

**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ZOOOTEKNİ ANABİLİM DALI
2013-YL-056**

**EGE BÖLGESİNDE ÜRETİLEN HAYIT VE ÇAM
BALLARINDA ISITMANIN VE DEPOLAMA SÜRESİNİN
HİDROKSİMETİLFURFURAL MİKTARI VE DİASTAZ
SAYISI ÜZERİNE ETKİLERİ**




Mustafa DOĞAN

**Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Mete KARACAOĞLU**

AYDIN

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Zootekni Anabilim Dalı *Yüksek Lisans* Programı öğrencisi **Mustafa DOĞAN** tarafından hazırlanan **Ege Bölgesinde Üretilen Hayıt ve Çam Ballarında Isıtmannın ve Depolama Süresinin Hidroksimetilfurfural Miktarı ve Diastaz Sayısı Üzerine Etkileri** başlıklı tez, **28.08.2013** tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

| Ünvanı, Adı Soyadı | Kurumu | İmzası |
|--------------------------------------|-------------------|---|
| Başkan : Prof. Dr. Mete KARACAOĞLU | ADNAN MENDERES Ü. |  |
| Üye : Yard. Doç. Dr. A. Deniz ÇARDAK | ADNAN MENDERES Ü. |  |
| Üye : Yard. Doç. Dr. Hulusi AKÇAY | ADNAN MENDERES Ü. |  |

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu **Yüksek Lisans** tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla(*tarih*) tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN
Enstitü Müdürü

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

...../...../2013

İmza

Mustafa DOĞAN

ÖZET

EGE BÖLGESİNDE ÜRETİLEN HAYIT VE ÇAM BALLARINDA ISITMANIN VE DEPOLAMA SÜRESİNİN HİDROKSİMETİLFURFURAL MİKTARI VE DİASTAZ SAYISI ÜZERİNE ETKİLERİ

Mustafa DOĞAN

Yüksek Lisans Tezi, Zootekni Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mete KARACAOĞLU
2013, 86 sayfa

Bu çalışma, Ege Bölgesi'nde üretilen hayıt (*vitex agnus-castus*) balının TSE bal standardı açısından tanımlanması ve bölge çam balının genel özelliklerinin, farklı analitik parametrelerle belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Araştırmada ayrıca, bölge ve ülkemiz açısından önemli ballardan, çam ve hayıt ballarının hasat sonrası depolanması, işlenmesi ve paketlenmesi aşamalarında, bekletme ve ısıl işlem uygulamalarının balların niteliklerini belirleyen en önemli iki faktör olan 5-HMF ve diastaz enzimi değişimleri incelenmiştir.

Çalışmada, Ege Bölgesi'nde, altı farklı arıcılık işletmesinde hasat edilen hayıt balı, yine altı farklı arıcılık işletmesinde hasat edilen ballar, Denizli İl Kontrol Laboratuvarında analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hayıt ballarının sırası ile ortalama pH değeri $3,75 \pm 0,033$, brix $82,09 \pm 0,07$, nem % $15,95 \pm 0,040$, 5-HMF $9,96 \pm 0,098$ mg/kg, diastaz sayısı $21,77 \pm 0,208$, glikoz % $33,23 \pm 0,729$, fruktoz % $40,53 \pm 0,281$, invertşeker (glikoz+fruktoz) % $73,961 \pm 0,651$, fruktoz/glikoz $1,223 \pm 0,025$, kül % $0,220 \pm 0,006$, serbest asitlik $26,561 \pm 0,3$ meq/kg, elektriksel iletkenlik $0,423 \pm 0,001$ mS/cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Çam ballarında ise, pH değeri $4,041 \pm 0,025$, brix $80,5 \pm 0,10$, nem $17,73 \pm 0,049$, 5-HMF $3,45 \pm 0,094$ mg/kg, diastaz sayısı $17,58 \pm 0,208$, glikoz $26,7 \pm 0,338$, fruktoz $35,4 \pm 0,184$, invertşeker (glikoz+fruktoz) $62,0 \pm 0,65$, fruktoz/glikoz $1,31 \pm 0,019$, kül % $0,506 \pm 0,006$, serbest asitlik $27,01 \pm 0,1$ meq/kg, elektriksel iletkenlik $1,177 \pm 0,001$ mS/cm⁻¹ olarak tesbit edilmiştir.

Bu çalışmada her iki bal çeşidinde de başlangıç değerleri, oda sıcaklığında farklı bekleme sürelerinde ve 60 °C 'de 24 saat bekletilmesi sonucu 5-HMF ve diastaz sayısı limit değerleri içinde tespit edilmiştir. Ancak hayıt ve çam balı 72 °C'de 24 saat bekletildiğinde, 5-HMF ve diastaz sayısı limit değerlerinin dışında belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Hayıt balı, Çam balı, 5-Hidroksimetilfurfural, Diastaz sayısı

ABSTRACT

EFFECTS ON NUMBER OF DIASTASE AND HYDROXYMETHYLFURFURAL OF HEAT TREATMENT AND WAITING PERIOD IN THE HONEYDEW AND HAYIT HONEY PRODUCED IN THE AEGEAN REGION

Mustafa DOĞAN

M.Sc. Thesis, Department of Animal Sciences
Supervisor: Prof. Dr. Mete KARACAOĞLU
2013, 86 pages

This study is conducted in order to define hayit honey which is produced in Aegean Region according to the standards of TSE and determine the general qualities of region's honeydew with respect to different analytical parameters. Moreover, in this research two most important factors that determine the qualities of honey 5-HMF and diastase enzyme levels of honeydew and hayit honey, which are important type of honey for region and our country, during the steps after harvesting honey which are storage, processing, packaging; holding and thermal processing applications are investigated.

In this study, hayit honey were obtained from six different beekeepers, similarly honeydew were also obtained from six different beekeepers in the Aegean region. All the honey samples were analyzed in Denizli Provincial Control Laboratory. From the result of, It was determined in the hayit honey average pH $3,75\pm 0,033$, brix $82,09\pm 0,07$, humidity % $15,95\pm 0,040$, 5-HMF $9,96\pm 0,098$ mg/kg, diastase $21,77\pm 0,208$, glucose % $33,23\pm 0,729$, fructose % $40,53\pm 0,281$, invert sugar (glucose+fructose) % $73,961\pm 0,651$, fructose /glucose $1,223\pm 0,025$, ash % $0,220\pm 0,006$, free acidity $26,561\pm 0,3$ meq/kg, electrical conductivity $0,423 \pm 0,001$ mS/cm-1, respectively. Also it was determined in the honeydew as ,pH $4,041\pm 0,025$, brix $80,5\pm 0,10$, humidity % $17,73\pm 0,049$, 5-HMF $3,45\pm 0,094$ mg/kg, diastase $17,58\pm 0,208$, glucose % $26,7\pm 0,338$, fructose % $35,4\pm 0,184$, invert sugar (glucose+fructose) % $62,0\pm 0,65$, fructose/glucose $1,31\pm 0,019$, ash % $0,506\pm 0,006$, free acidity $27,01\pm 0,1$ meq/kg, electrical conductivity $1,177\pm 0,001$ mS/cm⁻¹

In this study, the initial values of both varieties of honey at room temperature for different waiting times and 60 ° C for 24 hours as a result the number of 5-HMF and diastase in the limit values have been identified. But waiting was hayit and honeydew 72 ° C for 24 hours exceeded the limit values for the number of 5-HMF and diastase.

Key words: Hayit (*vitex agnus-castus*), honeydew, 5-Hydroxymethylfurfural, number of diastase.

ÖNSÖZ

Araştırmanın her aşamasında destek ve yardımlarını gördüğüm saygıdeğer tez danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Mete KARACAOĞLU'na teşekkürü borç bilirim. Araştırmada elde edilen verilerin değerlendirilmesi ve tez yazımı sırasında desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Aytül UÇAK KOÇ'a teşekkür ederim.

Ayrıca manevi desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma, tüm tez çalışmam boyunca vermiş oldukları sonsuz destek ve özveri için sevgili eşime içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa DOĞAN

Ağustos,2013

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| KABUL VE ONAY | iii |
| BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM | v |
| ÖZET | vii |
| ABSTRACT | ix |
| ÖNSÖZ | xi |
| SİMGELER | xv |
| ŞEKİLLER | xvii |
| ÇİZELGELER | xix |
| EKLE | xxi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ | 5 |
| 2.1. Balın Tanımı ve Sınıflandırılması | 5 |
| 2.2. Ege Bölgesi Çiçek ve Salgı Balları | 7 |
| 2.3. Balın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 8 |
| 2.4. Balda Kalite Kriterleri | 15 |
| 2.4.1. pH Değeri | 16 |
| 2.4.2. Briks (Suda Çözünmeyen Kurumadde) Derecesi | 17 |
| 2.4.3. Kül Miktarı | 17 |
| 2.4.4. Serbest Asitlik Değeri | 18 |
| 2.4.5. Elektriksel İletkenlik (mS/cm^{-1}) Değeri | 18 |
| 2.4.6. Nem İçeriği | 18 |
| 2.4.7. Şeker İçeriği | 20 |
| 2.4.8. Diastaz Sayısı (Aktivitesi) | 21 |
| 2.4.9. 5-Hidroksimetilfurfural Miktarı | 22 |
| 2.4.10. Pazara Sunuluş Aşamasına Gelene Kadar Geçirdiği Evreler | 25 |
| 2.4.10.1. Süzme ve dinlendirme | 26 |
| 2.4.10.2. Balın depolanması | 26 |
| 2.4.10.3. Isıtma | 27 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 35 |
| 3.1. Materyal | 35 |
| 3.2. Yöntem | 36 |
| 3.2.1. pH Tayini | 36 |

| | |
|---|----|
| 3.2.2. Rutubet (Nem) Tayini..... | 36 |
| 3.2.3. Briks (%Suda Çözünür Kuru Madde) Tayini..... | 36 |
| 3.2.4. Serbest Asit Muhtevasının Tayini..... | 36 |
| 3.2.5. Kül Tayini..... | 37 |
| 3.2.6. Elektrik İletkenliği Tayini..... | 38 |
| 3.2.7. Hplc ile 5-Hmf Tayini..... | 38 |
| 3.2.8. Diastaz Sayısı Tayini..... | 41 |
| 3.2.9. Balda Hplc ile Fruktoz,Glikoz ve Sakkaroz Muhtevasının Tayini..... | 44 |
| 3.2.10. Deneme Planı ve Süresi..... | 46 |
| 3.2.11. Verilerin İstatistik Analizi..... | 48 |
| | |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 49 |
| 4.1. Ege Bölgesi Hayıt ve Çam (Salgı) Balı Örneklerine Ait Tanımlayıcı Değerler..... | 49 |
| 4.1.1. pH Değerleri..... | 50 |
| 4.1.2. Kül Miktarları..... | 51 |
| 4.1.3. 5-Hidroksimetilfurfural Miktarları..... | 52 |
| 4.1.4. Nem Miktarları..... | 53 |
| 4.1.5. Brix (%Suda Çözünür Kuru Madde) Miktarları..... | 55 |
| 4.1.6. Serbest Asitlik Miktarları..... | 55 |
| 4.1.7. Elektriksel İletkenlik (mS/cm^{-1}) Değerleri..... | 56 |
| 4.1.8. Diastaz Sayısı..... | 57 |
| 4.1.9. Glikoz Miktarları..... | 58 |
| 4.1.10. Fruktoz Miktarları..... | 58 |
| 4.1.11. Sakkaroz Miktarları..... | 59 |
| 4.1.12. İvertşeker (Glikoz+Fruktoz) Miktarları..... | 59 |
| 4.1.13. Fruktoz / Glikoz Oranı..... | 61 |
| 4.2. Farklı Sürelerde Bekletilen Hayıt ve Çam Ballarında 5-HMF Miktarı ve Diastaz Sayısındaki Değişimler..... | 62 |
| 4.3.Farklı sıcaklıklarda ve Farklı Sürelerde Isıtılan Hayıt ve Çam Ballarında 5-HMF ve Diastaz Sayısındaki Değişimler..... | 65 |
| | |
| 5. SONUÇ..... | 69 |
| KAYNAKLAR..... | 71 |
| EKLER..... | 81 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 85 |

SİMGELER

| | |
|--------|---|
| HPLC | Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi |
| 5-HMF | 5- Hidroksimetilfurfural |
| BSE | Bovine Spongiform Ensefalopati |
| TSE | Türk Standartları Enstitüsü |
| HACCP | Kritik Kontrol Noktalarında Tehlike Analiz Sistemi |
| DN | Diastaz Sayısı |
| DNA | DeoksiriboNükleikAsit |
| UV-DAD | Ultraviyole-Diode Array Dedektör, diode dizi dedektör |

ŞEKİLLER

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. 5-Hidroksimetilfurfuralın kimyasal yapısı..... | 24 |
| Şekil 2.2. Yüksek basınçlı sıvı kromatografi cihazı..... | 41 |
| Şekil 2.3. UV spektrofotometre cihazı..... | 44 |
| Şekil 4.1. Sabit oda sıcaklığında ($24^{\circ}\text{C}\pm 2$) ,2 ay, 4 ay ve 6 ay bekletilen hayıt ballarında 5-HMF ve diastaz sayısındaki değişimler..... | 63 |
| Şekil 4.2. Sabit oda sıcaklığında ($24^{\circ}\text{C}\pm 2$), 2 ay ve 6 ay bekletilen çam ballarında 5-HMF ve diastaz sayısındaki değişimler..... | 64 |
| Şekil 4.3. 60°C 'de ve farklı sürelerde bekletilen (4 saat, 8 saat ve 24 saat) hayıt ve çam balı örneklerine ait diastaz sayısındaki değişimler..... | 66 |
| Şekil 4.4. 72°C 'de ve farklı sürelerde bekletilen (4 saat, 8 saat ve 24 saat) hayıt ve çam balı örneklerine ait diastaz sayısındaki değişimler..... | 66 |
| Şekil 4.5. 60°C 'de farklı sürelerde bekletilen (4 saat, 8 saat ve 24 saat) hayıt ve çam balı örneklerine ait 5-HMF değerlerindeki değişimler.... | 68 |
| Şekil 4.6. 72°C 'de farklı sürelerde bekletilen (4 saat, 8 saat ve 24 saat) hayıt ve çam balı örneklerine ait 5-HMF değerlerindeki değişimler..... | 68 |

ÇİZELGELER

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1. Çam balları ile çiçek ballarının bileşimleri..... | 10 |
| Çizelge 2.2. Salgı balının biyokimyasal analiz sonuçları..... | 11 |
| Çizelge 2.3. Yayla (Çiçek) balının biyokimyasal analiz sonuçları..... | 12 |
| Çizelge 2.4. Doğal Türk Ballarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri..... | 14 |
| Çizelge 2.5. Çam ve çiçek ballarındaki diastaz miktarındaki değişimler..... | 29 |
| Çizelge 2.6. Bal enzimlerinin hesaplanan yarı ömürleri..... | 30 |
| Çizelge 2.7. Çam ve çiçek ballarındaki 5-HMF miktarındaki değişimler..... | 33 |
| Çizelge 2.8. İki yıl süreyle oda sıcaklığında depolanmış balın bazı analitik parametrelerinin değişimi..... | 34 |
| Çizelge 3.1. Deneme planı ve süresi..... | 47 |
| Çizelge 4.1. Ege Bölgesi Hayıt Balı'na ait tanımlayıcı değerler..... | 49 |
| Çizelge 4.2. Ege Bölgesi Çam Balı'na ait tanımlayıcı değerler..... | 50 |
| Çizelge 4.3. Sabit oda sıcaklığında ($24^{\circ}\text{C}\pm 2$) belli periyotlarla (2 ay, 4 ay ve 6 ay) bekletilen hayıt ballarında 5-HMF ve diastaz sayısındaki değişimler..... | 63 |
| Çizelge 4.4. Sabit oda sıcaklığında ($24^{\circ}\text{C}\pm 2$) belli periyotlarla (2ay ve 6ay) bekletilen çam ballarında 5-HMF ve diastaz sayısındaki değişimler..... | 64 |
| Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda (60°C ve 72°C) ve farklı sürelerde ısıtılan hayıt ve çam balı örneklerine ait diastaz sayısındaki değişimler..... | 65 |
| Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda (60°C ve 72°C) ve farklı sürelerde ısıtılan hayıt ve çam balı örneklerine ait 5-HMF değerlerindeki değişimler..... | 67 |

EKLER

| | |
|---|----|
| EK 1. İşletmelere ait çam balı diastaz sayılarına ilişkin tanımlayıcı değerler..... | 81 |
| EK 2. İşletmelere ait çam balı 5-HMF değerlerine ilişkin tanımlayıcı değerler... | 82 |
| EK 3. İşletmelere ait hayıt balı diastaz sayılarına ilişkin tanımlayıcı değerler..... | 83 |
| EK 4. İşletmelere ait hayıt balı 5-HMF değerlerine ilişkin tanımlayıcı değerler.. | 84 |

1.GİRİŞ

Günümüzde yedi milyara ulaşan Dünya nüfusunun önemli bir kısmı büyük kentlerde yaşamaktadır. Her geçen gün işlenmiş ve hazır gıda tüketimi artmaktadır. Ancak gıdaların işlenmesi, pazara hazırlanması sırasında uygulanan ısıl işlemler ve dayanıklılığı artırmak için eklenen gıda katkı maddelerine yönelik endişeler daha yüksek sesle gündeme gelmektedir. Gelişmiş ülkeler başta olmak üzere tüm dünyada gıda güvenliği kavramı, doğal gıdalarla beslenme isteği daha çok ilgi uyandırmakta, bu yönde çabalar gittikçe artmaktadır.

İnsan neslinin devamı için yeterli gıda üretimi ve muhafazası tarih boyunca insanlar için hep öncelikli konu olmuştur. İnsanoğlunun bu uğurda sarf ettiği çabaları tarihsel gelişim süreci içerisinde değerlendirdiğimizde karşımıza daha çok üretmek (quantity), daha kaliteli üretmek (quality), ve daha güvenli üretmek (safety) olarak özetleyebileceğimiz evrimsel bir gelişim motifi çıkar. Bu gelişim evreleri elbetteki biri bitip diğeri başlayan evreler değildir. Bu gün bile halen her üçü de dünyanın önemseydiği konulardır. Ancak amaçların ve bu amaçlar doğrultusunda yapılan işlerin yoğunluğuna göre böyle bir segmentasyon yapılabilir. Örneğin daha çok gıda üretimi için, insan toplulukları daha geniş arazileri işlemek için mekanizasyon, sulama, evcilleştirme, hayvan sürüleri oluşturma konularına daha çok önem vermiş iken, bu alanda belirli bir noktaya gelindiğinde ve tüketicilerde kalite kavramı oluşmaya başladığında gıdaların kalitesini geliştirmeye yönelik çalışmalara daha çok yönelmiştir. Gıda güvenliği tüm bu tarihsel süreç içerisinde her zaman önemini korumuş olmasına rağmen bilim ve teknolojideki gelişmelerin ışığında 1990'lı yıllardan itibaren tüm dünyada her zamankinden çok daha önem kazanmış, “kabuk değişimi” olarak niteleyebileceğimiz bir süreç başlamıştır (Çalıcıoğlu, 2012).

Geçtiğimiz 20. yy'ın büyük bölümü önemli bilimsel buluşlara tanıklık etmiştir. Antibiyotiklerin enfeksiyöz hastalıkların sağaltımında kullanımının yaygınlaşması, aşılardan çeşitliliğinin ve kullanımının yaygınlaşması insan ömründe artışlara neden olmuş ve dünyada insan nüfusu özellikle 20.yüzyılın ikinci yarısından itibaren hızla artmıştır. Artan nüfusun beslenme ihtiyacını karşılamak için gıda üretimi de buna paralel olarak artmıştır. İşte bu dönemde dünyada gıda güvenliği ile ilgili krizler ortaya çıkmıştır. İngiltere’de halk arasında “deli dana hastalığı” olarak bilinen Bovine Spongiform Ensefalopati (BSE), Belçika’da dioksin, Uzakdoğu ülkelerinde “kuş gribi” olarak bilinen Avian Influenza, AB ülkelerinde

Salmonella, Fransa ve ABD’de *Listeria monocytogenes* krizleri halen hafızalarımızdan silinmeyen krizlerdir. Bu krizlere ek olarak, 1993 yılında ABD’de, gıdalarda o tarihe kadar nadir rastlanan *E.coli* O157:H7 patojeni ile kontamine, az pişmiş hamburger tüketiminden kaynaklanan bir salgında 700 kişinin hastalanması ve 4 çocuğun ölmesi ile bu ülkede gıda güvenliği politikalarının kamuoyu tarafından ciddi şekilde sorgulanmasına ve daha güvenli gıda üretimi için kamuoyu baskısının doğmasına neden olmuştur. Bu kamuoyu baskının sonucunda, yeni politikanın temeli “çiftlikten sofraya gıda güvenliği” prensibi olarak benimsenmiştir. NASA’nın insanlı uzay aracı projesinde astronotların gıdalarının hazırlanmasında kullanılan “Tehlike Analizleri ve Kritik Kontrol Noktaları (Hazard Analysis and Critical Control Points, HACCP)” sistemi bir gıda güvenliği politikasına dönüştürülmüştür. HACCP sistemi, gıda zincirinin tüm halkalarında ortaya çıkabilecek biyolojik, kimyasal ve fiziksel gıda güvenliği tehditlerinin yok edilmesine yada minimize edilmesi esasına dayanan bir koruma-kontrol sistemidir. Son üründen ziyade, “üretimin kontrolünü” hedefler (Çalıcıoğlu,2012).

Kısaca HACCP, harfleriyle anılan Kritik Kontrol Noktalarında Tehlike Analiz Sistemi yani İngilizce Hazard Analysis and Critical Control Points kelimelerinin kısaltmasıdır. HACCP, herhangi bir gıda prosesindeki mevcut tehlikeleri kontrol altına alarak ve riskleri en düşük düzeyde tutmak için gerekli kademeleri tayin ederek, güvenilir gıda üretimini amaçlayan bir sistemdir. Bu sistem içerisinde bahsedilen tehlike kavramı, insan tüketimi için güvenli olmayan bir gıdanın neden olabileceği, biyolojik, kimyasal ve fiziksel özellikler anlamındadır (Topal, 2001).

