*, 18: 52-58.
- PAPOTTI, G., BERTELLI, D., LOLLI, M., SABATINI, A. G. and PLESSI, M. 2009. Methyl anthranilate content in Italian citrus honeys determined by HS-SPME-GC. *International Journal of Food Science and Technology*, 44: 1933-1938.

- PÉREZ, R. A., SÁNCHEZ-BRUNETE, C., CALVO, R. M. and TADEO, J. L. 2002. Analysis of volatiles from Spanish honeys by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 2633-2637.
- PERSANO ODDO, L. BALDI, E. and ACCORTI, M. 1990. Diastatic activity in some unifloral honeys. *Apidologie*, 21: 17-24.
- PERSANO ODDO, L., PIAZZO, M. G., SABATINI, A. G., and ACCORDI, M. 1995. Characterization of unifloral honeys. *Apidologie*, 26: 453-465.
- PERSANO ODDO, L., PIAZZA, M. G. and PULCINI, P. 1999. Invertase activity in honey. *Apidologie*, 30 (1): 57-65.
- PIASENZOTTO, L. GRACCO, L. and CONTE, L. 2003. Solid phase microextraction (SPME) applied to honey quality control. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83: 1037-1044.
- PLUTOWSKA, B., CHMIEL, T., DYMERSKI, T. and WARDENCKI, W. 2010. A headspace solid-phase microextraction method development and its application in the determination of volatiles in honeys by gas chromatography. *Food Chemistry*, Article in press.
- PONTES, M., MARQUES, J.C. and CAMARA, J.S. 2007. Screening of volatile composition from Portuguese multifloral honeys using headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-quadrupole mass spectrometry. *Talanta*, 74: 91-103.
- RADOVIC, B. S., CARERI, M., MANGIA, A., MUSCI, M. GERBOLES, M., and ANKLAM, E. 2001. Contribution of dynamic headspace GC-MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey. *Food Chemistry*, 72: 511-520.
- RODRIGUEZ, I., SALUD, S., HORTENSIA, G., LUIS, U. J. and JODRAL, M. 2010. Characterisation of Sierra Morena citrus blossom honey (*Citrus* sp). *International Journal of Food Science and Technology*, 45: 2008-2015.

- ROWLAND, C.Y., BLACKMAN, A.J., D'ARCY, B. and RINTOUL, G.B. 1995. Comparison of organic extracts found in leatherwood (*Eucryphia lucida*) honey and leatherwood flowers and leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43: 753-763.
- SALDAMLI, İ. 2005. Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 587 ss.
- SANCHO, M. T., MUNIATEGUI, S. HUIDOBRO, J. F. and SIMAL, J. 1991. Correlation between the electrical conductivity of honey in humid and in dry matter. *Apidologie*, 22: 221-227.
- SARIÖZ, P. 2006. “Arı Biziz, Bal Bizdedir” Dünden bugüne Türkiye’de arıcılık. Balparmak yayınları, İstanbul, 192.
- SERRANO, S., VILLAREJO, M., ESPEJO, R. and JODRAL, M. 2004. Chemical and physical parameters of Andalusian honey: classification of *Citrus* and *Eucalyptus* honeys by discriminant analysis. *Food Chemistry*, 87: 619-625.
- SHIMODA, M., WU, Y. and OSAJIMA, Y. 1996. Aroma compounds from aqueous solution of haze (*Rhus succedanea*) honey determined by adsorptive column chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 3913-3918.
- SIRALI, R. 2009. Türkiye’nin önemli bal üretim bölgeleri. Arıcılık Araştırma Dergisi, 1: 16-20.
- SİLİCİ, S. 2005. Balda duyuşal analiz. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 20: 39-42.
- SORIA, A. C., MARTINEZ-CASTRO, I. ve SANZ, J. 2003. Analysis of volatile composition of honey by Solid phase microextraction and gaz chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 26: 793-801.
- SORIA, A.C., GONZALEZ, M., DE LORENZO, M., MARTINEZ-CASTRO, I. and SANZ, J. 2004. Characterization of artisanal honeys from Madrid (Central Spain) on the basis of their melissopalynological, physicochemical and volatile composition data. *Food Chemistry*, 85: 121-130.