Gelişmiş ülkelere başlanarak tüm dünyada gıda güvenliği veya üretimin kontrolü kavramı, doğal gıdalarla beslenme isteğini gittikçe arttırmaktadır. Bal, en yaygın olarak üretilen doğal gıdalardandır. Ancak balın soframıza gelene kadar geçirdiği evreler yani hasadı, süzme, dinlendirme, depolama, dolun ve paketleme aşamalarındaki birtakım ürün işleme teknikleri özellikle balın sağlıklı üretimi ve kalitesi konusunda bazı sıkıntılara yol açabilmektedir. Son yıllarda nüfusun çoğalmasına paralel olarak tüketimin artması sonucu bunu karşılayacak insanların daha çok kentlere göç etmesi ile birlikte kırsal alanlarda üretimin azalmasına yol açmıştır. Balın sağlıklı beslenmedeki öneminin artması sonucu talep artmış ve bununla birlikte artan ihtiyacı karşılamak için tağışlı olarak piyasaya sürülmeye başlanmıştır. Piyasaya sürülen bu balların içeriklerinin bilinebilmesi için kimyasal

bileşiminin ve değişkenliğinin (özellikle 5-HMF ve diastaz enzimi gibi) analiz edilerek ortaya konması gerekmektedir.

Çocuklar başta olmak üzere tüm yaş gruplarınca tüketilen balın kimyasal kalitesinin belirlenmesi, özellikle depolama koşullarına bağlı olarak HMF ve diastaz gibi bazı kalite niteliklerinin değişmesi nedeniyle gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından önem taşımaktadır. Şeker miktarı yüksek, teknolojisi gereği ısı işlemleri görmüş birçok gıdada artan HMF, gıdanın organoleptik özellikleri ve sağlık üzerine olumsuz etki oluşturabilmesi dolayısıyla sınırlandırılmıştır. Doğal bir gıda olan balın kalite değerlendirilmesinde kullanılan HMF değerinin, gerek balın işlenmesi sırasında yüksek sıcaklık uygulamaları gerekse muhafaza edildiği ortamın sıcaklığı ve muhafaza süresine bağlı olarak artışı; renkte esmerleşmeye, tat ve kokuda değişimlere, besleyici değerinde kayıplara neden olmaktadır. Ayrıca son yıllarda yapılan çalışmalarla HMF ve onun türevleri olan 5-klorometilfurfural ile 5-sülfoksimetilfurfuralin sitotoksik, genotoksik, mutajenik ve karsinojenik etkilerinin ortaya konulması halk sağlığı yönünden önemini gözler önüne sermektedir (Küplülü ve Kahraman, 2011).

Balın depolanması sırasında kaliteyle ilgili en önemli etmenler; depolama yerinin sıcaklığı, nemi, ambalaj kaplarının özelliği ve depolama süresidir. Uygun olmayan depolama koşulları balın 5-HMF içeriğini arttırmaktadır. Bunun yanı sıra diastaz ve invertaz enzimlerinin azalması ve fermentasyonun artmasında uygun olmayan depolama koşullarının sonuçlarıdır. Ayrıca sıcaklığın etkisiyle şekerler, enzim, lakton ve asitlikte azalmalar görülür. Balda diastaz enziminin varlığı, bir kimyasal tehlike değil, tam tersine istenen bir durumdur. Ancak bu enzimin aktivitesindeki düşüş, 5-HMF maddesinin miktarının artışında olduğu gibi, balın aşırı ya da yanlış ısıtılmasının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Ege Bölgesi'nde üretilen hayıt (*vitex agnus castus*) balının TSE bal standardı parametreleri açısından tanımlanması ve bu balların işlenmesi sırasında uygulanan ısıtma ve depolama süresinin, balın niteliğini ve kalitesini etkileyen en önemli faktör olan 5-HMF ve diastaz enzimi açısından meydana gelen değişimler araştırılmıştır. Böylece, ülkenin kıt kaynaklarından zor koşullarda üretilen balların

besleme değeri azalmadan, zararlı 5-HMF miktarı artmadan pazara sunulmasına yönelik bazı bilgiler üretilecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Arıcılık, bitkisel kaynakları, arıyı ve emeği birarada kullanarak, insanın var oluşundan bu yana beslenme, sağlık, koruma ve sağaltma amacıyla kullanılmaktan vazgeçemediği bal, polen, propolis, arı sütü, arı zehri gibi ürünler ile günümüzde arıcılığın önemli gelir unsurlarından olan ana arı , oğul, paket arı gibi canlı materyal üretme faaliyetidir. Arıların tozlaşmadaki etkin rolü düşünülürse arıcılığın tarım sektörü içerisinde asla küçümsenmemesi ortaya çıkar (Fıratlı vd., 2000).

2.1. Balın Tanımı ve Sınıflandırılması

Türk Gıda Kodeksi 2012/58 sayılı Bal Tebliği'nde Bal; bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı (*Apis mellifera*) tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirilerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürün'' olarak tanımlanmıştır (Anonim; 2013a).

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

Türk Gıda Kodeksi Tebliği'ne göre ballar şu şekilde sınıflandırılmıştır (Anonim, 2013a).

Kaynağına Göre Bal:

- Doğal petekli bal: Modern kovanlarda, içerisinde temel petek kullanılmadan, arılar tarafından peteği ile beraber üretilen balı,
- Karakovan balı: İçerisinde temel petek kullanılmadan, karakovanlarda arılar tarafından peteği ile beraber üretilen balı,

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

Eğer balın kaynağı belirli bir çiçek veya bitki ise ve bal bu bitki veya çiçeğe ait duyuşal, fiziksel, kimyasal ve mikroskopik özellikleri belirgin şekilde taşıyorsa, ürün ismi "ayçiçeği balı, ıhlamur balı" gibi orijin aldığı çiçek veya bitkinin adı verilir.

Üretim ve/veya Pazara Sunuluş Şekline Göre Bal:

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

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

2.2. Ege Bölgesi Çiçek ve Salgı Balları

TSE 3036 Bal Standard'ında, çiçek balını arıların bitki çiçeklerindeki nektarlardan yaptıkları bal (ıhlamur, yonca, narenciye, pamuk, üçgül, kekik, püren, akasya, funda vb.), salgı balını ise; bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin *-Hemiptera-* salgılarından elde edilen bal olarak tanımlanmaktadır. Salgı balının en tipik örnekleri ise; çam, meşe, kayın, ladin ve yaprak balıdır (Anonim, 2013b).

Çam balının kaynağı, Ege ve Akdeniz kıyılarında, özellikle Muğla ve Aydın kıvılçamları üzerinde yaşayan ve halk arasında "basra"(*marchelina hellenica*) olarak isimlendirilen böceğın, tatlı bir sıvı salgısıdır. Ergin "basra", pamukçuk içinde, ağaç kabukları arasındadır ve hortumlarını, ağaçların iletim demetlerine sokarak beslenirler. İletim demetlerindeki özsuyun, % 80'i şekerdir. Az miktarda, protein vardır. Böcek, protein ihtiyacını karşılayabilmek için özsuyu emmek zorundadır. Fazla gelen karbonhidratlar da, ifraz edilmektedir. Bal çiğı adı verilen bu atık, gül kırmızısı renkte ve hoş kokulu olup, arı tarafından kovanlara taşınmaktadır (Anonim, 2013c).

Ege Bölgesi'nde olmak üzere eylül ayı ile birlikte koloniler çam balı üretim alanlarına taşınır. Bölgede yaygın olan kıvılçam ormanlarında basıra da denilen salğıdan çam balı üretilir. Çam pamuklu koşnili (*Machelina helenica*) İstanbul'dan Antalya'ya kadar geniş Batı Anadolu kıvı kıvılçam alanlarında bulunursa da özgün ekolojik istekleri nedeniyle Ege Bölgesi'nin ağırlıklı olarak Muğla ve Aydın illerindeki özel alanlarda ekonomik bal üretimine olanak verir. Dünya çam balı üretiminin % 90'nı Ege Bölgesi'nde üretilmektedir. Muğla ili başta olmak üzere Kuşadası -Davutlar ve Dilek Yarımadası, Milas, Bodrum, Marmaris, Datça ve Fethiye önemli çam balı üretim alanlarıdır.

Ege Bölgesi arıcılık işletmelerinde temel ekonomik amaç çok büyük ölçüde bal üretimidir. Bölgede yıllara göre değişmekle birlikte 5-15 bin ton çam balı üretilmektedir. Ege Bölgesi'nde arılara kaynak sağlayan bitki örtüsü bakımından da zengin olup; ovalarda başta pamuk ve mısır olmak üzere tarımsal yönden ekonomik değere sahip bitkiler, ormanlar, çayır-meralar, zeytinlikler, narenciye bahçeleri, kestanelikler, laden (*cistus spp.*), hayıt (*Vitex agnus castus*) çiriş otu (*Asphedolus aestivus*) ve püren (*Calluna vulgaris*) alanları, makiler, bozkırlar ve doğal ortamda oluşan kargan (karabaş, *Lavandula stoechys*) kekik (*Tymus spp.*), kapari (*Capparis spinosa*), adaçayı (*Salvia spp.*), taş yoncası (*Melilotus officinalis*), üçgül (*Trifolium spp.*) gibi otsu bitkilerden oluşmaktadır. Bölgenin batı kesiminde kızılçam ormanları makilerden sonra başlar ve 1000 m'den sonra yerini karaçam ormanlarına bırakır (Karacaoğlu ve Uçak Koç, 2007).

Yine aynı şekilde Ege bölgesinde, ormaniçi ve çevresinde yetişen ve doğal bitki örtüsü içerisinde bulunan ve 10-15 Haziran tarihinden sonra yaz döneminde bölgenin hemen en önemli ballı bitkisi olan hayıt (*vitex agnus-castus*) çiçeklenmeye başlar. Hayıt bitkisinin çiçeklendiği haziran ortasından temmuz ortasına kadar geçen dört haftalık süre içerisinde bitkinin bulunduğu alanlarda çok az ya da hiç nektarlı bitkinin olmaması nedeniyle bu dönemde üretilen ballar hayıt balı olarak değerlendirilmektedir. Ancak hayıt balı gerek iç tüketim gerekse dış satımda hak ettiği yeri bulduğunu söylemek oldukça zordur (Karacaoğlu ve Uçak Koç, 2007).

2.3. Balın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Türkiye'de üretilen ve pazara sunulan balların büyük bir kısmı farklı bitki türlerinin nektar veya salgılarını içermektedir. Söz konusu bu durum balların farklı orjinlere (köken) sahip olmasına neden olmaktadır.

Balın kimyasal ve fiziksel özellikleri bitkinin orjinine, hasad zamanı ile hasad sırasında uygulanan işlemlere ve muhafaza yöntemlerine göre değişiklik göstermektedir. Tamamen doğaya bağımlı olarak elde edilen balın bileşimi yörelere ve çeşidine göre incelendiğinde farklılıklar göstermektedir. Genel olarak bal yaklaşık % 80 değişik şekerler, % 17 ise sudan meydana gelmektedir. Geriye kalan % 3'lük kısım enzimler olmak üzere değerli maddelerden oluşmaktadır (Şahinler, 2004). Silici ve Tolon (2002), çam salgı balı (*Pinus brutia*) üzerinde yaptıkları bir çalışmada mineral madde miktarını % 0.36, nem oranını % 19.80,

asitlik değerini 27.0 meq kg⁻¹, pH değerini 4.5, HMF miktarını 8.80 mg kg⁻¹, invertşeker miktarını % 67.60 ve sakaroz miktarını % 1 olarak belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda elde ettikleri değerlerin tüm standartlara uygun olduğunu vurgulamışlardır. Diğer bir çalışmada Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000) ile Tolon (1999) bal örneklerinde nem oranını %17.05 ile % 16, HMF içeriklerini 3.3 mg kg⁻¹ ve 12.11 mg kg⁻¹, sakaroz oranını % 4.18 ve %1.8, diastaz sayısını 14.6 ve 11.23 olarak bildirmişlerdir.

Yayla (çiçek) balı ile salgı balı arasındaki farklılığı belirlemede kullanılan en önemli ölçüt elektrik iletkenliğidir. Elektriksel iletkenlik, balın elde edildiği bitki kaynağı ile içerdiği kül oranının belirlenmesinde kullanılan bir özelliktir. Balın asitliği ve kül içeriği artıkça elektriksel iletkenliği de artmaktadır. Salgı ballarının elektriksel iletkenliği 0.8mS/cm'den, kül miktarı ise % 0.5'den daha yüksektir (Yücel, 2008).

Piazza vd.,(1991)'e göre, kül miktarı ile elektriksel iletkenlik arasında doğrusal bir korelasyon vardır. Genellikle salgı ballarının elektriksel iletkenliğinin çiçek ballarından daha fazla olduğu bildirilmektedir (Bogdanov vd., 1996).

Bal içerdiği maddelerin çeşitliliği nedeniyle oldukça karmaşık bir yapı gösterdiği gibi, çeşitli yörelere ve elde edilş zamanlarına göre de oldukça farklı yapılar gösterebilmektedir. Crane (1975), çam balı ile çiçek balının bileşimi Çizelge 2.1'de belirtilmiştir.

1956-1957 yıllarında White, 490 çiçek, 14 salgı balını analiz ederek salgı ve çiçek balları arasındaki farkları incelemiş ve salgı ballarındaki glikozun çiçek ballarına göre % 5.2, fruktozun %6.4 daha düşük olduğunu bulmuştur (Börekeçioğlu,1987). Buna karşılık indirgen disakkaritler ve oligosakkaritlerin daha fazla olduğu saptanmıştır (Doner, 1977).

Çiçek ballarının asitlik düzeyi çam ballarına göre daha yüksektir (Crane, 1975). Salgı ve karışım ballarında, topraktaki tampon, tuz ve demir miktarının yüksekliğine bağlı olarak, asitlik düzeyi düşük, dolayısı ile pH daha yüksektir (Keskin, 1982). Bunun yanısıra balın uzun süre çinko galvanize kaplarda depolanması asitliği yükseltir ve pH'yı düşürür (Kleinschmidt, 1997).

Çizelge 2.1. Çam balları ile çiçek ballarının bileşimleri (Crane, 1975)

| Bileşen | Çiçek Balı | | | Çam Balı | | |
|------------------------|------------|-------|--------|----------|-------|--------|
| | Ort. | En az | En çok | Ort. | En az | En çok |
| Su % | 17.2 | 13.4 | 22.9 | 16.3 | 12.2 | 18.2 |
| Fruktoz,% | 38.19 | 27.25 | 44.26 | 31.80 | 23.91 | 38.12 |
| Glikoz (%) | 31.28 | 22.03 | 40.75 | 26.08 | 19.23 | 31.86 |
| Sakaroz (%) | 1.31 | 0.25 | 7.57 | 0.80 | 0.44 | 1.14 |
| Maltoz (%) | 7.31 | 2.74 | 15.98 | 8.8 | 5.11 | 12.48 |
| Yüksek Şekerler(%) | 1.50 | 0.13 | 8.49 | 4.70 | 1.28 | 11.50 |
| pH | 3.91 | 3.42 | 6.10 | 4.45 | 3.90 | 4.88 |
| Serbest Asitlik | 22.03 | 6.74 | 47.19 | 49.07 | 30.29 | 66.02 |
| Lakton | 7.11 | 0 | 18.76 | 5.80 | 0.36 | 14.09 |
| Toplam Asitlik | 29.12 | 8.68 | 59.49 | 54.88 | 34.62 | 76.49 |
| Kül Miktarı (%) | 0.169 | 0.020 | 1.028 | 0.730 | 0.212 | 1.185 |
| Lakton/serbest asitlik | 0.335 | 0 | 0.950 | 0.127 | 0.007 | 0.385 |
| Azot (%) | 0.041 | 0 | 0.133 | 0.100 | 0.047 | 0.223 |
| Diastaz | 20.8 | 2.1 | 61.2 | 31.9 | 6.7 | 48.4 |
| Tayin Edilemeyen (%) | 3.1 | 0 | 13.2 | 10.1 | 2.7 | 22.4 |

Çiçek balı (3.6-4.5 pH) salğı balına göre (4.0-5.4 pH) daha asidiktir. Ancak salğı balı daha fazla asit içermektedir. Salğı balında pH değerinin yüksek olmasına rağmen daha az asidik olması proteinler, mineral maddeler ve tuzların etkisinden kaynaklanmaktadır (Şahin, 1998).

Salğı ballarının özelliklerine ilişkin Sunay ve Boyacıoğlu'nun 2008 yılında yaptıkları çalışmada elde ettikleri veriler Çizelge 2.2.'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. Salgı balının biyokimyasal analiz sonuçları (Sunay ve Boyacıoğlu, 2008).

| Bileşenler | Ortalama | Minimum | Maksimum |
|---------------------------------|----------|---------|----------|
| Nem (%) | 17.80 | 15.40 | 19.20 |
| Asitlik (m.q.gr/kg) | 28.70 | 18.50 | 40.00 |
| Diastaz sayısı (DN) | 21.50 | 13.00 | 29.50 |
| HMF (mg/kg) | 6.00 | 2.40 | 12.10 |
| İletkenlik ($\mu\text{s/cm}$) | 943 | 531 | 1613 |
| Glikoz (%) | 27.50 | 22.00 | 34.10 |
| Fruktoz(%) | 33.00 | 27.00 | 37.80 |
| Fruktoz/Glikoz | 1.20 | 1.10 | 1.31 |
| Yüksek şekerler (%) | 7.60 | 1.60 | 14.80 |
| Glikoz/Su | 1.90 | 1.50 | 2.20 |
| Toplam disakkaritler (%) | 8.60 | 6.10 | 10.90 |
| Nişasta/ Polen | 2.90 | 0.40 | 23.40 |

Sunay ve Boyacıoğlu'nun 2008 yılında yayla (çiçek) ballarının özelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada elde edilen veriler Çizelge 2.3.'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.3. Yayla (Çiçek) balının biyokimyasal analiz sonuçları (Sunay ve Boyacıoğlu, 2008).

| Bileşenler | Ortalama | Maksimum | Minimum |
|---------------------------------|----------|----------|---------|
| Nem (%) | 18.31 | 21.53 | 16.10 |
| Asitlik (meq/kg-1) | 28.52 | 71.50 | 15.00 |
| Diastaz sayısı (DN) | 18.36 | 30.00 | 4.00 |
| HMF (mg/kg) | 5.07 | 21.12 | 2.88 |
| İletkenlik ($\mu\text{s/cm}$) | 553 | 1561 | 204 |
| Glikoz (%) | 35.43 | 41.30 | 30.02 |
| Fruktoz (%) | 39.63 | 47.20 | 26.57 |
| Fruktoz/Glikoz | 1.12 | 1.49 | 0.77 |
| Yüksek şekerler (%) | 1.21 | 10.46 | 0.02 |
| Glikoz/Su | 1.94 | 2.36 | 1.61 |
| Toplam disakkaritler (%) | 5.37 | 14.43 | 0.54 |
| İnvert şeker (%) | 73.82 | 78.46 | 65.6 |
| Sakkaroz (%) | 2.29 | 4.99 | 0.53 |

Hemen hemen bütün bal çeşitlerinde fruktoz, glikoza oranla daha fazla bulunur. Çamlık bölgelerde üretilen salgı ballarında glukoz – fruktoz miktarları çiçek ballarına göre daha düşüktür. Balda glukoz miktarı kristalizasyona neden olmakta ayrıca balın kalitesini etkilediği için ballarda şekerlerin belirlenmesi önemlidir. Sakkarozun baldaki miktarı, balın olgunlaşma derecesine ve nektarın bileşimine göre değişir. Erken hasat edilen olgunlaşmamış ballar fazla miktarda sakkaroz

ihtiva eder. Bal standartında belli edilen sakkarozun miktarından fazla ise hile yapıldığı akla getirilebilir (Tutkun,2000; Köse,1986).

Bala renk veren başlıca maddeler klorofil, karoten, ksantofildir. Balın rengi, içerdiği flavonoidlerle doğru orantılı olarak değişmekte olup koyu renkli ballarda flavonoid miktarı daha fazladır. Flavonoid bala renginin yanında antioksidant özellik (serbest radikallerin etkilerini nötralize eden, kanser, kalp hastalıkları ve erken yaşlanmaya neden olabilecek zincir reaksiyonlarını engelleyen moleküller) de vermektedir. Kestane balı çok fazla flavonoid içermesinden dolayı antioksidant özelliği en yüksek baldır (Yurtsever ve Sorkun, 2002).

Türkiye’de üretilen doğal ve yapay balların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili olarak Sorkun (Sorkun vd., 2002) ve arkadaşlarının yaptığı araştırma Çizelge 2.4.’de verilmiştir.

Abu-Tarbaush vd.(1993) ve Singh ve Bath (1997)’a göre balın kül ya da toplam mineral miktarı yörenin bitki örtüsüne bağlıdır. Balın kül miktarı Morinova vd.’nin bulgularına göre % 0.365-0.709, Soria et vd.’nin bulgularına göre ise % 0.003-0.999 arasındadır. Ivanov ’a göre salgı balının çiçek balından bir farkı da daha fazla kül içermesidir.

Balın polarize ışığı çevirme yönü ve miktarı bal çeşitlerine göre değişmektedir. Çiçek balları polarize ışığı sola, salgı balları ise polarize ışığı sağa çevirir. Normal ve olgunlaşmış baldan hazırlanan taze solüsyonlar polarize ışığı sola çevirirken, sakkarozu fazla ballar ile dekstrince zengin olan bal özü ise polarize ışığı sağa çevirirler. Sakkarozdan yapılmış suni balın tespitinde balın bu özelliğinden faydalanılmaktadır (Anonim, 2013d).

Çizelge 2.4. Doğal Türk Ballarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Sorkun vd., 2002)

| Bileşim Ögesi | Bal Çeşitleri | | | | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------|-------|-------|--------|----------------------|-------|-------|-----------|
| | Çiçek Balları (n=127) | | | | Salgı Balları (n=33) | | | |
| | Min. | Maks. | Ort. | St.Sp. | Min. | Maks. | Ort. | St.Sp. |
| Nem(%) | 4.00 | 21.80 | 17.35 | 0.85 | 13.60 | 19.60 | 17.2 | 0.37 |
| pH | 3.16 | 4.77 | 4.03 | 0.15 | 4.12 | 5.30 | 4.26 | 0.09 |
| Toplam Asitlik (meq/kg bal) | 15.0 | 64.68 | 29.33 | 4.08 | 16.65 | 50.51 | 32.01 | 2.81 |
| Diastaz Sayısı | 5.00 | 50.00 | 22.68 | 4.07 | 10.90 | 38.50 | 25.29 | 2.33 |
| Fruktoz | 32.78 | 46.52 | 34.29 | 1.14 | 31.30 | 43.90 | 37.49 | 0.56 |
| Glikoz | 26.1 | 48.50 | 27.04 | 0.99 | 26.05 | 35.21 | 31.55 | 1.09 7 |
| Fruktoz/Gl ikoz | 1.01 | 1.68 | 1.08 | 0.05 | 1.02 | 1.38 | 1.19 | 0.04 |
| Sakkaroz | 0.24 | 15.02 | 3.91 | 0.92 | 1.33 | 10.18 | 5.98 | 0.87 |
| Prolin | 15.87 | 96.30 | 59.80 | 10.26 | 17.14 | 67.46 | 37.21 | 2.96 |

Çiçek balları açık renklerden koyu kahverengiye kadar değişiklik gösterirken çam balı koyu kahverengidir. Baldaki berraklık ve şeffaflık içerdiği polen ve diğer maddelerin yoğunluğuna bağlıdır. Balın akıcılığa karşı koyma özelliği olarak

bilinen viskozitesi, içerdiği su oranı ile yakından ilgilidir. Koyu ve yavaş akan balların viskozitesi yüksekken açık renkli ve gevşek bünyeli balların viskozitesi daha düşüktür. Dolayısıyla çam ballarının viskozitesi çiçek ballarına göre daha düşüktür.

1930 yılında Yeni Zelanda'da, Thomson adlı bir araştırmacı, balın rengi ile kimyasal bileşimi arasındaki ilişkiyi incelemiş, koyu renkli ballarda, amino asit ve şeker miktarı ile mineral maddelerden; özellikle demir, bakır, mangan miktarlarının fazla olduğunu ve baldaki mineral maddeler arttıkça, rengin koyulaştığını bildirmiştir (Anonim, 2013e).

2.4. Balda Kalite Kriterleri

Balın kalitesini ve kimyasal özelliklerini değerlendirmede en önemli faktörler renk tespiti, şeker oranı, nem içeriği, suda çözünmeyen madde oranı, elektrik iletkenliği, serbest asitlik, diastaz aktivitesi ve hidroksimetil furfural içeriğidir (Bogdanov, 2002).

Diastaz sayısı ve 5-HMF düzeyi, bal kalitesinin belirlenmesi için yaklaşık 75 yıldır kullanılan kimyasal kalite kriterleridir. Aşırı ısı işlemi uygulanmış ya da uzun süre depolanmış ballar ile taze balların ayırt edilmesinin en pratik yolu diastaz ve HMF aktivitelerinin ölçülmesidir (White,1994).

Balın önemli kalite kriterleri arasında ısıtma sonucu ortaya çıkan 5-hidroksimetilfurfuraldır. Özellikle pH'sı 5 ve altında olan ballarda fruktoz ve glikozun dehidrasyonu ile oluşmaktadır. 5-HMF miktarı balın tazeliğinin en önemli göstergesidir (Turhan vd.,2008). Bal kalitesinin belirlenmesinde fiziksel, kimyasal, melitopalinolojik (balın mikroskopik analizi) ve organoleptik analizlerinin birlikte yapılması gerekmektedir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar özellikle bitki kaynağına, içeriğini oluşturan nektar ve polenin rengine, nemine, şeker ve protein içeriğine göre değişmektedir (Fallico vd., 2009).

Aynı yapıdaki ballara uygulanan farklı işlemler balın kalitesini en önemli ölçüde etkilemektedir. Depolama süresi ve koşulları, nem oranı, hasat ve süzme sırasındaki işlemler ve ısıtma gibi hususlar balın kalitesine rol oynayan etmenlerin başında gelmektedir. Bir süreyle depolanan ballarda genel olarak yüksek düzeyde azot, kül, hidrojen iyonu konsantrasyonu (düşük pH), nem ve bileşik şekerler

bulunmuştur (Dumronglert, 1983; Doğaroğlu, 1999). Aynı düzeye ait balların depolama süresine bağlı olarak kompozisyonlar değişiklik göstermektedir.

Genel olarak ballar toplandığı değişik bitki kaynaklarına göre farklı aroma, tat, renk, yoğunluk ve kristalizeye sahiptir. Balın temel bileşimi karbondhidrattır. Karbonhidratların ise % 85-95'i glukoz ve fruktozdan ibarettir. Ayrıca sakkaroz, maltoz, isomaltoz, melezitöz ve laktöz gibi şekerler bulunur. Balın yapısında karbondhidratlardan başka organik asitler, amino asitler (lisin, histidin, arginin, aspartik asit, serin, glutamik asit, prolin, glisin, alanin, valin, metionin, lösin, izölösün, triosin, fenilalanin, triptofan), mineraller (potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, demir, bakır, mangan, klor, fosfor, kükürt, kükürt dioksit, iyot) vitaminler (riboflavin, pantotenik asit, niasin, tiamin, piridoksin, askorbik asit), enzimler (amilaz, sakkaroz, invertaz, fosfotaz, katalaz, glukoz oksidaz) ve aroma maddeleri mevcuttur (Crane, 1975; Yaniv and Rudich, 1996; Sunay vd., 2003; Silici, 2004; Şahinler vd., 2004). Echigo vd., (1986) ballar üzerinde yaptıkları bir araştırmaya göre, %22,0 su; %79,70 karbondhidrat; %0,2 protein; %0,03 toplam azot; %73,0 toplam şeker ve %0,1 kül değerlerini bulmuşlardır.

Balların kaynağından gelen fiziksel ve kimyasal özellikleri balın kalitesini belirlemekte olup, bu faktörlerin yanısıra hasattan pazara sunuluş aşamasına kadarki evrelerde (filtreleme, depolama, ısıtma vb.) yapılan işlemler kalitenin belirlenmesine ve sağlıklı bal tüketiminin sağlanması önemli ölçüde etki etmektedir.

2.4.1. pH Değeri

Bal; tipik asitli bir ortam olup, genel olarak pH değeri 3,20–4,50 arasında değişmektedir. Bu asitlik temel olarak, nektarın olgunlaşması sırasında enzimin etkisinin sonucunda meydana gelen glüktonlakton / glükonik asit içeriğinden kaynaklanmaktadır (White 1975).

Balın pH değerinin düşük olması, birçok bakteri türünün ve özellikle hayvansal kökenli patojen bakterilerin gelişimini engellemede etkilidir. Çünkü bu tür bakterilerin optimum gelişim pH değerleri genel olarak 7,2–7,4 arasında değişmektedir (Molan, 1992). Balın pH değerini, içindeki farklı asitlerin miktarı ve mineral (kalsiyum, sodyum, potasyum ve diğer kül bileşikleri) içeriği ile ilişkilidir.

Mineral tuzlar ile zengin ballar genel olarak yüksek pH değerlerine sahiptir (Lawless vd., 1996).

Balın pH değerinin, balın ekstraksiyon ve depolama üzerine büyük önemi vardır. Çünkü, pH değeri, tekstür, stabilite ve raf ömrü üzerinde etkilidir (Terrab vd., 2004).

2.4.2. Briks (%Suda Çözünmeyen Kurumadde) Derecesi

Briks derecesi, ağırlıkça suda çözünen maddelerin yüzdesidir ve balın briksi daha çok içerdiği şekerlerden kaynaklanmaktadır (Cavia vd., 2002). Hileli balın briks değeri ve şeker içeriği doğal balınkinden farklı olabilmektedir. Balın doğal briks derecesinin % 78.8- 84.0 arasında ve ortalama 81.9 dolayında olduğu belirtilmektedir. Ayrıca nem ve şeker içeriği arasında da bir ilişki bulunmaktadır (Conti, 2000).

2.4.3. Kül Miktarı

Baldaki kül miktarı yapısındaki mineral madde miktarı ile ölçülmektedir. Bu nedenle mineral madde miktarı yüksek olan koyu renkli balların kül miktarları da yüksek çıkmaktadır. Balın rengi ve kimyasal yapısı arasında yakın bir ilişki bulunmaktadır. Koyu renkli ballarda aminoasitler ve şekerler arasında yoğun bir etkileşim olduğu öne sürülmektedir. Bu durumda balın rengi kül ve amino asit/şeker oranıyla ilgilidir (Tolon,1999). Crane (1975) ve Enistegil (1977) yaptıkları çalışmalarda, ballar arasında kül miktarının en fazla çam ballarında olduğunu belirtmişlerdir.

Tatsuno vd., (1968), Japonya'da 32 bal örneği üzerinde yaptıkları çalışmada kül miktarını % 0-0.32 değerleri arasında saptamışlardır.

Tolon (1999)'un tezinde ortalama kül değerleri % 0,39 ile % 0,58 arasında değişiklik göstermiştir. Crane (1975) ve Eniştegil (1977) yaptıkları çalışmalarda, ballar arasında kül miktarının en fazla çam ballarında olduğunu belirtmişlerdir.

Ankrah (1998), Afrika'nın Ghana şehrinde topladığı bazı bal örneklerinin nem, kül, şeker seviyeleri, nitrojen ve mineral madde içeriklerini analiz etmişlerdir. Araştırmacı çalışmada nem miktarını % 18.8, kül miktarını % 0.8, indirgen şekerleri invertşeker olarak % 57.0 ve sakarozu ise % 3.0 olarak tespit etmiştir.

2.4.4. Serbest Asitlik Değeri

Enzimlerin zamanla asit oluşturması nedeniyle, yüksek düzeyde enzim içeren balların daha fazla asit oluşumuna neden olabilecekleri belirtilmiştir (Crane 1975; Doğaroğlu 1999).

Balların asitlik derecesi malik asit olarak ölçülmekte ve genellikle % 0.1 ile % 0.4 arasında değişmektedir. Yapısında % 0.4' den fazla asit bulunan ballar şüpheli ve sakıncalıdır (Keskin, 1982). Asitlik; serbest, laktonik ve toplam asitlik olarak ayrılmaktadır. Toplam asitlik serbest ve laktonik asitlerin toplamı olup, serbest asitlik özellikle glukonik asit kaynaklı organik asitlerle belirtilmektedir (Downey vd., 2005)

2.4.5. Elektiriksel İletkenlik (mS/cm^{-1}) Değeri

Elektiriksel iletkenlik, balların çeşidinin saptanmasında yararlanılan önemli kriterlerden biridir. Elektiriksel iletkenlik ile kül miktarı arasında doğrusal bir korelasyon vardır (Piazza vd., 1991). Genellikle salgı ballarının elektiriksel iletkenliğinin iek ballarından daha fazla olduğu bildirilmektedir (Bogdanov vd., 1996).

Balın asitliği ve kl içeriği artıkça elektiriksel iletkenliği de artmaktadır. Salgı ballarının elektiriksel iletkenliği 0.8mS/cm^{-1} 'den, kül miktarı ise %0.5'den daha yüksektir (Yücel, 2008).

Hatay yöresinden toplanan 50 bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda örneklere ortalama kül, nem, asitlik, HMF miktarı, diastaz sayısı, invertşeker, pH, sakaroz, elektiriksel iletkenlik ve protein değerlerini sırasıyla % 0.32, % 16.03, 40.41 meq kg^{-1} , 10.71 mg kg^{-1} , 10.31, % 57.83, 4.12, % 2.39, 0.69 mS/cm ve % 0.76 olarak bulmuşlardır (şahinler vd., 2004).

2.4.6. Nem İçeriği

Balın nem içeriği iklim koşulları ile ilişkili bir parametre olup, üretim yılı veya üretim mevsimi ve olgunluk derecesine bağlıdır (White, 1978). Balın nem içeriği, depolama sırasında fermentasyon olayının önlenmesi ve balın stabilitesinin devamı açısından önemlidir. Bazı mayalar (ozmofilik maya), yüksek oranda nem içeren ballarda canlı kalabilmekte, balın bozulmasına neden olmaktadır. Buna

karşın, olgunlaşmış balın nem içeriği herhangi bir mikroorganizmanın gelişimine olanak vermeyecek kadar düşüktür. Balın nem içeriği %17'den düşük ise hiç bir şekilde fermentasyon gerçekleşmemektedir (Amor, 1978; Molan, 1992; Singh and Bath 1997).

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

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

Ülkemizde genellikle balın petek yüzeylerinin 1/2-2/3'ü sırlandığı zaman, yeteri kadar olgunlaşmamış balın hasat edilmesi, çok su içermesi, dolayısıyla erken kristalleşmesine ve fermantasyonuna neden olmaktadır (Doğaroğlu, 1999; Tolon 1999).

ABD'de olgunlaşma ölçütü olarak petek yüzeylerinin tümünün sırlanmış olması kabul edilir. Avrupa'da ise bu ölçü petek yüzeyinin $\frac{3}{4}$ 'ü kadardır. Ülkemizde ise genel olarak petek yüzeyinin $\frac{1}{2}$ -2/3'ü sırlandığı zaman hasad edilir. Bu uygulama balın daha çok su içermesine, dolayısıyla erken şekerlenmesine ve fermantasyonuna neden olmaktadır. Bu nedenle ülkemizde ısıtma, pastörizasyon ve depolama daha dikkatli olarak ele alınmalıdır. Hangi düzeyde nem içerirse içersin açıkta veya nem geçirebilir kaplarda tutulan ballar havadan nem çekerek su oranını yükseltme eğilimi gösterirler. Bu nedenle saklama yerinin nemi % 60 dolayında olmalı ve bal uygun kaplarda kapalı olarak saklanmalıdır (Doğaroğlu, 1999).

Balın nem miktarına; bitki kaynağı, sıcaklık, yağış, sırlama durumu, süzme ve pazarlama sırasındaki işlemler, balın olgunlaşma derecesi, depolanan odanın rutubeti etkili olmaktadır (Tolon, 1999). Dünya standartlarına göre, olgunlaşmış bir balda nem oranının %20'yi geçmemesi gerekmektedir. Çiçek balları ortalama

%17.2, salgı balları ise ortalama %16.3 nem içermektedir (Hışıl,1984). Fakat depolama sırasında bir güçlük (fermantasyon) karşılaşmamak için en ideali, baldaki su miktarının %15-18 dolayında olmasıdır (Keskin, 1982; Doğaroğlu, 1999).

2.4.7. Şeker İçeriği

Balda bulunan Şekerler üç ana guruba ayrılır. Bunlar;

- Monosakkaritler (glukoz, fruktoz)
- Disakkaritler (sakkaroz, maltoz, izomaltoz, tiranoz)
- Yüksek Şekerler (melezitoz, rafinoz, erloz, kestoz)'dir.

Balın kuru maddesinin % 95-99' unu Şekerler oluşturur. Şekerler genellikle vizkosite, nem çekme özelliği, enerji değeri, kristalizasyon gibi balın fiziksel yapısından sorumludur. Balda en fazla fruktoz ve glukoz Şekerleri bulunmakta ve bala tadını veren bu iki invert Őekerin nektarda fazla miktarda bulunan sakkarozun invertaz enzimiyle inversiyona uğramasıyla meydana geldiği bilinmektedir. Genel olarak fruktoz Şekeri diğerlerinden fazladır. Balın karbonhidratlarının %85-95'ini bu iki Şeker oluşturur. İki veya üç moleküllu glikoz ve fruktozdan meydana gelen daha kompleks Şekerler ise geriye kalan karbonhidratları teşkil etmektedir (Tutkun, 2000; Köse, 1986).

Hemen hemen bütün bal çeşitlerinde fruktoz, glikoza oranla daha fazla bulunur. Çamlık bölgelerde üretilen salgı ballarında glikoz – fruktoz miktarları çiçek ballarına göre daha düşüktür. Balda glikoz miktarı kristalizasyona neden olmakta, ayrıca balın kalitesini etkilediği için ballarda Şekerlerin belirlenmesi önemlidir. Sakkarozun baldaki miktarı, balın olgunlaşma derecesine ve nektarın bileşimine göre değişir. Erken hasat edilen olgunlaşmamış ballar fazla miktarda sakkaroz ihtiva eder. Bal standardında belirtilen sakkaroz miktarından fazla ise, hile yapıldığı akla getirilebilir (Tutkun, 2000; Köse, 1986). Balda bulunan glikoz ve fruktoz, nektardaki sakkarozun asitler ve invertaz etkisiyle su alarak parçalanmasıyla oluştuğundan bunlara invertşeker denir. Balın %69-78'lik kısmı invertşeker halindedir (Tolon 1999; Tetik 1968; Muller ve Tobin 1980).

Bala, genellikle sakkarozun asitlerle inversiyonuyla oluşan şeker şurubu ve nişastanın parçalanması sonucu elde edilen nişasta şurubu katılarak tağış yapılabilmektedir. Bazı bal üreticileri ise fazla çiçek bulunmayan yerlerde arılarını, kovanların çevresine dizilen kaplar içindeki şerbet gibi tatlı çözeltilerle beslenmelerini sağlarlar. Bu şekilde beslenmiş arıların yaptıkları bal doğal olmayıp, tadı yavan, rengi açık, sakkaroz miktarı yüksektir (Keskin 1975).

Sakkaroz, glikoz ve fruktozdan oluşan bir disakkarittir. Sakkaroz seyreltik asidik ortamda veya invertaz enziminin varlığında kendisini oluşturan monomerlerine ayrılır. Sakkaroz, asidik gıdaların bileşiminde (örneğin meyve suları) kullanıldığında birkaç saat içinde inversiyon nedeniyle monomerlerine parçalanır. Arı, invertaz ve amilaz salgıladığı için sakkaroz ve nişastayı glukoz ve fruktoza parçalar. Fruktozun moleküler konfigürasyonu tatlılığı belirlediği için kristalizasyon derecesi balın tatlılığını etkilemektedir (Anonim,2013f).

İsrail’de siyah çayları tatlandırmak amacıyla kullanılan ballar üzerine yapılan bir çalışmada, nem oranı %15–17.8, invertşeker %70.1–79.2, glikoz %35.9–42.1, sakkaroz %2.72–10.12, 5-HMF 0.32–1.8 mg/kg ve diastaz aktivitesi 5–15 aralıklarında bulunmuştur (Merin vd.,1998).

Tolon (1999) ortalama invert şeker değerini %64.60 ile 78.31 düzeyleri arasında bulmuştur. Cirilli vd. (1973) yılında İtalyan ballarının kimyasal yapısına ait çalışmada bal örneklerinde invertşeker değerini %72.3 olarak bulmuşlardır. Şengonca ve Temiz (1981) yaptıkları çalışmada çiçek ballarında invertşeker düzeyini %70.07 ve % 77.04 arasında bulmuşlardır.

2.4.8. Diastaz Sayısı (Aktivitesi)

Diastaz aktivitesi, deney koşullarında, 40°C’de, bir saat içinde %1 nişastayı belirlenen son noktaya (0,235 absorbansa ulaşmak için gereken süre) dönüştürecek enzimin miktarı olarak tanımlanır. Bir gram başına Schade birimi veya Gothe birimi şeklinde ifade edilmektedir (Bogdanov, 2002).

Diastaz enzimi (amilaz), nişastanın maltoza dönüşmesini sağlamaktadır. Diastaz aktivitesi, depolamadan etkilenmekte olup sıcaklığın artmasına karşı duyarlıdır. Bu nedenle, balın tazeliğinin bir işareti ve ne kadar ve hangi koşullarda depolandığının da bir göstergesidir. Bitkisel kaynağına bağlı olarak ballarda farklı düzeylerde bulunmakla birlikte, diastaz aktivitesinin beklenen düzeyinden az

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

Bal, enzimler bakımından da oldukça zengin bir gıda maddesidir ve bunlardan başlıcaları diastaz, invertaz ve β -glukozidazdır. İvertaz, nektarların bala dönüştürülmesinden sorumludur ve aktivitesini balda devam ettirerek sakkarozu glukoz ve fruktoza dönüştürür. β -glukozidaz, glikojeni glukoz ve maltoza indirger. Diastaz ise taze ballarda bulunur ve ısıtma veya muhafaza sırasında yıkımlanır (Huidobro vd.,1995). Bu enzimin ısı ve muhafazaya olan duyarlılığı sakkaroz kadar yüksek olmasa da, aktivitesinin ölçülmesi, balın tazelik değerlendirmesinde kullanılmaktadır (Oddo vd.,1990).

Balın enzim içeriği, balı diğer tatlandırıcılardan farklı bir ürün olarak nitelendirmekte olup, enzim miktarındaki azalma bala uygulanan ısıtma ve depolama koşullarının uygunsuzluğunu göstermektedir (Huidobro vd., 1995).

2.4.9. 5-Hidroksimetilfurfural Miktarı

Balın önemli kalite kriterlerinden biride ısıtma sonucu ortaya çıkan 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF)'dur. Özellikle pH =5 ve altında fruktoz ve glikozun dehidrasyonu ile oluşmaktadır. 5-HMF miktarı, balın tazeliğinin en önemli göstergesidir (Turhan vd., 2008).

5-HMF, balda karbonhidratların ısıl işlem görmesi sonucu oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık işlemlerinde heksoz dehidrasyonu 5-HMF oluşumuna yol açmakta olup, yüksek asitlik mevcudiyetinde 5-HMF oluşumu artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise maillard reaksiyonu sonucu 5-HMF oluşmaktadır (Gökmen, 2007).

5-HMF ısıl işlem etkisiyle tepkimeye giren şeker ve aminoasitlerin oluşturduğu ve balda miktarı sınırlandırılmış olan bir maddedir. Türk Gıda Kodeksine göre balda en fazla 40 mg/kg 5-HMF bulunabilir. Bu değerden daha fazla 5-HMF içeriği bala invertşeker katıldığıının belirtisidir. Balda 5-HMF oluşumu pH, sıcaklık, ısıl işlemin uygulanma süresi ve şeker konsantrasyonuna bağlı olduğundan balın kalitesini belirlemede kullanılan en önemli kriterlerdendir (Ötleş, 1995).

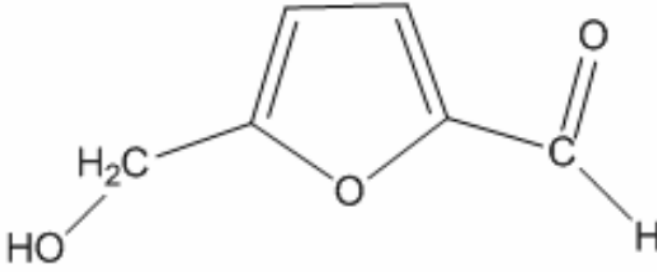
Karmaşık bir yapıya sahip olan gıdaların, üretilmeleri ve depolanmaları sürecinde birçok değişim meydana gelmektedir. Bu değişimlerin en önemlilerinden biri

esmerleşme reaksiyonlarıdır (Göğüş vd.,1998). Esmerleşme reaksiyonları enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyonlar olmak üzere başlıca 2 grupta incelenmektedirler (Daniel ve Whistler 1985). Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarından bir diğeri ve en önemlisi ise aminoasit ve proteinlerdeki amino grubu ile indirgen şekerler arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonudur (Carabasa-Giribet ve Ibarz-Ribas, 2000).

Maillard (enzimatik olmayan esmerleşme) reaksiyonuna bağlı olarak oluşan en önemli bileşiklerden biri 5-Hidroksimetilfurfuraldur. Bu durum, aminoasitlerle reaksiyona giren şekerlerin Amadori dönüşümünden sonra enolizasyona uğraması ile açıklanmaktadır (Yaylayan, 1990). Meyve suyu, reçel, jöle gibi ürünlerde 5-HMF oluşumuna Maillard reaksiyonu dışında asidik ortamda heksozların ısı etkisi ile dönüşümü de etkili olmaktadır (Resnikand 1979; Eksi ve Artık 1986).