- SORIA, A. C., MARTINEZ-CASTRO, I. ve SANZ, J. 2008. Some aspects of dynamic headspace analysis of volatile components in honey. *Food Research International*, 41: 838-848.
- SORIA, A. C., SANZ, J. and MARTÍNEZ-CASTRO I. 2009. SPME followed by GC-MS: a powerful technique for qualitative analysis of honey volatiles. *European Food Research and Technology*, 228: 579-590.
- SORKUN, K., DOĞAN, C., BAŞOĞLU, N., GÜMÜŞ, Y., ERGÜN, K., BULAKERİ, N. and IŞIK, N. 2002. Physical, chemical and microscopic analysis in distinguishing natural and artificial honey produced in Turkey. *Mellifera*, 2-4: 45-53.
- SUNAY, A. E. 2006. Balda orijin tespiti. Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. 145ss.
- ŞENYUVA, H.Z., GILBERT, J., SİLİCİ, S., CHARLTON, A., DAL, C., GÜREL, N. and ÇİMEN, D. 2009. Profiling Turkish honeys to determine authenticity using physical and chemical characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 3911-3919.
- TAMER, E. C., KARAMAN, B. ve AYDOĞAN, N. 2005. Bal, bileşimi ve sağlık üzerine etkileri. *Dünya GıdaDergisi*, Şubat 2005:52-53.
- TERRAB, A., DÍEZ, M. and HEREDIA, F. J. 2003. Palynological, physico-chemical and colour characterization of Moroccan honeys. II. Orange (*Citrus* sp.) honey. *International Journal of Food Science and Technology*, 38: 387-394.
- THRASYVOULOU, A. and MANIKIS, J. 1995. Some physicochemical and microscopic characteristics of Greek unifloral honeys. *Apidologie*, 26: 441-452.
- VERZERA, A., CAMPISI, S., ZAPPALÀ, M. and BONACCORSI, I. 2001. SPME GC-MS analysis of honey volatile components for the characterization of different floral origin. *American Laboratory*, 7: 18-21.
- VIUDA-MARTOS, M., RUIZ-NAVAJAS, Y. ZALDIVAR-CRUZ, J. M., KURI, V., FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J., CARBONELL-BARRACHINA, Á. A. and PÉREZ-

- ÁLVAREZ, J. Á. 2010. Aroma profile and physico-chemical properties of artisanal honey from Tabasco, Mexico. *International Journal of Food Science and Technology*, 45: 1111-1118.
- WHITE JR, J. W., RIETHOF, M. L., SUBERS, M. H. and KUSHNIR, I. 2001. Composition of Amercian honeys.
- WHITE JR, J. W. 1957. The composition of honey. *Bee World*, 38 (3): 57-66.
- WHITE JR, J. W. and DONER, L. W. 1980. Honey composition and properties. *Beekeeping in the United States, Agriculture Handbook*, number 335: 82-91. (<http://www.beesource.com/resources/usda/honey-composition-and-properties/>)
- WILKINS , A. L., LU, Y. and TAN, S. T. 1993. Extractives from New Zealand honeys. 4. Linalool derivates and other substances from nodding thistle (*Carduus nutans*) honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41: 873-878.
- YASA, M. ve İLKBAHAR, Z. 2005. Aromalar ile ilgili Avrupa Birliği ve ülkemizdeki yasal düzenlemeler. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Gıda Kongresi 2005 Sözlü Bildiriler kitabı*: 1-3.
- YILMAZ, H. ve KÜFREVİOĞLU, İ. 2001. Composition of honeys collected from Eastern and South-Eastern Anatolia and effect of storage on hydroxymethylfurfural content and diastase activity. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 25: 347-349.
- ZAMORA, M. C. and CHIRIFE, J. 2006. Determination of water activity change during crystallization in honeys from Argentina. *Food Control*, 17: 59-64.
- ZAMORA, M. C., CHIRIFE, J. and ROLDÁN, D. 2006. On the nature of relationship between water activity and % moisture in honey. *Food Control*, 17: 642-647.

ÖZGEÇMİŞ

Nihan KAÇAROĞLU, 1986 yılında Antalya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya’da tamamladı. 2004 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nden 2008 yılında Gıda Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Eylül 2008’de Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. Halen aynı kurumda eğitimine devam etmektedir.