Baldaki 5-HMF oluşumu; balın kimyasal özelliklerine (şeker, pH, toplam asitlik, mineral madde), bal işleme prosesine, depolama şartlarındaki sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişmektedir (Krell, 1996). Balın yapısında bulunmayan bazı asitlerin etkisiyle fruktozun parçalanması sonucu meydana gelen bir bileşiktir. Bu reaksiyon, nektarın olgunlaşması sırasında fruktoz ile asit konsantrasyonları eşit olduğu zaman meydana gelir. Isı etkisiyle reaksiyon hızı artmaktadır (Ötleş, 1995).

Isıl işlem parametreleri kontrol edilmediği takdirde, bal kalitesinin bozulmasına neden olabilmektedir. Özellikle 5-HMF içeriği ısıl işlemde etkilenmektedir. 5-HMF baldaki önemli değerlerden olup, 75 yıldan uzun süredir balda kalite parametresi olarak değerlendirilmektedir. 5-HMF ile ilgili çalışmalara 1895'de başlanmıştır. 5-HMF, aromatik alkol, aromatik aldehit ve furan halkasından oluşmaktadır. 5-HMF'nin kimyasal formülü $C_6H_6O_3$, molekül ağırlığı 126.11 g/mol, yoğunluğu 1.29 g/cm³ dür. 5-HMF, asitli ortamda heksozun parçalanması ya da Maillard reaksiyonu ile oluşmaktadır. Monosakkaritlerin dehidrasyonu yani yoğun asit ortamlarda kaynatılmakla monosakkarit molekülünün üç molekül su kaybetmesi olayı sonucunda pentozlardan furfural, heksozlardan hidroksimetilfurfural meydana gelmektedir (Anonim, 2013g).



Şekil 2.1. 5-Hidroksimetilfurfuralın kimyasal yapısı

5-HMF, ısıtılma işlemi sonucu şekerler ve aminoasitler arasındaki tepkime ile oluşan ve birçok mamulde aşırı ısı uygulamasını önlemek için miktarı sınırlanan bir bileşiktir. 5-HMF işlem sırasında ısıtılmakla oluştuğu gibi uzun süre bekletilen ballarda da zamanla oluşabilmektedir. 5-HMF taze ballarda çok az miktarda bulunur ve oluşumu pH, sıcaklık, ısıtma süresi ve seker konsantrasyonuna bağlı olduğundan balın kalitesini belirlemede kullanılan en önemli kriterlerdendir. Balın uzun süre depolanması ve yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucu bu oran 30-40 mg/kg'a yükselirken bazen bu sınırları da aşabilmektedir. Bu oranın 150 mg/kg'dan büyük olması bala invert şeker katıldığına bir belirtisidir (Tosi, E vd., 2002).

Balda 5-HMF artışına ilişkin olarak depolama süresinin ve işleme koşullarının ne derece etkileyebileceği üzerine yapılan bir çalışmada, işleme koşullarının esmer buğday ballarında %23 oranında 5-HMF artışına ve 6 aylık depolama sonucunda ise 5-HMF oranının 1,02 mg/100g'dan 1,81mg/100g'a yükseldiği tespit edilmiştir (Wang vd., 2004).

Doğaroğlu (1999)'nun 5 gün boyunca 45°C'de tutulan balların 5-HMF değerinin normalden iki kat, 63°C'de 30 dakika bekletilen balların 5-HMF değerlerinin ise normalden 3 kattan daha fazla olduğu belirlenmiştir. Tolon (1999)'un bulduğu 5-HMF değerleri ise 10,13 mg/kg ile 15,15 mg/kg arasında değişiklik göstermektedir.

5-HMF'nin baldaki miktarı balın tazeliği ve ısıtılmasının bir belirleyicisi olarak tanımlanmaktadır. Türk Gıda Kodeksi, Bal Tebliği verilerine göre balda 5-HMF miktarı 40 mg/kg'dan fazla olmamalıdır.

Türkmen ve arkadaşları tarafından balın rengi ve antioksidan aktivitesine uzun süreli ısının etkisi üzerine yapılan bir çalışmada süre ve sıcaklığın artmasıyla kahverengi pigment oluşumunun ve antioksidan aktivitenin arttığı gözlenmiştir (Türkmen vd., 2006). Zaman ve sıcaklığa bağlı olması yanında balda 5-HMF miktarı pH, nem, indirgen seker oranı, botanik özellik, gibi çeşitli faktörlerden de etkilenmektedir (Spana vd., 2006; Labuza ve Saltmarch, 1981; Ashoor ve Zent, 1984). Sıcaklık değişiminin yanı sıra reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonları ve birbirlerine oranı, metallerin varlığı ve su aktivitesinin değişmesi de Maillard reaksiyonlarının hızını etkilemektedir (Kato vd., 1969; Eichner, Karel,1972)

İnsan sağlığına etkisi tam olarak ortaya konulamamış olan 5-HMF'nin gıdalarda oluşumu ve günlük alınan yüksek değerleri (45-150 mg/kg -vücut ağırlığı) konu ile ilgili araştırmaların artmasına neden olmaktadır (Janzowski, 2000). Mutajenik ve DNA zincirine zarar verici etkilerine ilişkin yapılan çalışmalarda, sülfotransferazlar ile aktif hale gelen 5-HMF'nin genotoksik etki gösterdiği bildirilmektedir (Rufian-Henares ve Cueva, 2008, Durling vd., 2009). Yüksek konsantrasyondaki 5-HMF'nin sıçanlarda sitotoksik özellik gösterdiği üst solunum yolu, göz, deri ve mukoza membranlarına iritan etki yaptığı saptanmış, LD50 değeri 3.1 g/kg vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir (Teixido vd., 2006). Fareler üzerinde yapılan çalışmalarda ağız yolu ile uygulanan farklı 5-HMF dozlarının fare hücrelerinde genotoksisite ve karsinojenitede biyo işaretleyici olan ACF'yi (colonic aberrant crypt foci) artırıcı etkisi ile deri ve karaciğer tümör gelişimini stimüle ettiği belirtilmektedir (Monien vd., 2009).

2.4.10. Pazara Sunuluş Aşamasına Gelene Kadar Geçirdiği Evreler

(Süzme ve Dinlendirme, Depolama, Isıtma)

Balın işlenmesi aşamasında balın kalitesini korumak için sıcaklık uygulamasının kontrolü önemlidir. Yüksek sıcaklığın, balın yapısında bulunan diyastaz enziminin azalmasına,5- HMF oluşumunun artmasına neden olduğu belirtilmektedir. Kristalize balı çözündürmek için uygulanan ısı işlemlerinin 5-HMF miktarını artırdığı belirtilmektedir. Bu yüzden balın işlenme süreci olan eritme, ısıtma ve dolun öncesi dinlendirme tanklarındaki bekleme aşamalarında yüksek sıcaklığa maruz bırakılmamalıdır (Tosi vd., 2002).

2.4.10.1. Süzme ve dinlendirme

Süzme için en uygun yöntem, bir kazan içerisine yerleştirilmiş ve farklı genişlikte delikleri olan 4 adet bez torbanın iç içe yerleştirilmesi ile oluşur. Süzme için balın, 35°C dolayında ısıtılması yeterlidir. Baldaki balmumu parçacıklarını ayırmak gerektiğinde, bal 40°C ısıtılır ve bal, krema makinasından geçirilir. Bu işlem, bez süzgeçlerden geçen çok küçük mum parçacıklarının ayrılmasında kullanılır (Doğaroğlu, 1999).

Balın dinlendirilmesi, durultma amacı ile yapılır. 35-40°C dolayında ısıtılmış bal, büyük dinlenme kaplarına alındığında yoğun parçacıklar dibe çöker. Balın daha az yoğun yabancı maddeler ile hava kabarcıkları ise yüzeye çıkar ve bal durulur. Ancak asıl durultma, filtrasyon veya bazı katkı maddeleri ile gerçekleşir (Doğaroğlu, 1999).

2.4.10.2. Balın depolanması

Balın depolanması sırasında kalite ile ilgili en önemli etmenler depolama yerinin sıcaklığı, nemi, ambalaj kaplarının özelliği ve depolama süresidir (Doğaroğlu, 1999). Börekcioglu (1987), balın depolama aşamasında asit reversiyonu ve enzimatik aktiviteye bağlı olarak disakkaritlerde ve trisakkaritlerde artma, buna karşılık monosakkaritlerde azalma olduğunu bildirmiştir.

Her hangi bir ısıtma işlemi uygulanmış ise bir bal için en önemli sorun fermentasyondur. Nem içeriği % 17.1 den aşağıda olan ballar genellikle fermentasyon açısından oldukça güvencede sayılır. Nem içeriği % 20 ye yaklaştıkça fermentasyon hızı artar, % 20 den fazla nem içeren ballarda ise fermentasyon çok yakın bir tehlikedir. Depolama sıcaklığı 11°C altında olan ballarda fermentasyona yol açan mayaların etkinliği durmaktadır. Ayrıca 5-9 °C arasında depolanan ballarda 5-HMF üretimi 1/3 artmakta, enzim kaybı 1/5'e ve renk koyulaşma oranı 1/6 oranında düşmektedir. Bu nedenle balda istenmeyen özelliklerin oluşumunu önlemek için soğuk yerlerde depolanması ve havanın nemini çekmemesi için de ağzı sıkıca kapalı kaplarda saklanması gerekmektedir (Doğaroğlu, 1999).

Boer, 22 yıla kadar depolanmış değişik balları incelemiş ve balın ısıtılmasında yer alan bileşim değişimlerinin hepsinin depolama sırasında da oluştuğunu göstermiştir (White, 1961).

İster üretici mekânında, ister dolum tesislerinde olsun bal evi ve depolama odası her zaman tamamen temiz tutulmalıdır. Bal tenekeleri güneş görmeyen bir depoya kaldırılmalıdır. Depolama sıcaklığı 30°C'yi geçmemelidir. Uygun şartlarda depolanan bal, mümkünse üretim yılı içerisinde satılmalıdır (Anonim, 2013h).

2.4.10.3. Isıtma

Isıtma, balın birçok özelliğini etkilemekte olup ancak 5-HMF oranını arttırması ve diastaz (amilaz enzimi) sayısına olan etkisi ile balın kalitesinin belirlenmesi ve sağlıklı gıda tüketimi açısından önem kazanmaktadır.

Isıtmanın diastaz enzimi sayısına olan etkisi

Balda diastaz enziminin varlığı, bir kimyasal tehlike değil, tam tersine istenen bir durumdur. Ancak bu enzimin aktivitesindeki düşüş, 5-HMF maddesinin miktarının artışında olduğu gibi, balın aşırı ya da yanlış ısıtılmasının bir göstergesi olarak kullanılır. Diastaz enzimi, bala, olgunlaşma esnasında arı tarafından ilave edilir.

Bu enzim de diğer enzimler gibi ısı ile aktivitesini yitirir. Bu özelliği nedeniyle yıllardır ballara uygulanan ısı işlemleri tahmin etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu enzimin miktarı depolama esnasında da depolama sıcaklığına bağlı olarak azalır. Örneğin balın 30°C'de 200 gün depolanması diastaz enzimini yarıya düşürür. Bu enzimin baldaki miktarı, balın cinsi, nektarın yapısı, iklim koşulları, nektar akımının yoğunluğu gibi pek çok doğal faktöre bağlı olarak çok değişkendir. Örneğin narenciye ballarında bu enzimin aktivitesi 3-5 diastaz sayısı (DN) seviyelerinde iken, yayla çiçeği ballarında 15-20 DN seviyelerindedir. Kristalleşmiş balların, sıvılaştırılması amacıyla ısıtılması sonucu bu maddenin miktarı, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde izin verilen minimum seviyenin (8 DN) altına düşebilir (Anonim,2013i).

Saf ve hiçbir şekilde ısıtılmamış balda enzim miktarı oldukça fazladır. Özellikle diastaz enzimi ısıya karşı dayanıksız olduğundan balda yapılabilecek herhangi bir hile bu enzim miktarında meydana gelen azalma ile belirlenebilir. Balda diastaz sayısının azalması ile invertşeker düzeyi de azalmaktadır (Crane, 1975; Doğaroğlu,1999).

Balda diastaz kaybı istenmeyen kalite kriterlerindedir. Ancak balda çok yüksek düzeyde diastaz bulunması da istenmeyen bir durumdur. Balda yüksek düzeyde

diastaz bulunması, yüksek asit oluşumuna dolayısıyla fermentasyona neden olur (Tolon 1999; Crane 1975; Keskin 1982).

White vd.(1961) yılındaki çalışmasında, 23-28°C 'de tutulan bal örneklerinde her ay ortalama %2,95 oranında diastaz sayısının azaldığını belirtmiştir. Buna göre diastazın yarılanma ömrü 17 ay bulunmuş, -20°C 'de depolanan örneklerde ise herhangi bir değişme olmamıştır 36 °C de 5 hafta depolanan ballarda, diastaz sayısı 8'in altına inmiştir (Hase,1973).

Rusya'da yapılan bir çalışmada depolama sırasında balın bileşimindeki değişmeler incelenmiştir. Üç yıl 18±5°C 'de depolanan balda diastaz ve invertaz aktivitesi oldukça azalmıştır. İvertaz aktivitesindeki azalma diastaza göre daha fazla olmuştur. Hidroksimetil furfurol miktarlarında ise önemli bir artış gözlenmiştir. Serbest asitlik de iki yılın sonunda önemli miktarda artmıştır (Usmanov,1984).

Süzme balların, cam kavanozda değişik şartlarda saklanması sırasında şekerlerde meydana gelen değişimlerin incelendiği çalışmada, çam ve çiçek balları, aydınlık, karanlık, etüv (35 °C'de) ve buzdolabında (+4 °C) farklı periyotlarda bekletilip, aynı zamanda bu ballara ait diastaz sayısındaki değişiklikler incelenmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 2.5.'de ayrıntılı olarak belirtilmiştir (Hışıl ve Bağdatlıoğlu, 1989).

Çizelge 2.5. Çam ve çiçek ballarındaki Diastaz miktarındaki değişimler

| | | Aydınlık | Karanlık | Etüv | Buzdolabı |
|------------|-----------|----------|----------|------|-----------|
| ÇAM BALI | Başlangıç | 13.1 | | | |
| | 1.ay | 12.7 | 12.6 | 12.8 | 13.2 |
| | 3.ay | 11.6 | 12.1 | 10.1 | 13.1 |
| | 6.ay | 10.1 | 11.5 | 6.5 | 13.1 |
| | 9.ay | 8.8 | 10.9 | 3.8 | 13.0 |
| | | | | | |
| ÇİÇEK BALI | Başlangıç | 16.0 | | | |
| | 1.ay | 15.5 | 15.7 | 14.9 | 15.9 |
| | 3.ay | 14.3 | 14.5 | 11.5 | 15.6 |
| | 6.ay | 12.9 | 13.2 | 8.1 | 15.6 |
| | 9.ay | 11.5 | 11.9 | 5.3 | 15.5 |

Kaynak: Hışıl ve Bağdatlıoğlu, 1989

Depolama ve işlem sıcaklıklarının balın kalitesi üzerine etkisinin incelendiği bir başka çalışmada baldaki diastaz ve 5-HMF'nin değişimi incelenmiştir. Değişik sıcaklıklarda depolanmış ballardan elde edilen verilere göre diastaz ve invertazın yarılanma ömürleri Çizelge 2.6.'da verilmiştir (White vd., 1964).

Çizelge 2.6. Bal enzimlerinin hesaplanan yarı ömürleri

| Sıcaklık (°C) | Yarılanma Ömürleri | |
|---------------|--------------------|----------|
| | Diastaz | İnvertaz |
| 10 | 12.600 g* | 9.600 g* |
| 20 | 1.480 g* | 820 g* |
| 25 | 540 g* | 250 g* |
| 30 | 200 g* | 83 g* |
| 35 | 78 g* | 28 g* |
| 40 | 31 g* | 9.6 g* |
| 50 | 5.38 g* | 1.28 g* |
| 60 | 1.05 g* | 4.7s* |
| 70 | 5.3 s* | 47 dk* |
| 80 | 1.2 s* | 8.6 dk* |

*g: gün s: saat dk: dakika

Kaynak: White vd., 1964

Raminez Cervantes vd., (2000) Tahonal ve Dzidzilche yörelerine ait ballar üzerinde yaptıkları bir araştırmada balların değişik sıcaklık ve sürelerde ısıtılması ve depolanması ile yapısında bulunan diastaz sayısındaki artışları incelemişlerdir. Araştırma sonucunda ısıtmanın diastaz sayısı üzerinde etkili olduğu ve sayısının sürekli azaldığı belirlenmiştir. Depolanmanın 23. haftasında Tahonal ballarında diastaz sayısında % 35 oranında bir azalmanın olduğu ve Dzidzilche ballarında ise bu oranın %71'den % 61'e kadar düştüğü bildirilmiştir.

Bir başka çalışmada diastaz sayısı, oda koşullarında 25,56 değerinden 2 yıl sonra 15,56 değerine düşmüştür (Grandı, 1980).

Isıtma 5-hidroksimetilfurfural içeriğine olan etkisi

Balın yapısında bulunmayan bazı asitlerin etkisiyle fruktozun parçalanması sonucu meydana gelen bir bileşiktir. Bu reaksiyon, nektarın olgunlaşması sırasında fruktoz ile asit konsantrasyonları eşit olduğu zaman meydana gelir. Isı etkisiyle reaksiyon hızı artmaktadır (Ötleş S., 1995).

Karbonhidrat içeren bazı gıdaların tazeliği ve kalitesiyle son derece ilişkili olan 5-HMF balın kalitesinin belirlenmesinde de kullanılan önemli bir kriterdir. Proses sırasında maruz kaldığı sıcaklığın, depolama şartlarının ve kalitesinin değerlendirilmesinde kullanılan bir indikatördür. 5-HMF, heksosların asidik ortamda dehidrasyonu ya da maillard (enzimatik olmayan esmerleşme) reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Asitlerin ayrılmasıyla; pentozlardan oluşan furfural, heksoslardan oluşan 5-HMF, maddeler arasında mutajenik aktivite ile sınıflandırılmaktadır (Teixido vd., 2006). Reaksiyon hızının pH, su aktivitesi (aw), indirgen şeker ve aminoasit içeriği ile ortam sıcaklığına bağlı olarak değiştiği, her 10 °C'lik artışın reaksiyon hızını 4 misli arttırdığı bildirilmektedir (Burdurlu ve Karadeniz, 2002).

Balın ilk ısıtılması süzme işlemini kolaylaştırmak için bal süzme odasında ve sıralmadan önce yapılır. Bu amaçla bir gün süreyle bal 32-35°C hava ile ısıtılmalıdır. İkinci ısıtma ise, ekstraktör ve pompadan kolay geçiş ile baldaki yabancı maddelerin arındırılması amacıyla uygulanan süzme ve dinlendirmeyi kolaylaştırmak için uygulanır. Bu aşamada ısıtma için 46°C sıcaklıkta su kullanılır. Daha sonra fermantasyonu ve kristalizasyonu önlemek üzere esas ısıtma işlemi uygulanır. Ancak ısıtma sırasında balda enzim kaybı olmaktadır (Doğaroğlu, 1999).

Baldaki 5- HMF oluşumu; balın kimyasal özelliklerine (şeker, pH, toplam asitlik, mineral madde), bal işleme prosesine, depolama şartlarındaki sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişmektedir (Krell, 1996). Başlangıç ısı uygulamasının asidite oluşumunu hızlandırarak muhafaza süresi boyunca 5-HMF miktarındaki artışı tetiklediğini öne sürülmektedirler (Ramirez vd., 2000). Yapılan bir çalışmada 15 ile 20 °C'de muhafaza edilen ballarda 5-HMF miktarı 6 ayda 1.10 artarken 1 yılda 2 katına çıkmıştır (Nombre vd., 2010). Öte yandan 27 °C'de 350 günde, 50 ° C'de 9 günde ve 60 °C'de 72 saatte oluşan 5-HMF miktarının aynı olduğu belirtilmiştir (White vd., 1964). Başlangıç 5-HMF, serbest asit ve lakton miktarı fazla olan

ballarda ısı işlemleri ve muhafaza sonrası daha fazla 5-HMF oluştuğu, başlangıç protein, prolin ve katalaz miktarı ile diastaz sayısı yüksek olan ballarda ısı işlemleri ve muhafaza sonrası daha az 5-HMF oluştuğu bildirilmiştir (Bath ve Singh, 1999).

Yapılan araştırmalarda salgı balı ile çiçek balının ve kestane balı ile portakal balının aynı ısı işlemleri uygulamalarında farklı 5-HMF miktarlarına ulaştığı bildirilmektedir. 5-HMF aşırı ısı işleminin tespitinde kriter olarak kabul edilmektedir ancak bu hususta balın kimyasal kompozisyonunun da göz önünde bulundurulması gerektiği belirtilmektedir (Fallico vd., 2004; Turhan vd., 2008).

Thawley (1969), Cemeroğlu (1976) ve Doğaroğlu (1999); uzun süreli yüksek sıcaklıkta ısıtılmasının balın içeriğindeki besin maddelerinin büyük ölçüde kaybına neden olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca uzun süre bekletilen ve ısıtılan ballarda 5-HMF düzeyinin yükseldiğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde Takenaka ve Echigo (1974), uzun süre depolamayla baldaki diastaz ve invertaz aktivitesinin azaldığını bildirmişlerdir.

Batı ülkelerinde uygulandığı halde ülkemizde uygulanmayan filtrasyon için zorunlu olan sıcaklık 77°C dir. Çeşitli yöntemlerle ani olarak 77 °C de ısıtılarak bu sıcaklıkta 5 dk. bekletilen ve tekrar hızla soğutulan ballarda fermantasyon ile kristalizasyon önemli ölçüde geciktirilmekte ve bu durumda balın 5-HMF içeriğinde sakinçali bir artış olmaktadır (Doğaroğlu, 1999). Balların ısıtılması ve depolanması sonucu oluşan değişiklikler ile ilgili bir çalışmada Japonya'da yapılmıştır. Diastaz aktivitesi ve 5-HMF 'un incelendiği çalışmada, 36°C'de 5 hafta depolanan ballarda diastaz sayısı 8'in altına inmiş, oda sıcaklığında depolanan ballarda ise çok az bir azalma olmuştur. Düşük sıcaklıkta (10°C'nin altında) depolanan ballarda 5-HMF miktarı artmamış, oda sıcaklığında depolanan ballarda bir miktar artış, 36 °C'de depolanan ballarda ise önemli bir artış olmuştur (Hase vd., 1973).

Çizelge 2.7. Çam ve çiçek ballarındaki 5-HMF miktarındaki değişimler

| | | Aydınlık | Karanlık | Etüv | Buzdolabı |
|----------|------------|-----------|----------|-------|-----------|
| ÇAM BALI | Başlangıç | 7,1 | | | |
| | 1.ay | 7,9 | 9,5 | 16.1 | 7.5 |
| | 3.ay | 9,1 | 12,5 | 40.2 | 8.1 |
| | 6.ay | 10,8 | 15,9 | 93.8 | 7.7 |
| | 9.ay | 12,3 | 19,6 | 159.3 | 7.9 |
| | ÇİÇEK BALI | Başlangıç | 4,1 | | |
| 1.ay | | 4,3 | 4,5 | 10.6 | 4.2 |
| 3.ay | | 5,9 | 7,6 | 25.7 | 4.4 |
| 6.ay | | 7,1 | 11,9 | 70.5 | 4.4 |
| 9.ay | | 9,1 | 16,3 | 110.0 | 4.3 |

Kayna: Hışıl ve Bağdatlıoğlu,1989

Süzme balların, cam kavanozda değişik şartlarda saklanması sırasında şekerlerde meydana gelen değişimlerin incelendiği çalışmada, çam ve çiçek balları, aydınlık, karanlık, etüv (35°C'de) ve buzdolabında (+4°C) farklı periyotlarda bekletilip, aynı zamanda bu ballara ait 5-HMF miktarındaki değişimler incelenmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 2.7.'de ayrıntılı olarak belirtilmiştir (Hışıl ve Bağdatlıoğlu, 1989).

İtalya'da yapılan bir çalışmada dört çeşit bal 24 ay depolanmış, kül, nem, protein, asitlik, 5-HMF, diastaz sayısı, maya içeriği analiz edilmiştir. Sonuçta nemde çok az bir azalma, 5-HMF'de artma, diastaz sayısında ise azalma tespit edilmiştir. Bu çalışma ile ilgili bilgiler Çizelge 2.8.'de verilmiştir (Grandı,1980).

Çizelge 2.8. İki yıl süreyle oda sıcaklığında depolanmış balın bazı analitik parametrelerinin değişimi

| Depolama Süresi | | | | | |
|-----------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | Başlangıç | 6 ay | 12 ay | 18 ay | 24 ay |
| Nem | 17,78 | 17,27 | 17,85 | 17,42 | 17,39 |
| Kül | 0,25 | 0,24 | 0,25 | 0,25 | 0,24 |
| Protein | 0,48 | 0,64 | 0,43 | 0,43 | 0,45 |
| Asitlik | 2,34 | 2,32 | 2,03 | 1,93 | 1,92 |
| 5-HMF | 3,4 | 10,20 | 16,58 | 17,70 | 26,96 |
| Diastaz Sayısı | 25,56 | 22,53 | 19,00 | 17,47 | 15,56 |

Kaynak: Grandı,1980

Genç ve Dodoloğlu (2003), ısıtılan ve bekletilen ballarda enzim kaybı olduğunu, balın renginde koyulaşma görüldüğünü ve böyle ballarda 5-HMF düzeyinin yükseldiğini belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Ege Bölgesi'nde 2011 yılı Temmuz ayında hayıt balı üreten 6 arıcılık işletmesinden 5'er kg hayıt balı ile yine aynı şekilde Kasım (2011)-Ocak (2012) döneminde çam balı üreten 6 arıcılık işletmesinden en az 5'er kg'dan oluşan toplam 6 adet çam balı örnekleri çalışma planı takvimine göre alınarak Denizli Gıda Kontrol Laboratuvarı'na getirilmiştir. Bal örnekleri, ağızları kapalı cam kavanozlarda, ortamda nem oluşmayacak şekilde tedbirler alınmış, sıcaklık ($24^{\circ}\text{C}\pm 2$) ve nem her gün belirli aralıklarla ölçülerek kontrol altında tutulmuş ve örneklerin ışıktan etkilenmemesi için karanlık ortamda bekletilmiştir. Ayrıca bal örneklerine analizden önce herhangi bir ön ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

Hayıt balı örneklerine deneme başlangıcında TSE bal standardı parametreleri açısından tanımlanması kapsamında kalite kriterlerinin belirlenmesine ilişkin olarak, 5-HMF, diastaz, invertşeker (glikoz, fruktoz), sakkaroz, serbest asitlik, rutubet, suda çözünmeyen kurumadde (brix), kül, pH ve elektriksel iletkenlik (mS/cm^{-1}) analizleri yapılmıştır. Aynı analiz parametreleri çam balı örneklerine de uygulanmıştır. Örneklere ait 5-HMF, invertşeker (glikoz, fruktoz), sakkaroz analizlerinde HPLC, diastaz analizinde UV-Spektrometre, serbest asitlik ve pH analizlerinde pH-metre, rutubet, suda çözünmeyen kurumadde (brix) analizlerinde refraktometre ve elektriksel iletkenlik analizinde kondüktometre cihazları kullanılmıştır. Her iki bal örneklerine ait başlangıçtaki 5-HMF, diastaz sayısı değerleri ayrı olarak tespit edilmiş ve kayıt altına alınmıştır. Bal örnekleri, diğer aşamalarda analizlerde kullanılmak üzere cam şişelerde, ağzı kapalı olarak analiz anına kadar karanlık yerde ve oda sıcaklığında bekletilmiş, bal örneklerine analizden önce herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

Daha sonra her iki bal çeşidine (hayıt ve çam) ait 6 farklı örnek iyice homojenize edildikten sonra her biri tesadüfî olarak 4 (dört) ana gruba ayrılmış ve bu 4 (dört) ana grup tekrar ikiye bölünmüştür (4'er örneğe sahip 2 alt grup). Ana gruba ayrılanlardan birisi kontrol olmak üzere 3 tanesi farklı sürelerde (2 ay, 4 ay ve 6 ay) oda sıcaklığında ($24 \pm 2^{\circ}\text{C}$) bekletilip, süre dilimleri sonunda her iki bal çeşidinde 5-HMF ve diastaz sayıları belirlenmiştir.

1.alt gruptaki tesadüfi 4 örnekten birisi kontrol olmak üzere üçüne 4 saat, 8 saat ve 24 saat süre ile 60°C ve diğer 2.alt gruptaki 4 örneğede 72°C'de 4 saat, 8 saat ve 24 saat süre ile ısıtım işlem uygulandıktan sonra 5- HMF ve diastaz sayıları belirlenmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. pH Tayini

Ballardaki pH analizleri TS 1728'e göre yapılmıştır. pH-metrenin tampon çözeltilerle kalibrasyonu yapılmış ve örnekler 20 °C'de sabit sıcaklıkta okuması yapılmıştır. Analiz örneklere daldırılmış iki elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

3.2.2. Rutubet (Nem) Tayini

Ballardaki rutubet (nem) analizleri TS 13365'e göre yapılmıştır. Bunun için, homojen hale getirilmiş analiz numunesinden alınan yeteri kadar bal refraktometrenin prizmaları arasına konulmuştur. Alet uygun şekilde kapatılmış ve numunenin konulduğu bölgenin sıcaklığı 20 °C sıcaklığa ayarlanmış ve okuma yapılmıştır. Rutubet analizinin esası; 20°C 'de elde edilen kırılma indisi kullanılmış ve nem miktarını hesaplama çizelgesinden % rutubet (nem) miktarı tespit edilmiştir.

3.2.3.Brix (% Suda Çözünür Kuru Madde) Tayini

Abbe refraktometresinde % suda çözünür kuru madde miktarı tablolara başvurma ihtiyacı kalmadan kırılma indisi skalası yanında bulunan kuru madde skalasından % suda çözünür kuru madde (brix) miktarı tespit edilmiştir (Cemeroğlu, 1992). Refraktometrede, kuru madde skalası 20°C'deki saf sakkoroz çözeltilerine göre hazırlanmıştır.

3.2.4. Serbest Asit Muhtevasının Tayini

Ballardaki serbest asit tayini TS 13360 'a göre yapılmıştır. Yönteme göre, 10 gr bal bir erlene tartılır, 75 ml su ilave edilir ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözümlenir, cihazın elektrotları çözeltilere daldırıldıktan sonra, süspansiyon karıştırılmaya devam edilmek suretiyle 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi ile pH

değeri 8.3' e erişinceye kadar 60 saniye içerisinde titre edilmiş ve kullanılan sodyum hidroksit miktarı kayıt edilmiştir. Sonuçlar 1 kg baldaki serbest asit miktarı, sodyum hidroksit cinsinden mmol/kg olarak hesaplanıp sonuçlar kaydedilmiştir.

Hesaplama ise;

$$SA = \frac{100.a}{m}$$

SA=Serbest Asitlik (mmol/kg)

a=Kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi mL,

m=Tartılan numune miktarı g, şeklinde yapılmıştır.

3.2.5. Kül Tayini

Ballardaki kül tayini, TS 2131-ISO 928'deki belirtilen yöntemle göre yapılmıştır. Analize başlamadan önce krozeler, 550±25°C sıcaklığa ayarlanmış kül fırınında yaklaşık bir saat ısıtılmış, desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 0,5 mg hassasiyette analitik terazide tartılmıştır (m_1).

Yaklaşık 2 gr örnek yukarıda bahsedildiği gibi hazırlanan ve darası alınan krozenin içine 0,001 gr duyarlılıkta tartılmıştır (m_2). Örnek tamamen yanıcaya (karbonlaşıcaya) kadar kroze metal yüzeyli ısıtıcı üzerinde ısıtılmış ardından 550±25°C 'ye ayarlanmış kül fırınında yakılmıştır. Ortalama iki saat sonra kroze dışarı alınıp soğutulduktan sonra içerisindeki kül suyla nemlendirilip önce su banyosunda daha sonra elektrikli ısıtıcıda kurutulmuştur. Daha sonra 550±25°C'ye ayarlanmış elektrikli kül fırınında yakılıp, desikatörde soğutulup, 0,0001g duyarlılıkta tartılmıştır (m_3). Burada amaç, örneğin 550±25°C 'de sabit kütleyle ulaşıncaya kadar ısıtılarak organik maddelerinin yakılmasıdır.

Hesaplama ise;

$$W_{TA} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

W_{TA} = Toplam kül muhtevası

m_1 = Krozenin kütlesi, g.

m_2 = Örnek ve kapsülün kütlesi, g.

m_3 = Elde edilen kalıntı ile krozenin kütlesi, g. şeklinde yapılmıştır.

3.2.6. Elektrik İletkenliği Tayini

Ballardaki elektrik iletkenliği tayini, TS 13366'ya göre yapılmıştır. Analize başlamadan önce; 20 gr kuru bala eşdeğer olan bal kütlesi damıtık suda çözülüp, çözelti 100 ml'ye damıtık su ile tamamlanmıştır.

Hazırlanan bu çözeltiden 40 ml alınarak bir erlene aktarılıp, referans sıcaklık olan 20°C'ye getirilmiş su banyosuna konmuştur. Geri kalan analiz numunesi dikkatli bir şekilde bal çözeltisi iletkenliğinin ölçülmesinde kullanılan iletkenlik hücresinin yıkanması için kullanılmıştır. Elektrot iletkenlik ölçere bağlanarak, çözelti içine daldırılıp ve sıcaklığı kararlı hale gelinceye kadar bekletilmiştir. Daha sonra çözeltinin iletkenliği (mS) cinsinden okunmuştur.

3.2.7. HPLC ile 5-HMF Tayini

Laboratuarda, 5-HMF analizleri, HPLC (High Performance Liquid Cromotography) cihazında (Agilent HP 1100 serili ve UV-DAD dedektörlü) ve Uluslararası Bal Komisyonunun 5-HMF analizi için öngördüğü (Harmonised Methods of The International Honey Commission, 2002, page 25-27) metod ile yapılmıştır.

Bu analiz için kullanılan alet ve ekipmanlar şunlardır:

- 5, 10, 25 mL 'lik pipetler
- 100 mL 'lik ölçülü balonlar, şilifli, kapaklı
- 20 mL 'lik enjektörler
- Otomatik pipet
- 0.45 µm 'lik membran filtreler
- 0.45 µm 'lik enjektör ucu filtreleri
- Süzme düzeneği
- Hassas terazi
- Teknik terazi
- Ultra saf su cihazı
- Ultrasonik su banyosu
- Çelik kolon, oktadesil, C18 kimyasal bağlı ve parçacık büyüklüğü 5 µ veya benzer kolon dolgu maddesi
- UV-DAD Dedektör, HP 1100 serisi

I.Aşama: Analize başlamadan önce ana stok standart ve çalışma standartları hazırlanarak kalibrasyon tablosu oluşturulmuştur. Ayrıca mobil faz hazırlanarak ön işlemler tamamlanmıştır.

Ana Stok Standardının Hazırlanması: % 99 saflıkta, 5-HMF toz haldeki standarttan 0,0001 g hassasiyette 0,01 g tartılmış, 100 mL saf suda çözündürülmüş ve 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlanmış ve çözelti günlük hazırlanarak kullanılmıştır.

Çalışma standartları ve mobil fazın hazırlanması 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 ppm konsantrasyonda saf su içerisinde hazırlanmış ve çözeltiler günlük hazırlanarak kullanılmıştır. Aşırı higroskopik özellik taşımaktadır. Mobil faz ise, HPLC ölçümüne uygun saflıkta metanol ve ultra saf su (direnç:18.2m Ω) 0,45 mikronluk membran filtreden vakumla süzölmüş ve mobil faz şişelerine konmuştur.

II. Aşama: HPLC cihazı için kromotografik şartlar sağlanarak örnek hazırlama aşamasına geçilmiştir.

Cihaz Kromotografik Şartları;

Mobil faz: 90-10 (su-MeOH)

Akış hızı: 1 mL/dak.

Dalga boyu: 285 nm

Enjeksiyon hacmi: 20 μ l

Kolon sıcaklığı: 25°C olacak şekilde ayarlanmıştır.

Analize başlamadan önce kalibrasyon tablosunun oluşturulması gerekir. Bunun için; ana stok çözeltiden seyreltilmiş, 6 farklı konsantrasyondan oluşan 5-HMF çözeltileri, her bir konsantrasyondan 5'er enjeksiyon yapıldıktan sonra standart konsantrasyonuna karşılık gelen alıkonma süresi, pik yüksekliği ve alan kaydedilir. Her bir standart çözelti için kaydedilen pik yüksekliği veya alan değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Günlük hazırlanan standart çözeltiler, viallere alınarak, kapakları kapatılıp ve karanlık ortamda buzdolabında enjeksiyon yapılarına kadar muhafaza edilmiştir.

III. Aşama: Analiz için örnek hazırlamada ise; örnek tamamen homojen hale getirilmiş. 5 g bal örneği hassas bir şekilde tartılarak 100 ml'lik balonjojede saf su ile çözünüp balonjojenin hacmine tamamlanmıştır. Çözelti 0.45 μ m enjektör ucu filtresinden geçirilerek viallere alınıp ve şartlanmış olan HPLC sistemine enjekte edilmiştir.

Hesaplama 6 farklı konsantrasyondaki standart çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. Örnekteki HMF pikinin alanı ile standart çözeltilerin konsantrasyon miktarlarına ait alanlar arasında lineer bir ilişki vardır. Seyreltme var ise hesaplamada dikkate alınarak sonuçlar mg/kg (ppm) cinsinden bulunmuştur.

Sonuç 5-HMF (mg/kg) = $M \times S$

M= örneğin kalibrasyon eğrisine göre miktarı (mg/kg)

S= seyreltme faktörü



Şekil 2.2. Yüksek basınçlı sıvı kromatografi cihazı

3.2.8. Diastaz Sayısı Tayini

Bal örneklerinin diastaz tayini, UV-Spektrometre cihazı kullanılarak Harmonised Methods of the International Honey Commission, Schade Diastase Determination Method, 34-37, 2002 metoduna göre yapılmıştır. Balda diastaz aktivitesi (sayısı), 100 gr balda bulunan amilaz enzimlerinin belirli bir sıcaklıkta (38-40°C) önceden belirlenen deney koşullarında oluşan reaksiyon süresince (yaklaşık 1 saat) nişasta parçalama işlemidir.

Diastaz sayısının belirlenmesi için kullanılan kimyasallar ve hazırlanışı:

- Sodyum Klorür (Klorid) Solüsyonu (0,5 M): 14,5g sodyum klorür bir miktar saf suda çözüldürülmüş ve hacim 500 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.
- Asetat Tampon Çözeltisi (pH 5,3): 43,5 gr sodyum asetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) damıtık su içerisinde çözüldürülmüş, üzerine 5 mL glasiyel asetik asit (sirke asidi) ile pH=5,3'e ayarlanıp 250mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.
- Nişasta Çözeltisi: Kuru kütlesi 2,00 gr olan uygun miktardaki nişasta tartılarak, 250 ml'lik erlene konup 90 ml su ilave edilip sallanarak karıştırılmıştır. Karışım, hızla kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Isıtma esnasında erlen, boyun kısmından tutularak mümkün olduğu kadar hızla döndürülmüştür. Isıtma hızı düşürülmüş ve 3 dakika süre ile kaynatmaya devam edilmiştir. Sonra çözelti 100 mL'lik ölçülü bir balona alınıp beklemeksizin akan musluk suyu altında oda sıcaklığına kadar soğutulup, işaret çizgisine kadar saf su ile tamamlanmış ve karıştırılmıştır.
- İyot Stok Çözeltisi: 11 gr iyot ve 22 gr potasyum iyodür (KI) 30-40 ml saf suda çözülmüş ve 500 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır.
- Seyreltik İyot Çözeltisi: 20 gr potasyum iyodür (KI) suda çözülüp, üzerine 2-5 mL iyot stok çözeltisi eklenmiş ve 500 mL'ye saf su ile seyreltilmiştir (bu solüsyon günlük kullanılmış ve hava ile teması mümkün olduğunca engellenmiştir).

Analize başlamadan önce nişasta çözeltisinin kalibrasyonu yapılmıştır. Bu işlem, karışıma eklenecek saf su miktarını belirlemek için gerçekleştirilmiş ve iyot-nişasta karışımının UV-Spektrometrede absorbansı, 0.745-0.770 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır.

Bunun için öncelikle 10 mL saf su ile 5 mL nişasta solüsyonu bir tüpte karıştırılmıştır. Daha sonra 6 adet küçük erlene veya deney tüpüne 20, 21, 22, 23, 24 ve 25 mL saf su konmuş ve üzerlerine 5'er mL seyreltilmiş iyot çözeltisi ilave edilip, bu erlenlere su-nişasta karışımından 0.5'er mL aktarılmıştır. En son olarak, saf su kör deneme olacak şekilde, erlendeki karışımların 660 nm'de absorbansı

okunur. 0.745-0.770 aralığında absorbans okutan erlendeki saf su miktarı kaydedilip ve analizin ilerleyen kısımlarında standart dilusyon miktarı olarak kullanılmıştır.

Seyreltilmiş nişasta solusyonun eklendiği andan absorbans ölçene kadar geçen zaman mümkün olduğunca kısa tutulmuş ve okuma yapılmıştır. Ayrıca, 20 mL ile dilusyon yapıldığında 0.745'den daha az ve 25 mL ile dilusyon yapıldığında 0.770'den daha fazla absorbans okunması, nişastanın bu analiz için uygun yada kararlı olmadığını gösterir.

Örneklerin analize hazırlanması aşamasında; 10gr bal bir erlende tartılıp, içine 5 mL sodyum asetat tampon çözeltisi bulunan yaklaşık 20 mL suda ısıtılmadan tamamen çözündürülmüştür. Ardından çözelti, içinde 3 mL sodyumklorür çözeltisi ihtiva eden 50 mL'lik bir balonjojeye alınmış ve hacim saf su ile işaret çizgisine tamamlanmıştır. Hazırlanan örnek solüsyonu birkaç saat içinde kullanılmıştır. Balın sodyum klorürle temasından önce tamponlanması önemlidir, çünkü tampon çözelti olmaksızın sodyum klorür ile balın karışımı sonucu pH 4,0'ın altına düşmekte ve sonucunda diastaz aktivitesi azalmaktadır. Hazırlanan örnek solüsyonu birkaç saat içinde kullanılmıştır.

Örneklerin analizi aşamasında ise; 10 mL bal çözeltisi ve 50mL'liklerlene pipetlenmiş ve 40 °C'ye ayarlanmış su banyosuna yerleştirilmiştir. Diğer bir erlene de 10 mL nişasta solusyonu konmuş ve su banyosuna yerleştirilmiştir. 15 dakika sonra nişasta solusyonundan 5 mL alınarak bal solusyonunun üzerine eklenip ve kronometre hemen başlatılmıştır.

Periyodik aralıklarla, bu karışımdan 0.5mL alınarak 5 mL seyreltilmiş iyot çözeltisinin içerisine derhal eklenip ve üzerlerine önceden standart dilusyon miktarı belirlenmiş saf su eklenmiştir. İyice karıştırılıp ve hemen 660 nm'de absorbansı okunarak kaydedilmiştir. Absorbans 0,235'in altına düşene dek aralıklarla ölçüme devam edilmiştir. Ölçümü yapılan dakikalar ile bulunan absorbans değerleri arasında bir grafik oluşturulmuştur. Bu grafik üzerinde absorbansın 0,235'e denk geldiği dakika işaretlenmiş ve aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Diastaz Sayısı} = \frac{300}{t \times x}$$

tx =Analiz sonucunda 0,235 absorbansa denk gelen dakika



Şekil 2.3. UV spektrofotometre cihazı

3.2.9. Balda HPLC ile Fruktoz, Glikoz ve Sakkaroz İçeriği Tayini

Laboratuarda şeker analizleri, HPLC cihazı (Agilent1100 serisi) ile yapılmış ve Uluslararası Bal Komisyonunun analizi için öngördüğü (Harmonised Methods of The International Honey Commission 2002, page 48-50) metod ile yapılmıştır.

Bu analiz için gerekli alet ve ekipmanlar şunlardır:

- 0,45 µm'lik membran filtre
- 20 mL'lik enjektör
- 0,45 µm'lik enjektör ucu filtresi
- Vakumlu süzme düzeneği

- Ultrasonik su banyosu
- Hassas Terazi (0,0001 g duyarlılıkta)
- Ultra saf su cihazı
- Dedektör (RI 1200)
- HPLC Karbonhidrat kolonu (Aminex HPX - 87C, 300 mm × 7,8 mm)

I. Aşamada HPLC cihazı için mobil faz hazırlanmış, bunun için ultrapure saf su (%80 oranında) ve kromatografik analizlere uygun saflıkta asetonitril (%20 oranında) ultrasonik banyoda karıştırılması sağlanarak 0,45 mikron membran filtreden vakumla süzdürülmüş ve mobil faz şişesine konmuştur.

II. Aşama: Analize başlamadan önce ana stok standart ve çalışma standartları hazırlanarak kalibrasyon tablosu oluşturulmuştur. Bunun için rutubetinden giderilmiş saf glikoz, fruktoz ve sakkaroz standartlarından sırasıyla 0,0001 g hassasiyette 7.5, 10 ve 1.25 gr tartılıp,100 ml saf suda çözündürülerek ana stok standart hazırlanmıştır. Ana stok standardından sırasıyla glikoz için 3,75 -1,875- 0,9375gr / 100ml, fruktoz için 5 - 2,5 -1,25gr/100ml ve sakkaroz için 0,625– 0,3125- 0,1562 gr/100ml olacak şekilde seyrelterek çalışma standartları hazırlanmıştır.

Analize başlamadan önce kalibrasyon tablosunun oluşturulması gerekir. Bunun için; ana stok çözeltilerden seyreltilmiş, 3 farklı konsantrasyondan oluşan glikoz, früktoz ve sakkaroz çözeltileri, her bir konsantrasyondan 6'şar enjeksiyon yapıldıktan sonra kalibrasyon tablosu oluşturulmuştur. Günlük hazırlanan standart çözeltiler, viallere alınarak, kapakları kapatılıp ve karanlık ortamda buzdolabında enjeksiyon yapılana kadar muhafaza edilmiştir.

III. Aşamada: HPLC cihazı için kromatografik şartlar sağlanarak örnek hazırlama aşamasına geçilmiştir. Kromatografik şartlar ise;

- Hareketli faz akış hızı: 1.0mL/dak.
- Hareketli faz: Asetonitril /su karışımı (% 80 -20 olacak şekilde)
- Enjeksiyon hacmi: 20 µl

- Kolon fırını sıcaklığı: 30 °C olacak şekilde ayarlanmıştır.

Örnek hazırlama işleminde örnekler iyice karıştırılıp homojen hale getirilmiş, kalibrasyon eğrisinin okuma aralığına girecek şekilde numune tartımı ve seyreltmesi yapıp numune hazırlanmıştır.

Bunun için 100 mL'lik ölçülü balon içerisine 5 g bal tartılmış ve üzerine 40 mL saf su eklenip çözdürülmüştür. Bu çözelti, içine daha önceden 25 mL metanol konulmuş 100 mL'lik balonjoje pipetle aktarılmış ve balonjoje işaret çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır. Daha sonra 0,45 µm'lik enjektör ucu filtresinden süzümüştür. Süzüntü viallere alınıp HPLC cihazına konulmuş ve enjeksiyon başlatılmıştır.

Sonuç (gr/100gr) = A×S

A= numunenin kalibrasyon eğrisine göre miktarı (g/100gr)

S= seyreltme faktörü

Sonuç, direkt olarak kalibrasyon eğrisine göre 100gr numunedeki şeker (glikoz, fruktoz ve sakkaroz) oranı yüzde olarak belirlenmiştir.

3.2.10. Deneme Planı ve Süresi

Araştırma; Ekim 2011'de başlayıp Ağustos 2012 tarihleri arasında yapılmış olup, detaylı deneme planı ve süresi çizelge 3.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Deneme planı ve süresi

| Süreç | İşlem |
|--|---|
| 1Ekim-15Ekim 2011 dönemi hayıt balı örneklerinin alınması | 6 arıcılık işletmesinden 5 (beş)'er kg alınacak ve 4 ana gruba ayrılarak kontrol analizleri yapılmıştır. |
| Aralık 2011 ayı içerisinde 1.ana grup ve 1. ve 2.alt grup hayıt balı örneklerinin analizi. | 2 ay oda sıcaklığında (24°C±2) bekletilen 4 adet 1.ana grup hayıt balları ve 1.ve 2.alt grup (4-8-24 saat süreler ile 60°C-72°C'de ısı işlem uygulanmış) hayıt ballarının analizi |
| Şubat 2012 ayı içerisinde 2.ana grup hayıt balı örneklerinin analizi. | 4 ay oda sıcaklığında (24°C±2) bekletilen 2.ana grup hayıt balı örneklerinin analizi |
| Nisan 2012 ayı içerisinde çam balı örneklerinin alınması | 6 arıcılık işletmesinden 5 (beş)'er kg alınarak ve 4 gruba ayrılıp, kontrol analizleri yapılmıştır. |
| Nisan 2012 ayı içerisinde 3.grup hayıt balı örneklerinin analizi | 6 ay oda sıcaklığında (24°C±2) bekletilen 3.ana grup hayıt balı örneklerinin analizi |
| Nisan 2012 ayı içerisinde 1.ana grup çam balı ve 1.ve 2.alt grup çam balı örneklerinin analizi | 2 ay oda sıcaklığında (24°C±2) bekletilen 1.ana grup çam balları ve 1.ve 2.alt grup (4-8-12 saat süreler ile 60°C-72°C 'de ısı işlem uygulanmış) çam balı örneklerinin analizi |
| Haziran 2012 ayı içerisinde 2. ana grup çam balı örneklerinin analizi | 4 ay oda sıcaklığında (24°C±2) bekletilen 2.ana grup çam balı örneklerinin analizi |
| Ağustos 2012 ayı içerisinde 3. ana grup çam balı örneklerinin analizi şeklinde yapılmıştır. | 6 ay oda sıcaklığında (24°C±2) bekletilen 3.ana grup çam balı örneklerinin analizi |
| Ocak-Nisan 2013 | Elde edilen bulgular uygun istatistiki yöntemle değerlendirilmiştir. |

3.2.11. Verilerin İstatistik Analizi

Elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) ve Tukey çoklu karşılaştırma testi için SAS paket programı kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ege Bölgesi Hayıt ve Çam (Salgı) Balı Örneklerine Ait Tanımlayıcı Değerler

Araştırmada, 1–15 Ekim 2011 tarihleri arasında Ege Bölgesi'nde 6 arıcılık işletmesinden alınan hayıt balı, 2012 yılı Nisan ayı içerisinde yine 6 arıcılık işletmesinden temin edilen çam balı örnekleri, TSE bal standardı parametrelerine uygun olarak analiz edilmişlerdir. Araştırma sonucu, 5-HMF, diastaz, glikoz, fruktoz, sakkaroz, serbest asitlik, rutubet, kurumadde, suda çözünen kuru madde (brix), kül, pH, elektriksel iletkenlik (mS/cm^{-1}) gibi bal kalite kriterlerine ilişkin elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1. ve 4.2.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Ege Bölgesi Hayıt Balı'na ait tanımlayıcı değerler

| Bileşenler (n=6) | Hayıt Balı | | |
|--|-------------|--------------|--------------|
| | Minimum | Maksimum | Ortalama |
| pH (20°C) | 3.63±0.033 | 3.83±0.033 | 3.75±0.033 |
| Brix (20°C) | 81.33±0.07 | 83.35±0.07 | 82,09±0.07 |
| Rutubet (Nem) (%) | 14.87±0.099 | 16.74±0.099 | 15.95±0.040 |
| HMF (mg/kg) | 7.27±0.231 | 12.80±0.231 | 9.96±0.098 |
| Diastaz Sayısı | 18.15±0.396 | 25.60±0.561 | 21.77±0.208 |
| Glikoz (%) | 30.80±0.679 | 35.5±0.679 | 33.23±0.729 |
| Fruktoz (%) | 39.00±0.320 | 43.03±0.261 | 40.53±0.281 |
| İnvert Şeker (Glikoz+Fruktoz %) | 70.9±0.769 | 76.366±0.62 | 73,961±0,651 |
| Fruktoz/Glikoz | 1,116±0,024 | 1,380±0,024 | 1,223±0,025 |
| Sakkaroz (%) | <1* | <1* | <1* |
| Kül (%) | 0.166±0.016 | 0.246±0.0168 | 0.220±0.006 |
| Serbest Asitlik (meq/kg) | 17.166±0.3 | 34.133±0.3 | 26,561±0.3 |
| Elektriksel İletkenlik (mS/cm^{-1}) | 0.256±0.001 | 0.634±0.001 | 0,423±0.001 |

*Sakkaroz değerleri %1'in altında tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. Ege Bölgesi Çam Balı'na ait tanımlayıcı değerler

| Bileşenler (n=6) | Çam Balı | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| | Minimum | Maksimum | Ortalama |
| pH (20°C) | 3.91±0.025 | 4.25±0.025 | 4.041±0.025 |
| Brix (20°C) | 78.08±0,10 | 82,5±0,10 | 80,5±0,10 |
| Rutubet (Nem) (%) | 15.80±0.098 | 19.86±0.098 | 17.73±0.049 |
| HMF (mg/kg) | 0.00±0.231 | 14.37±0.231 | 3,45±0,094 |
| Diastaz Sayısı | 12.0±0.472 | 30.0±0.472 | 17.58±0.208 |
| Glikoz (%) | 25.16±0.315 | 28.00±0.385 | 26.7±0.338 |
| Fruktoz (%) | 33.73±0.171 | 37.40±0.209 | 35.4±0.184 |
| İnvertşeker (Glikoz+Fruktoz %) | 58.8±0.65 | 65.6±0,65 | 62,0±0.65 |
| Fruktoz/Glikoz | 1.23±0.019 | 1.48±0.019 | 1,31±0.019 |
| Sakkaroz (%) | <1* | <1* | <1* |
| Kül (%) | 0.359±0.016 | 0.690±0.016 | 0.506±0.006 |
| Serbest Asitlik (meq / kg) | 20.83±0.1 | 33.86±0.1 | 27.01±0.1 |
| Elektriksel İletkenlik (mS/cm ⁻¹) | 0.823±0,001 | 1.400±0,001 | 1.177±0,001 |

*Sakkaroz değerleri %1'in altında tespit edilmiştir.

4.1.1. pH Değerleri

Çalışmamızda, hayıt balı örneklerinin pH sonuçları, 3,63±0.033 ile 3,83±0.033 arasında ve ortalama 3,75±0.033 bulunmuştur (Çizelge 4.1).

Crane (1975)'de yaptığı bir araştırmada ise çiçek ballarındaki pH değerini 3,42-6,10 arasında bildirmiş(Çizelge 2.1.) ve elde edilen değerler bu bildirişteki sınırları içinde yer almıştır. Ayrıca, White (1975) yaptığı çalışmada pH değerini 3,20-4,50 arasında bulmuştur. Sorkun vd.(2002)'nin yaptığı araştırmada ise çiçek ballarına ait pH değerini en az 3,16±0,15,en çok 4,77±0,15 tespit etmiş (Çizelge 2.3.) ve Şahinler vd. (2004) Hatay yöresinden toplanan 50 bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda pH değerini ortalama 4,126 ± 0,091 tespit ederken, çalışmamızda bulduğumuz sonuçlar bu iki çalışmanın değerleri arasında ve benzer bulunmuştur. Çalışmamızdaki pH değerleri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardı'nda belirtilen 3.4-6.1 değerleri arasında olup, standarda uygun olduğu görülmektedir

Çalışmamızda, çam balı örneklerine ait pH sonuçları, 3.91±0.025 ile 4.25±0.025 arasında ve ortalama 4,041±0,025 bulunmuştur (Çizelge 4.2). Crane (1975) ise çam (salgı) ballarındaki pH değerini 3.90- 4.88 arasında, ortalama 4,45 (Çizelge 2.1.) , Silici ve Tolon (2002)'de çam salgı balı üzerinde yaptıkları bir çalışmada pH değerini 4.5, Şahinler vd. (2004), Hatay yöresinden toplanan 50 bal örneğinin ortalama pH değerini 4.12, Sorkun vd. (2002)'de yaptıkları çalışmada salgı balları için pH değerini 4,12 - 5,30 arasında, ortalama 4,26 ±0,09 bulmuşlardır (Çizelge 2.4). Elde ettiğimiz çam (salgı) balı örneklerine ait pH değerleri, Crane (1975), White (1975) ve Şahinler vd. (2004) yıllarında yaptıkları çalışmalara benzer, Sorkun vd. ile Silici ve Tolon'un (2002) yıllarındaki çalışma verilerine yakın sonuçlar bulunmuştur. pH değerleri 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standartı'nda belirtilen 3,4 ile 6,1 değerleri arasında olup, standarda uyduğu görülmektedir.

4.1.2. Kül Miktarları

Çalışmamızda, hayıt balı örneklerine ait kül miktarları % 0.166±0.016 ile %0.246±0.016 değerleri arasında olup ortalama % 0.220±0.006 bulunmuştur. (Çizelge 4.1)

Diğer yandan Tatsuno ve ark. (1968), Japonya'da 32 bal örneği üzerinde yaptıkları çalışmada kül miktarını % 0-0.32 arasında, Echigo vd. (1986) ballar üzerinde yaptıkları bir araştırmaya göre kül miktarını %0.1, Ankrah (1998) Afrika'nın Ghana şehrinden topladığı bazı bal örneklerinin kül miktarını % 0.8 bulmuşlardır. Ayrıca Crane, 1975 yılında yapmış olduğu çalışmada çiçek ballarında kül

miktarını %0.020 - %1.028 arasında ortalama %0.169 bulmuştur (Çizelge 2.1). Tolon (1999)'un tezinde; ortalama kül değerleri % 0.39 ile % 0.58 arasında, Şahinler vd. (2004)'ı Hatay yöresinden toplanan 50 bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda örneklerde ortalama kül miktarını % 0.32 tesbit etmişlerdir. Çalışmamızdaki veriler, Ankrah (1998) , Tolon(1999) ile Şahinler vd. (2004) tarafından yapılan çalışmalardaki değerlerden düşük, Tatsuno vd. (1968), Crane (1975) ve Echigo vd. (1986) yaptığı çalışmayla benzerlik taşımaktadır. Çalışmamızdaki hayıt balı örneklerine ait kül değerleri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standartı'nda en fazla bulunması gereken limit olan % 0,6'dan düşük olup, standarda uygun olduğu görülmektedir.

Çalışmamızda, çam (salgı) balı örneklerinin kül miktarları % 0.359±0.016 ile % 0.690±0.016 değerleri arasında olup ortalama % 0.506±0.006 bulunmuştur (Çizelge 4.2).

Tatsuno ve ark. (1968), Japonya'da 32 bal örneği üzerinde yaptıkları çalışmada kül miktarını % 0-0.32 değerleri arasında, Crane, 1975 yılında yapmış olduğu çalışmada çam ballarında kül miktarını % 0.212 - %1.185 arasında ortalama % 0.730 (Çizelge 2.1.), Echigo vd. (1986) ballar üzerinde yaptıkları bir araştırmaya göre kül miktarını %0.1, Ankrah (1998) Afrika'nın Ghana şehrinden topladığı bazı bal örneklerinin kül miktarını % 0.8, Tolon (1999)'un tezinde; ortalama kül değerleri % 0.39 ile % 0.58 arasında, Şahinler vd. (2004)'nin Hatay yöresinden toplanan 50 bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda örneklerde ortalama kül miktarını %0.32 tespit etmişlerdir. Bizim çalışma değerlerimiz, Crane (1975) ve Tolon (1999)'un yaptıkları çalışma sonuçları ile benzer iken, Tatsuno vd. (1968), Şahinler vd. (2004) ve Echigo vd. (1986)'nın yaptıkları çalışmalarındaki % kül değerlerinden biraz yüksek, Ankrah (1998)'deki çalışma değerinden düşük bulunmuştur. Çalışmamızdaki çam (salgı) balı örneklerine ait kül değerleri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında en fazla bulunması gereken limit olan % 1.2 'den düşük olup, standarda uygun olduğu görülmektedir.

4.1.3. 5-Hidroksimetilfurfural Miktarları

Çalışmamızda, hayıt balı örneklerinin 5-HMF miktarları 7.27±0.231 mg/kg ile 12.80±0.231 mg/kg, ortalama 9.96±0.098 mg/kg arasında değişmektedir (Çizelge 4.1).

Merin ve arkadaşlarının 1998 yılında siyah çaylara tat vermek için kullanılan ballarda yapılan bir araştırmada, 5-HMF oranını 0.32–1.8 mg/kg arasında, Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000) ile Tolon (1999) çalışmalarında bal örneklerinin ortalama 5-HMF miktarını 3.3 ve 12.11 mg/kg, Silici ve Tolon (2002) çam (salgı) balı üzerinde yaptıkları bir çalışmada 5-HMF değerini 8.80 mg/kg, Şahinler vd. (2004) Hatay yöresinden toplanan 50 bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda örneklerde ortalama 5-HMF değerini 10.71mg/kg, Sunay ve Boyacıoğlu'nun 2008 yılında yayla (çiçek) ballarının özelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada 5-HMF değerini 5.07-21.12 mg/kg arasında bulmuşlardır (Çizelge 2.3). Elde edilen veriler, Tolon'un (1999), Sunay ve Boyacıoğlu'nun (2008), Silici ve Tolon'un (2002) ve Şahinler vd. (2004) 'nin çalışmalarına ait değerlerin sınırları içinde kalmış ve benzer sonuçlar elde edilmiş olmakla birlikte Merin vd. (1998) ile Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000)'nun buldukları değerlerden yüksek bulunmuştur. Ayrıca sonuçların, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında 5-HMF için belirtilen üst sınır olan 40 mg/kg'dan aşağıda olup standarda uyduğu belirlenmiştir.

Çam (salgı) balına ait çalışılan üç örnekte 5-HMF miktarı tespit edilememiştir. Çalışmamızda, çam balı 5-HMF miktarları 0.00 ± 0.231 mg/kg ile 14.37 ± 0.231 mg/kg, ortalama $3,45 \pm 0,094$ mg/kg arasında değişmektedir (Çizelge 4.2).

Sunay ve Boyacıoğlu (2008) , çam (salgı) ballarının özelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada 5-HMF değerini 2.40 ile 12.10 mg/kg arasında bulmuşlardır (Çizelge 2.2). Araştırmamızda, çam (salgı) ballarının 5-HMF miktarları Tolon (1999), Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000) , Silici ve Tolon (2002), Şahinler vd. (2004) ile Sunay ve Boyacıoğlu (2008)'nin yaptıkları çam (salgı) ballarına ait çalışma bulgularına benzer sonuçlar elde edilirken, Merin vd. (1998) 'nin yılındaki çalışma verilerinden yüksek sonuçlar bulunmuştur. 5-HMF değerleri , 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında en fazla bulunması gereken limit olan 40 mg/kg 'dan düşük olup, standarda uygun olduğu belirlenmiştir.

4.1.4. Nem Miktarları

Araştırmada, hayıt balı örneklerine ait nem miktarları $\%14.87 \pm 0.099$ ile $\%16.74 \pm 0.099$ arasında, ortalama $\%15.95 \pm 0.040$ olarak saptanmıştır.

Crane, 1975'de çam balları ile çiçek ballarının bileşimleri konulu araştırmasında çiçek ballarında nem miktarını % 13.4 ile %22.9 arasında ortalama % 17.2 (Çizelge 2.1.), Silici ve Tolon (2002) çam salğı balı üzerinde yaptıkları bir çalışmada nem oranını % 19.80, Sorkun vd .(2002) yılında doğal Türk ballarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri adlı araştırmasında çiçek ballarına ait nem oranını % 4 ile % 21.80 arasında, ortalama % 17.35 (Çizelge 2.4), Şahinler vd. (2004), Hatay yöresinden toplanan 50 bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda örneklerde ortalama nem miktarını %16.03, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) yılında yayla (çiçek) ballarının özelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada ise %16.10 ile % 21.53 arasında ortalama %18.31 (Çizelge 2.3.) olarak bulmuşlardır. Araştırmamızda bulduğumuz hayıt balı örneklerine ait değerler, Crane , E.,(1975) , Şahinler vd. (2004) ile Sorkun vd. (2002)'nin yaptıkları çalışmalardaki değerlerin içerisinde yer almış ve benzer bir sonuç ortaya çıkarken, Sunay ve Boyacıoğlu'nun 2008 yılında yayla (çiçek) ballarının özelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmanın değerlerine yakın, Silici ve Tolon (2002) ve yine Tolon (1999)' da yaptıkları çalışmalara göre nem değerleri bulduğumuz değerlerden düşüktür. Çalışma verileri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 (Bal Standardı) 'da nem için belirtilen üst sınır olan % 20 'den aşağıda bulunmuş olup standart limitine uygun olduğu belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda çam (salğı) balı örneklerine ait nem miktarları 15.80 ± 0.098 ile 19.86 ± 0.098 arasında, ortalama 17.73 ± 0.049 olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.2).

Crane, 1975'de çam (salğı) ballarında nem miktarını % 12.2 ile %18.2 arasında ortalama %16.3 (Çizelge 2.1.), Merin ve ark.1998'de yaptıkları çalışmada ballarda nem oranını %15–17.8 arasında, Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000) ile Tolon(1999) çalışmalarında bal örneklerinin nem oranını %17.05 ve % 16, Sorkun ve arkadaşlarının 2002 yılında doğal Türk ballarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri adlı araştırmasında salğı ballarına ait nem oranını 13.60 ± 0.37 ile 19.60 ± 0.37 arasında, ortalama 17.20 ± 0.37 (Çizelge 2.4.), Silici ve Tolon (2002) çam salğı balı üzerinde yaptıkları bir çalışmada nem oranını % 19.80 , Şahinler vd. (2004), Hatay yöresinden toplanan 50 bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda örneklerde ortalama nem miktarını %16.03, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) salğı ballarının özelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada ise %15.40 ile % 19.20 arasında ortalama %17.80 (Çizelge 2.2.) olarak bulmuşlardır. Çalışmamızda elde ettiğimiz çam balı örneklerine ait veriler, belirtilen tüm

araştırmalardaki sonuçlarla benzerlik taşıdığı görülmekte ve 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında en fazla bulunması gereken limit olan % 20 'den düşük olup, standart limitlerine uyduğu belirlenmiştir.

4.1.5. Brix (%Suda Çözünür Kuru Madde) Miktarları

Araştırmada, hayıt balı örneklerine ait % suda çözünür kurumadde miktarları en az %81.33± 0.07 ile %83.35±0.07 arasında ortalama %82.09± 0.07, çam balı örneklerine ait olarak da en az 81.33±0.07 ile 83.35±0.07 arasında ortalama 82,09±0.07 bulunmuştur (Çizelge 4.1). Balın doğal briks derecesinin %78.8- 84.0 arasında ve ortalama 81.9 dolayında olduğu belirtilmektedir (Conti 2000). Haroun (2006)'un bulgularına göre çam balının briks derecesi % 81.34-83.35 arasında değişmektedir. Denememiz neticesinde, çam balı örneklerine ait veriler Haroun (2006)'un bulguları ile hayıt balı örneklerine ait veriler ise Conti (2000) 'nin belirttiği değerler ile benzerlik göstermektedir.

4.1.6. Serbest Asitlik Miktarları

Çalışmada, hayıt ballarına ait toplam serbest asitlik değerleri en az 17.166± 0,3 meq/kg, en fazla 34.133±0.3 meq/kg ve ortalama 26.561±0.3 meq/kg bulunmuştur (Çizelge 4.1.) Crane (1975) çam balları ile çiçek ballarının bileşimleri konulu araştırmasında çiçek ballarında serbest asitlik değerini 6.74 meq/kg ile 47.19 meq/kg arasında ortalama 22.03 meq/kg (Çizelge 2.1.) ,Sorkun vd. (2002) 'deki çalışmasında 15.00±4.08 meq/kg ile 64.68±4.08 meq/kg arasında ortalama 29.33 ±4.08meq/kg (Çizelge 2.4.), Şahinler vd. (2004)'nın yaptığı Hatay yöresi ballarına ait çalışmada asitlik değeri 26.5-60.48 meq/kg arasında ortalama 40.408 ± 1.276, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) çalışmasında yayla (çiçek) balları ile ilgili asitlik değerini 15.00–71.50 meq/kg arasında, ortalama 28.52 meq/kg bulmuşlardır (Çizelge 2.3). Bulduğumuz serbest asitlik hayıt balı verileri, Crane (1975), Sorkun vd.(2002) ile Sunay ve Boyacıoğlu (2008)'nun çalışmalarındaki değerlerin arasında yer almış ve her üç örneğe benzer bir çalışma ortaya çıkarken. Şahinler vd. (2004)'deki değerinden düşük bulunmuştur. Çalışma verileri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında asitlik için belirtilen üst sınır olan 50 meq/kg'dan aşağıda bulunmuş olup standart limitine uygun olduğu belirlenmiştir.

Araştırmadaki veriler incelendiğinde, çam (salgı) ballarına ait toplam serbest asitlik değerleri en az 20.83± 0.1 meq/kg, en fazla 33.86±0.1 meq/kg ve ortalama

27.01± 0.1 meq/kg bulunmuştur. (Çizelge 4.2). Crane (1975)'de çam balları ile çiçek ballarının bileşimleri konulu araştırmasında çam ballarında serbest asitlik değerini 30.29 meq/kg ile 66.02 meq/kg arasında ortalama 49.07 meq/kg (Çizelge 2.1.) , Silici ve Tolon (2002), çam salğı balı üzerinde yaptıkları bir çalışmada asitlik değerini 27.0 meq / kg, Şahinler vd. (2004)'nin yaptığı Hatay yöresi ballarına ait çalışmada asitlik değeri 26.5-60.48 meq/kg arasında ortalama 40.408±1.276, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) çalışmasında salğı balları ile ilgili asitlik değerini 18.5 – 40.00 meq/kg arasında, ortalama 28.70 meq/kg (Çizelge 2.2) bulmuşlardır. Çam (salğı) ballarına ait veriler incelendiğinde, Crane (1975)'de yaptığı çalışma sonuçlarından düşük, Şahinler vd. (2004)'nin çalışma verilerine yakın, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) ile Silici ve Tolon (2002)'un çalışma verilerine benzer sonuçlar bulunmuştur. Çalışma değerleri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında asitlik için belirtilen üst sınır olan 50 meq/kg'dan aşağıda bulunmuş olup standarda uyduğu belirlenmiştir.

4.1.7. Elektriksel İletkenlik (mS/cm⁻¹) Değerleri

Çalışmamızda, hayıt ballarına ait elektriksel iletkenlik değeri 0.256±0.001 mS/cm⁻¹ ile 0.634±0.001 mS/cm⁻¹ arasında, ortalama 0.423±0.001 mS/cm⁻¹ olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1). Şahinler ve Gül (2004) , Hatay Yöresi'ne ait 50 bal örneğinde ortalama 0.69 mS/cm⁻¹, Sunay ve Boyacıoğlu (2008)'deki yayla (çiçek) ballarına ait çalışmalarında 204 - 1561 mS/cm⁻¹ arasında, ortalama 553 mS/cm⁻¹ bulmuşlardır (Çizelge 2.3). Hayıt ballarına ait elektriksel iletkenlik değeri, Şahinler ve Gül (2004)'ün çalışmasına yakın, Sunay ve Boyacıoğlu (2008)'nun çalışmalarındaki değerlerle örtüşmektedir. Çalışma verileri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında elektriksel iletkenlik için belirtilen üst sınır olan 0.8 mS/cm 'den aşağıda bulunmuş olup standarda uyduğu belirlenmiştir.

Çam (salğı) ballarına ait elektriksel iletkenlik değeri 0.823±0.01 mS/cm⁻¹ ile 1.400±0.01 mS/cm⁻¹ arasında, ortalama 1.177±0.01 mS/cm⁻¹ olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Şahinler ve Gül (2004), Hatay Yöresi'ne ait 50 bal örneğinde ortalama 0.69 mS/cm⁻¹, Sunay ve Boyacıoğlu (2008)'deki çam (salğı) ballarına ait çalışmalarında 0.531–1.613 mS/cm⁻¹ arasında, ortalama 0.943 mS/cm⁻¹ bulmuşlardır (Çizelge 2.2). Bu çalışmada çam (salğı) ballarına ait elektriksel iletkenlik sonuçları, Şahinler ve Gül (2004)'ün çalışmasından yüksek iken, Sunay ve Boyacıoğlu (2008)'nin çalışması ile benzerlik göstermektedir. Çalışma değerlerimiz, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında elektriksel

iletkenlik için en az bulunması gereken değer olan 0.8 mS/cm^{-1} 'den yukarıda bulunmuş olup standarda uyduğu belirlenmiştir.

4.1.8. Diastaz Sayısı

Araştırmada, hayıt ballarına ait diastaz sayısı değerleri, 18.15 ± 0.396 – 25.60 ± 0.561 (DN) arasında, ortalama 21.77 ± 0.208 (DN) bulunmuştur (Çizelge 4.1).

Crane, 1975'de çam balları ile çiçek ballarının bileşimleri konulu araştırmasında çiçek ballarında 2.1-61.2 (DN) arasında (Çizelge 2.1.), Merin vd.(1998) siyah çayları tatlandırmak amacıyla kullanılan ballar üzerine yapılan bir çalışmada 5–15 (DN) arasında, Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000) ile Tolon (1999)'un çalışmalarındaki bal örneklerinde 14.6 ve 11.23 (DN), Sorkun vd. (2002) çiçek ballarına ait çalışmasında 5,00- 50,00 (DN) arasında, ortalama $22,68 \pm 4,07$ (DN) (Çizelge 2.4.), Şahinler vd. (2004)'nin yaptığı Hatay yöresi ballarına ait çalışmada ortalama 10,31(DN), Sunay ve Boyacıoğlu (2008) yayla (çiçek) ballarına ait çalışmalarında 4,0 - 30,0 (DN) arasında ortalama 18,0 (DN) (Çizelge2.3.) bulmuşlardır.

Hayıt balı diastaz sayısı değerleri incelendiğinde, Crane (1975) , Sunay ve Boyacıoğlu (2008), Sorkun ve ark.(2002) 'nin çalışmalarına paralel değerler elde edilirken, Şahinler vd. (2004), Merin vd.(1998), Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000) ile Tolon (1999)'nun çalışmalarındaki diastaz sayısı değerlerinden yüksek bulunmuştur. Çalışma verileri, Türk Gıda Kodeksi ve 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında belirtilen diastaz sayısı için en düşük bulunması gereken değer olan 8 (DN) 'den yukarıda tespit edilmiş olup standart limitine uygun olduğu belirlenmiştir.

Çalışmamızda çam (salgı) ballarına ait diastaz sayısı değerleri, 12.0 ± 0.472 - 30.0 ± 0.472 (DN) arasında, ortalama 17.58 ± 0.208 (DN) bulunmuştur (Çizelge 4.2).Crane (1975)'de diastaz sayısını çam (salgı) ballarında 6.7-48.4 (DN) arasında ortalama 31.9 (DN) (Çizelge 2.1.), Merin vd .(1998) siyah çayları tatlandırmak amacıyla kullanılan ballar üzerine yapılan bir çalışmada 5–15 (DN), Yılmaz ve Küfrevioğlu (2000) ile Tolon (1999)'un çalışmalarındaki bal örneklerinde 14.6 ve 11.23 (DN) , Sorkun vd.(2002) çiçek ballarına ait çalışmasında 10,90-38,50 (DN) arasında ortalama $25,29 \pm 2,33$ (DN) (Çizelge 2.4.), Şahinler vd. (2004)'nin yaptığı Hatay yöresi ballarına ait çalışmada ortalama

10.31 (DN), Sunay ve Boyacıođlu (2008) am (salgı) ballarına ait çalıřmalarında 13,00-29,50 (DN) arasında ortalama 21,50 (DN) (izelge 2.2.) bulmuřlardır. Bulgular deđerlendirildiđinde, Crane (1975), Yılmaz ve Kűfreviođlu (2000) ile Tolon (1999), Sorkun vd.(2002) ile Sunay ve Boyacıođlu (2008)'nun yaptıkları çalıřmalar ile benzerlik gűsterirken, řahinler vd. (2004) ile Merin vd.(1998)'nin yaptıkları çalıřmalardan yűksek bulunmuřtur. Sonuçlar, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 'da am (salgı) balları diastaz sayısı için en dűřűk bulunması gereken deđer olan 8 (DN) 'den yukarıda tespit edilmiř olup standart limitine uyduđu belirlenmiřtir.

4.1.9. Glikoz Miktarları

Çalışmada, hayıt balına ait % glikoz miktarları, % 30.80 ± 0.679 - 35.5 ± 0.679 arasında, ortalama % 33.23 ± 0.729 bulunmuştur (izelge 4.1).

Crane (1975), iek ballarının bileşimleri konulu araştırmasında glikoz miktarlarını %22.03-40.75 arasında ortalama %31.28, Bogdanov vd. (2008) iek ballarına ait yaptıkları araştırmada glikoz miktarını %24-40 arasında ortalama % 31.3, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) yine yayla (iek) ballarının űzelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada % 30.02-41.30 arasında ortalama %35.43 tespit etmişlerdir. Araştırmamızda elde ettiğimiz değerler, her ű çalışmanın verileri ile űrtűşmekte ve benzerlik gűstermektedir.

Çalışmada, am (salgı) balına ait % glikoz miktarları, % 25.16 ± 0.315 - 28.00 ± 0.385 arasında, ortalama % 26.7 ± 0.338 bulunmuştur (izelge 4.2).

Crane, 1975'de am (salgı) ballarının bileşimleri konulu araştırmasında glikoz miktarlarını %19.23-31.86 arasında ortalama %26.08, Bogdanov vd. (2008) am (salgı) ballarının glikoz miktarını % 19-32 arasında ortalama %26.1, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) yine am (salgı) ballarının űzelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada %22.00-34.10 arasında ortalama %27.50 tespit etmişlerdir. Araştırmada elde ettiğimiz değerler, her ű çalışmanın verileri ile űrtűşmekte ve benzerlik gűstermektedir.

4.1.10. Fruktoz Miktarları

Araştırmada, hayıt balına ait % fruktoz miktarları, % 39.00 ± 0.320 - 43.03 ± 0.261 arasında, ortalama 40.53 ± 0.281 olarak elde edilmiştir (izelge 4.1).

Crane, 1975'de çiçek ballarının bileşimleri konulu araştırmasında fruktoz miktarlarını %27.25-44.26 arasında ortalama %38.19, Bogdanov vd. (2008) çiçek ballarına ait yaptıkları çalışmada fruktoz miktarını %30- 45 arasında ortalama % 38.2, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) yine yayla (çiçek) ballarının özelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada % 26.57- 47.20 arasında ortalama % 39.63 tespit etmişlerdir. Araştırmamızda elde ettiğimiz değerler, her üç çalışmanın verileri ile örtüşmekte ve benzerlik göstermektedir.

Bu Çalışmada çam (salgı) balına ait % fruktoz miktarları, % 33.73±0.171- %37.40±0.209 arasında, ortalama %35.4±0.184 bulunmuştur (Çizelge 4.2).

Crane, 1975'de çam (salgı) ballarının bileşimleri konulu araştırmasında fruktoz miktarlarını %23.91-38.12 arasında ortalama %31.80, Bogdanov vd. (2008) yılında çam (salgı) ballarının fruktoz miktarını % 28- 40 arasında ortalama %31.8, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) yine çam (salgı) ballarının özelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada %27.00 -37.80 arasında ortalama %33.00 tespit etmişlerdir. Araştırmamızda elde ettiğimiz değerler, her üç çalışmanın verileri ile örtüşmekte ve benzerlik göstermektedir.

4.1.11. Sakkaroz Miktarları

Çalışmada, hayıt ve çam ballarına ait sakkaroz miktarları %1'in altında bulunmuştur. Sonuçlar, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 'da çam ve çiçek ballarına için en fazla bulunması gereken miktar olarak belirtilen, %5 'den düşük tespit edilmiş olup standart limitine uyduğu belirlenmiştir.

4.1.12. İvertşeker (Glikoz+Fruktoz) Miktarları

Çalışmada, hayıt ballarına ait invertşeker miktarları %70.9±0.769-%76.3±0.627 arasında, ortalama % 73.961±0.651 bulunmuştur (Çizelge 4.1). Cirilli vd. (1973) İtalyan ballarının kimyasal yapısına ait çalışmada bal örneklerinde invertşeker değerini %72.3, Crane (1975) çam balları ile çiçek ballarının bileşimleri konulu araştırmasında çiçek ballarında invertşeker miktarlarını %49,28-85,01 arasında (Çizelge 2.1.), Şengonca ve Temiz (1981) yaptıkları çalışmada çiçek ballarında invertşeker düzeyini %70.07 ve % 77.04 arasında, Ankras (1998) Afrika'nın Ghana şehrinde topladığı bazı bal örneklerindeki araştırmasında indirgen şekerleri invertşeker olarak % 57.0, Merin vd.(1998) yaptıkları çalışmada invertşeker oranını %70.1-79.2 arasında, Tolon(1999) ortalama invert şeker

değerini % 64.60 ile % 78.31 düzeyleri arasında, Sorkun vd.(2002) çiçek ballarına ait invertşeker sonuçları % 58,88 - % 96,52 arasında (Çizelge 2.4.), Şahinler vd. (2004), Hatay yöresinden toplanan 50 bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda örneklerde invertşeker miktarını % 57.83 ve Sunay ve Boyacıoğlu (2008) yayla (çiçek) ballarındaki araştırmasında invertşeker miktarlarını %56.59 ile %88.5 arasında ortalama 75.06 bulmuşlardır (Çizelge 2.3).

Araştırma neticesinde, hayıt ballarına ait % invertşeker verileri, Cirilli vd. (1973), Crane (1975), Şengonca ve Temiz (1981), Merin vd. (1998), Tolon(1999), Sorkun vd.(2002), Sunay ve Boyacıoğlu (2008) 'nun yaptıkları çalışmadaki değerlere benzer sonuçlar elde edilirken, Ankrah (1998) ve Şahinler vd. (2004)'nin çalışma değerlerinden yüksek bulunmuştur. Çalışma verileri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 'da çiçek balları için % invertşekere ait en düşük limit olarak belirtilen % 60 değerinden yüksek bulunarak standart limitine uygun olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada çam (salgı) ballarına ait invertşeker miktarları %58.80±0.65 - %65.6±0.65 arasında, ortalama % 62.0±0.65 bulunmuştur (Çizelge 4.1). Cirilli vd. (1973) İtalyan ballarının kimyasal yapısına ait çalışmada bal örneklerinde invertşeker değerini %72.3, Crane (1975), çam balları ile çiçek ballarının bileşimleri konulu araştırmasında çam ballarında invertşeker miktarlarını %43.14-69.98 arasında (Çizelge 2.1.), Şengonca ve Temiz (1981) yaptıkları çalışmada çiçek ballarında invertşeker düzeyini %70.07 ve % 77.04 arasında, Merin vd. (1998) yaptıkları çalışmada invertşeker oranını %70.1–79.2 arasında, Ankrah (1998), Afrika'nın Ghana şehrinden topladığı bazı bal örneklerindeki araştırmasında indirgen şekerleri invertşeker olarak % 57.0, Tolon (1999) ortalama invertşeker değerini % 64.60 ile % 78.31 düzeyleri arasında, Sorkun vd. (2002) salgı ballarına ait invertşeker sonuçları % 57,35 - % 79,11 arasında (Çizelge 2.4.), Şahinler vd. (2004), Hatay yöresinden toplanan 50 bal örneğinin biyokimyasal analizi sonucunda örneklerde invertşeker miktarını % 57.83, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) salgı ballarına ait çalışmalarında % 49-%71,9 arasında ortalama % 60.5 (Çizelge 2.2) arasında bulmuşlardır.

Elde edilen çam (salgı) ballarına ait % invertşeker sonuçları, Crane (1975), Ankrah (1998), Şahinler vd.(2004), Sorkun vd.(2002), Sunay ve Boyacıoğlu (2008)'nun sonuçları ile benzerlik taşırken, Merin vd. (1998), Tolon (1999), Cirilli vd.(1973), Şengonca ve Temiz (1981)'in yaptıkları çalışmalardaki değerlerden düşük bulunmuştur. Çalışma verileri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 'da çam

(salgı) balları için % invertşekere ait en düşük limit olarak belirtilen % 45 değerinden yüksek bulunarak standart limitine uyduğu belirlenmiştir.

4.1.13. Fruktoz / Glikoz Oranı

Balın kristalizasyonu; balda bulunan şekerlerin zamanla doyma noktasına ulaşarak dibe çökmesi olayıdır. Çiçek balları zamanla kristalize olur. Kristalize olan bal sahte veya hileli bal demek değildir. Kristalize olan ballar su banyosu içerisinde ısıtılarak kristalizasyon ortadan kaldırılabilir. Kristalizasyon balın su içeriği ile bünyesindeki fruktoz ve glikoz şekerleri arasındaki oranla ilgilidir. Genellikle bal içindeki fruktoz, glikozdan fazladır. Fruktoz/Glikoz oranı büyüdükçe balın şekerlenme eğilimi azalır. Olgunlaşmamış bir balda glikoza göre daha fazla sakkaroz bulunduğu için şekerlenme yavaş olur. Su içeriği düşük olan ballar daha geç kristalize olurlar. Bu nedenle petekli ballarda kristalizasyon geç başlar veya hiç görülmez (Doğaroğlu, 1999). Özellikle çiçek balları zamanla kristalize olmaktadır. Kristalizasyon balın su içeriği ile bünyesindeki fruktoz ve glikoz şekerleri arasındaki oranla ilgilidir. Fruktoz/Glikoz oranı yükseldikçe balın şekerlenme eğilimi azalmaktadır.

Bu çalışmada, hayıt balı fruktoz/glikoz oranını 1.116 ± 0.024 ile 1.38 ± 0.024 arasında, ortalama 1.223 ± 0.024 bulunmuştur (Çizelge 4.1).Merin vd. (1998) yaptıkları araştırmalarda fruktoz /glikoz oranını ortalama 0.9–1 arasında, Sorkun vd.(2002) 'nin çalışmasında fruktoz / glikoz oranını 1.01 ile 1.68 arasında, ortalama 1.08 (Çizelge 2.4.), Sunay ve Boyacıoğlu (2008) yayla (çiçek) ballarına ait çalışmalarında 0.77 ile 1.49 arasında, ortalama 1.12 bulmuşlardır (Çizelge2.3). Sorkun vd.,(2002) ile Sunay ve Boyacıoğlu (2008) 'nun yayla (çiçek) ballarına ait çalışmalarındaki değerlerle örtüşürken, Merin vd.. (1998) yaptıkları araştırmanın değerlerinden yüksek bulunmuştur. Çalışmamız hayıt balı verileri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında çiçek balları için belirtilen fruktoz /glikoz oranı 0,9 ile 1,4 değerleri arasında olup, bulduğumuz veriler standard limitlerine uyduğu belirlenmiştir.

Sorkun ve ark., 2002'deki çalışmasında salgı balları için fruktoz / glikoz oranını 1.02 ± 0.04 ile 1.38 ± 0.04 arasında ortalama 1.19 ± 0.04 (Çizelge 2.4.), Sunay ve Boyacıoğlu (2008), salgı ballarına ait çalışmalarında 1,10 ile 1,31 arasında ortalama 1.20 bulmuşlardır (Çizelge 2.2). Çalışmamız çam (salgı) balı verileri değerlendirildiğinde, fruktoz/glikoz oranını 1.23 ± 0.019 ile 1.48 ± 0.019 arasında,

ortalama 1.31 ± 0.019 bulunmuştur (Çizelge 4.2.). Dolayısıyla Sorkun vd. (2002) ve Sunay ve Boyacıoğlu (2008)'nin am ballarına ait çalışmalarındaki değerlerle örtüşürken, Merin vd. (1998) tarafından yapılan araştırmanın değerlerinden yüksek bulunmuştur. Çalışmamız verileri, 19 Ocak 2010 tarihli TSE 3036 Bal Standardında salgı balları için belirtilen fruktoz /glikoz oranı 1.0 ile 1.4 değerleri arasında olup, bulduğumuz veriler standart limitlerine uygun olduğu belirlenmiştir.

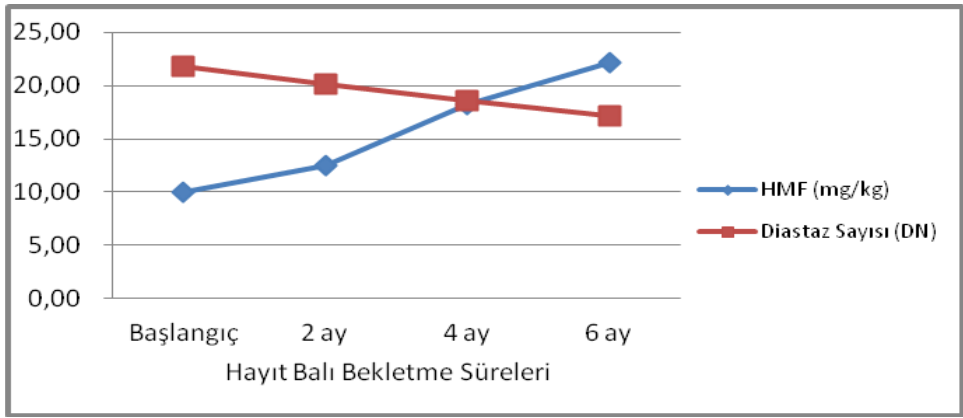
4.2. Farklı Sürelerde Bekletilen Hayıt ve am Ballarında 5-HMF Miktarı ve Diastaz Sayısındaki Değişimler

Dünyada bal üretiminde ilk dört ülke içerisinde yer alan Türkiye'de, tüketime sunulan ambalajlı ballarda kalite kriterlerinin belirlenmesine ilişkin birçok araştırma yapılmasına rağmen dolun tarihlerindeki HMF ve diastaz sayılarının muhafaza sıcaklığı ve süresine bağlı değişimi göz önünde bulundurularak raf ömrünün değerlendirilmesine ilişkin bir çalışmaya rastlanmamıştır. Türkiye'nin subtropik iklim kuşağında olduğu göz önüne alındığında balların muhafaza şartlarının kontrol edilmesi gerekliliği de önem kazanmaktadır.

Çalışma sonucunda, işletmelerden alınan hayıt ve am balı örneklerine ait, başlangıç, 2 ay aralıklarla belirlenen HMF değerleri ve diastaz sayılarına ilişkin değerler izelge 4.3. ve izelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sabit oda sıcaklığında ($24^{\circ}\text{C}\pm 2$) belli periyotlarla (2 ay, 4 ay ve 6 ay) bekletilen hayıt ballarında 5-HMF ve diastaz sayısındaki değişimler

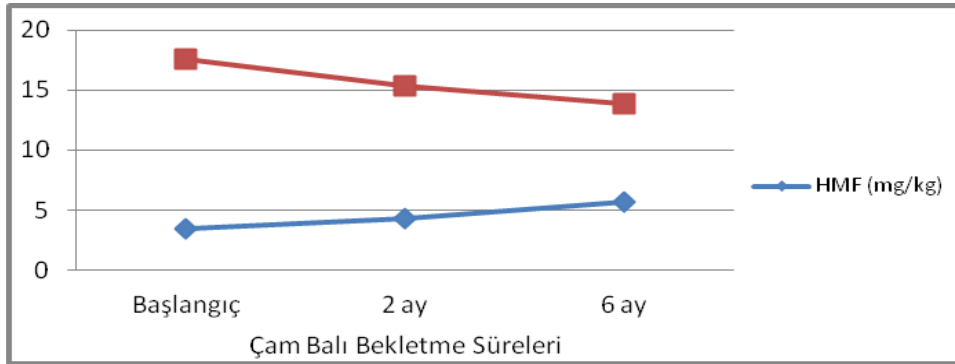
| Bileşen (n=6) | Başlangıç | Hayıt Balı Bekletme Süreleri (ay) | | |
|----------------|------------|-----------------------------------|-------------|-------------|
| | | 2 | 4 | 6 |
| HMF (mg/kg) | 9.95±0.944 | 12.53±1.454 | 18.19±1.527 | 22.17±1.846 |
| Diastaz Sayısı | 21.8±1.23 | 20.1±1.19 | 18.6±1.31 | 17.1±1.02 |



Şekil 4.1. Sabit oda sıcaklığında ($24^{\circ}\text{C}\pm 2$) ,2 ay, 4 ay ve 6 ay bekletilen hayıt ballarında 5-HMF ve diastaz sayısındaki değişimler

Çizelge 4.4. Sabit oda sıcaklığında ($24^{\circ}\text{C}\pm 2$) belli periyotlarla (2 ay ve 6 ay) bekletilen çam ballarında 5-HMF ve diastaz sayısındaki değişimler

| Bileşen (n=6) | Başlangıç | Çam Balı Bekleme Süreleri (ay) | |
|----------------|------------|--------------------------------|------------|
| | | 2 | 6 |
| HMF (mg/kg) | 3.45±2.180 | 4.35±2.350 | 5.67±2.747 |
| Diastaz Sayısı | 17.6±2.80 | 15.3±3.03 | 13.9±2.67 |



Şekil 4.2. Sabit oda sıcaklığında ($24^{\circ}\text{C}\pm 2$), 2 ay ve 6 ay bekletilen çam ballarında 5-HMF ve diastaz sayısındaki değişimler

Yaptığımız çalışma sonucunda, hayıt balı örneklerinde 6. ayın sonunda 5-HMF miktarında yaklaşık % 122,8 oranında önemli bir artış olmakta, diastaz sayısında ise yaklaşık %21,1 oranında azalma olmuştur. Aynı şekilde çam balı örneklerinde de , 6. ayın sonunda 5-HMF miktarında beklemeye bağlı olarak yaklaşık % 64,3 oranında artış, diastaz sayısında da yaklaşık %20,8 oranında azalma olmuş,farklar istatistik bakımından önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Sonuçlara göre; hayıt balı örneklerinde çam balına göre 5-HMF miktarlarında yaklaşık iki katlık bir artış olmuş, diastaz sayısı verilerinde ise ortalama olarak aynı oranda bir azalma meydana gelmiştir (Ek 2,4). Hayıt balında oluşan 5-HMF miktarındaki bu artış farkı, içerdiği fruktoz miktarının fazlalığı nedeniyle oluşabileceği şeklinde düşünülebilir.

Denememiz verileri incelendiğinde , her iki bal çeşidinde diastaz sayısı verileri yaklaşık %20 oranında azalmış olup , Hase (1973), Hışıl ve Bağdatlıoğlu (1980) ile Gandhi (1980)'nin çalışmalarıyla benzerlik taşımaktadır. TSE 3036 Bal Standardında belirtilen değerlere (diastaz sayısı için en az 8 DN) uygun bulunmuştur.

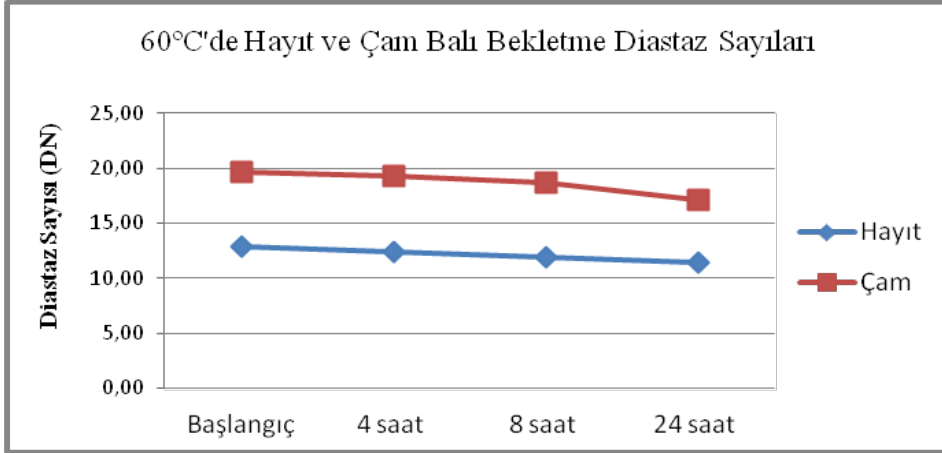
4.3. Farklı Sıcaklıklarda ve Farklı Sürelerde Isıtılan Hayıt ve Çam Ballarında 5-HMF Miktarı ve Diastaz Sayısındaki Değişimler

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda (60 °C ve 72°C) ve farklı sürelerde ısıtılan hayıt ve çam balı örneklerine ait diastaz sayısındaki değişimler

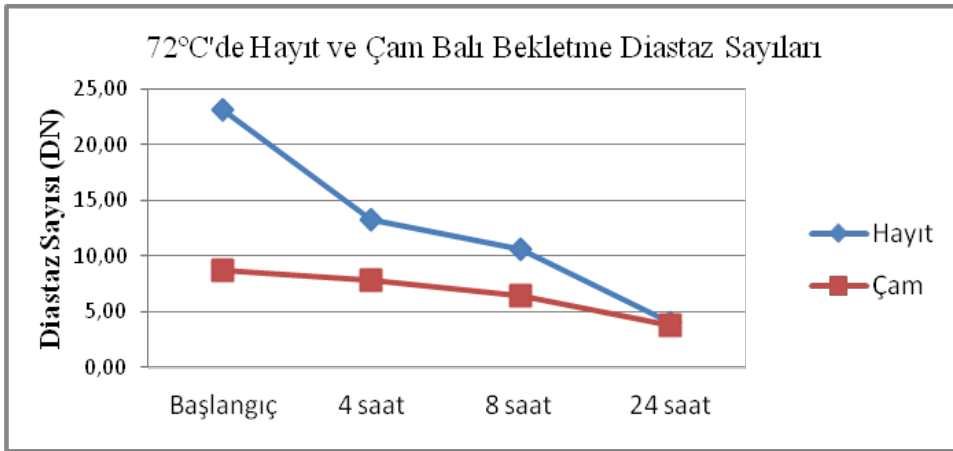
| Bal Çeşidi | Başlangıç | Isıtma dereceleri | 4 saat ısıtma | 8 saat ısıtma | 24 saat ısıtma |
|------------|-----------|-------------------|---------------|---------------|----------------|
| Hayıt | 12.93 | 60 °C | 12.4 | 11.9 | 11.4 |
| | 23.1 | 72 °C | 13.3 | 10.6 | 4.1 |
| Çam | 19.7 | 60 °C | 19.3 | 18.75 | 17.14 |
| | 8.69 | 72 °C | 7.79 | 6.45 | 3.77 |

Her iki bal grubunda, 60 °C'de 24 saatlik ısıtma sonucu diastaz sayılarındaki azalmalar önemsiz bulunmuş iken, 72°C'de 24 saatlik ısıtma sonucu diastaz sayılarındaki azalmalar önemli ($P<0,05$) bulunmuştur.

Çizelge 4.5.'den de izlenebileceği gibi, diastaz sayısında, 72 °C'de 24 saat sonunda azalmanın 60°C'den fazla olduğu, limit değerinin altına düştüğü, 60 °C de ise DN sayısında azalma görülmüş ancak limit değerinin (TGK Bal Tebliği en az DN=8 ve üstü) üstünde kaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.3., Şekil 4.4).



Şekil 4.3. 60 °C'de ve farklı sürelerde bekletilen (4 saat, 8 saat ve 24 saat) hayıt ve çam balı örneklerine ait diastaz sayısındaki değişimler



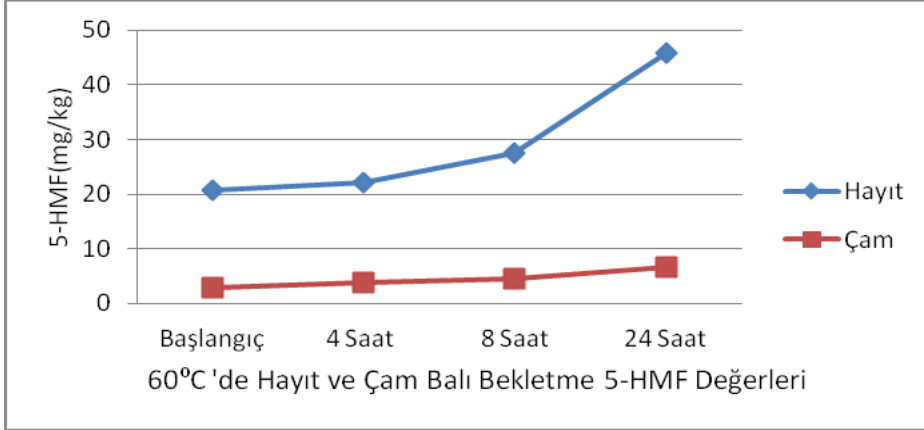
Şekil 4.4. 72 °C'de ve farklı sürelerde bekletilen (4 saat, 8 saat ve 24 saat) hayıt ve çam balı örneklerine ait diastaz sayısındaki değişimler

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda (60 °C ve 72°C) ve farklı sürelerde ısıtılan hayıt ve çam balı örneklerine ait 5-HMF değerlerindeki değişimler

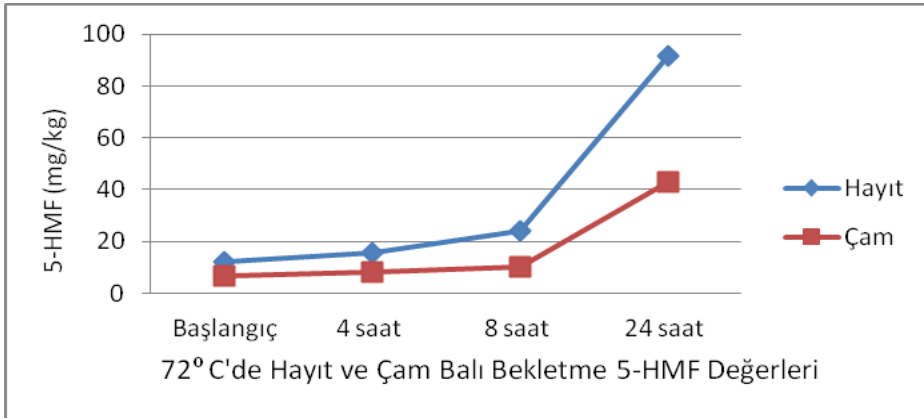
| Bal Çeşidi | Başlangıç HMF değeri | Isıtma | 4 Saat | 8 Saat | 24 Saat |
|------------|----------------------|--------|-----------|-----------|-----------|
| Hayıt | 20.8±0.13 | 60 °C | 22.1±0.24 | 27.5±0.19 | 45.9±0.38 |
| | 12.4±0.13 | 72 °C | 15.7±0.24 | 24.1±0.19 | 91.6±0.38 |
| Çam | 2.8±0.24 | 60 °C | 3.9±0.24 | 4.6±0.19 | 6.6±0.38 |
| | 6.6±0.13 | 72 °C | 8.2±0.24 | 10.1±0.19 | 43.2±0.39 |

Her iki bal çeşidinde, sıcaklığın artmasıyla 5-HMF’de doğrusal olmayan bir artışın olduğu belirlenmiştir. Her iki bal çeşidinde de başlangıçtaki değeri gözetilmeksizin ortalama 5-HMF değerlerinin 24 saate kadar 72 °C 'de ısıtma ile artışın sınır değerleri aştığı, 60 °C 'de ise başlangıç değeri (2,8±0.13) düşük olan çam balının 24 saat sonunda sınırı aşmadığı, hayıt balında ise 60 °C ve 72 °C 'de 5-HMF değerlerinin standartta belirtilen sınır limiti aştığı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.6).

Araştırmada 5-HMF değerlerine ilişkin elde edilen verilerin istatistik analizinde çam ballarında 72°C'de 24 saat süre ile tutmanın, hayıt ballarında ise hem 72°C'de hemde 60 °C'de 24 saat süre ile tutmanın 5-HMF miktarını önemli ölçüde arttırdığı saptanmıştır (P<0,05)



Şekil 4.5. 60 °C 'de farklı sürelerde bekletilen (4 saat, 8 saat ve 24 saat) hayıt ve çam balı örneklerine ait 5-HMF değerlerindeki değişimler



Şekil 4.6. 72 °C 'de farklı sürelerde bekletilen (4 saat, 8 saat ve 24 saat) hayıt ve çam balı örneklerine ait 5-HMF değerlerindeki değişimler

5. SONUÇ

Gelişmiş ülkelerden başlayarak tüm dünyada gıda güvenliği veya üretimin kontrolü kavramı, doğal gıdalarla beslenme isteğini gittikçe artırmaktadır. Bal, en yaygın olarak üretilen doğal gıdalardandır. Ancak balın soframıza gelene kadar geçirdiği evreler(hasadı, süzme, dinlendirme, depolama, dolun ve paketleme) aşamalarındaki birtakım ürün işleme teknikleri özellikle balın sağlıklı tüketimi ve kalitesi konusunda bazı sıkıntılara yol açabilmektedir. Piyasaya sürülen bu balların içeriklerinin bilinebilmesi için kimyasal bileşiminin ve değişkenliğinin (özellikle 5-HMF ve diastaz enzimi gibi) analiz edilerek ortaya konması gerekmektedir.

Çocuklar başta olmak üzere tüm yaş gruplarınca tüketilen balın kimyasal kalitesinin belirlenmesi, özellikle depolama koşullarına bağlı olarak HMF ve diastaz gibi bazı kalite niteliklerinin değişmesi nedeniyle gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından önem taşımaktadır. Şeker miktarı yüksek, teknolojisi gereği ısı işleme görmüş birçok gıdada artan HMF, gıdanın organoleptik özellikleri ve sağlık üzerine olumsuz etki oluşturabilmesi dolayısıyla sınırlandırılmıştır. Doğal bir gıda olan balın kalite değerlendirilmesinde kullanılan HMF değerinin, gerek balın işlenmesi sırasında yüksek sıcaklık uygulamaları gerekse muhafaza edildiği ortamın sıcaklığı ve muhafaza süresine bağlı olarak artışı; renkte esmerleşmeye, tat ve kokuda değişimlere, besleyici değerinde kayıplara neden olmaktadır. Ayrıca son yıllarda yapılan çalışmalarla HMF ve onun türevleri olan 5-klorometilfurfural ile 5-sülfoksimetilfurfuralin sitotoksik, genotoksik, mutajenik ve karsinojenik etkilerinin ortaya konulması halk sağlığı yönünden önemini gözler önüne sermektedir

Balın depolanması sırasında kaliteyle en önemli etmenler; depolama yerinin sıcaklığı, nemi, ambalaj kaplarının özelliği ve depolama süresidir. Uygun olmayan depolama koşulları balın 5-HMF içeriğini arttırmaktadır. Bunun yanı sıra diastaz ve invertaz enzimlerinin azalması ve fermentasyonun artmasında uygun olmayan depolama koşullarının sonuçlarıdır. Ayrıca sıcaklığın etkisiyle şekerler, enzim, lakton ve asitlikte azalmalar görülür. Balda diastaz enziminin varlığı, bir kimyasal tehlike değil, tam tersine istenen bir durumdur. Ancak bu enzimin aktivitesindeki düşüş, 5-HMF maddesinin miktarının artışı olduğu gibi, balın aşırı ya da yanlış ısıtılmasının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır.

Bu alışmada, Ege Bölgesi'nde üretilen hayıt (*vitex agnus castus*) balının TSE bal standardı parametreleri açısından tanımlanması ve Ege Bölgesi'nde üretilen am salğı ve hayıt iek ballarının, işlenmesi sırasında uygulanan ısıtma ve depolanması sırasında, balın niteliğini etkileyen en önemli faktör olan 5-HMF ve diastaz enzimi açısından meydana gelen değişimlerin balların kalitesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Böylece, ülkenin kıt kaynaklarından zor koşullarda üretilen balların besleme değeri azalmadan, zararlı 5-HMF miktarı artmadan pazara sunulmasına yönelik bilgiler retilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abu T.H., Al.Kahtani H.,El-Sarrange M.1993. Floral type identification and quality evaluation of some honey types. Food Chem, 46, 13-17.
- Amor, D.M.1978. Composition, properties and uses of honey- a literaturesurvey. The British Food Manufacturing Industries Research Association, Leatherhead, UK., Scientificand Technical surveys No. 108, 84 pp.
- Ankrah, E. K.1998. Chemical Composition of Some Ghanaian Honey Samples. Food Research Institute, CSIR, P. O. Box M. 20, Accra, Ghana. Research and development note. Received 12 Sep 97, revised 18 Jun 98.
- Anonim, (2013a). Bal Tebliği. Türk Gıda Kodeksi. 27.07.2012 tarihli Tebliğ No:2012/58 ve 28366 sayılı Resmi Gazete.
- Anonim, (2013b). Bal Standardı. Türk Standartları Enstitüsü, TS 3036. ANKARA.
- Anonim,(2013c)http://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/canlilar/balin_yapisi.asp
- Anonim,(2013d).<http://tarim.gov.tr>
- Anonim,(2013e). <http://www.gidabilimi.com/makaleler/34-makaleler/2254-bal-ve-balda-kalite-kavramlari>.
- Anonim, (2013f). <http://food.ege.edu.tr/files/bolum2.pdf>
- Anonim, (2013g). Ordu Arıcılık Araştırma Enst. Dergisi Yıl:1 Sayı:1 Sayfa No:24 / Haziran 2009
- Anonim, (2013h). <http://tkvbal.com.tr/aricilik/bal.htm>
- Anonim, (2013i). Bal Sektörü İçin İyi Hijyen Uygulamaları Rehberi
- Ashoor, S.H., Zent, J.B. 1984. Maillard browning in common amino acid sand sugars. Journal of Food Science 49: 1206-1207.
- Bogdanov, S., Vit P., Kilchenmann V. 1996. Sugar profiles and electrical conductivity of stingless bee honeys from Venezuela. Apidologie, 27, 445-450.

- Bogdanov, S. 2002. Harmonised Methods of the International Honey Commission (Introduction and General Comments on the Methods) Swiss Bee Research Centre. FAM, Liebefeld, CH-3003 Bern, Switzerland.
- Bogdanov, S. (2002). Harmonised Methods of The International Honey Commission, 1–62.
- Börekçioğlu, N. 1987. Süzme balların cam kavanozda değişik şartlarda saklanması sırasında şekerlerde meydana gelen değişimler. Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Fen Bilimleri Enst., 49 s, İzmir.
- Burdurlu, H.S., Karadeniz, F. (2002). Gıdalarda maillard reaksiyonu. Gıda, 27 (2):
- Carabasa- Giribet, M., Ibarz - Ribas, A. 2000. Kinetics of colour development in aqueous glucose systems at high temperatures. Journal of Food Engineering, 44;181-189.
- Cavia, M.M., Fernandez-Muino, M.A., Gómez-Alonso, E., Montes-Perez, M.J., Huidobro, J.F. and Sancho, M.T. 2002. Evolution of fructose and glucose in honey over one year: influence of induced granulation. Food Chemistry, 78, 157–161.
- Cemeroğlu, B. 1992. Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metodları. Biltav Yay. S:381, Ankara
- Cemeroğlu, B. 1976. Reçel marmelat jöle üretim teknolojisi ve analiz meth. Bursa Gıda Kontrol Eğitim ve Araştırma Enstitüsü Yayını, Ayyıldız Matbaası A.Ş., Ankara. 506s.
- Cirilli, G., Papghedghiu, A. and Savigni, G., 1973. Chemical and Nutritional Characteristics of honey, *Industria Alimentari*, 12 (4):74-76.
- Conti, M.E. 2000. Lazio region honeys: a survey of mineral content and typical parameters. *Food Control*, 459-463.
- Crane, E. 1975. Honey: A comprehensive survey. Heineman, 608 pp, London, UK.

- Çalıcıoğlu, M. 2012 . Gıda Teknolojisi Makaleleri Gıda Güvenliğinde Dünya’da ve Türkiye’de “kabukdeğişimi” Erişim (<http://www.gidateknolojisi.com.tr>) 23/10/2012.
- Daniel, J. R. and Whistler, R. L. 1985. Carbonhydrates. In ‘Food Chemistry’, O. R.Fennema (Ed.), second edition, Marcel Dekker, p. 70-137, New York.
- Doğaroğlu, M. 1999. Modern Arıcılık Teknikleri. Anadolu Matbaa. Tekirdağ.
- Doner, L.S.1977. The Sugar of Honey. A Review. J Science Food Agriculture, 28:443-456.
- Dumronglert, E. 1983. A Follow-up Study of Chronic Wound Healing Dressing with Pure Natural Honey. J. Nat. Res. Council, Thailand, 15(2): 39-66.
- Durling, L., J.K., Busk, L., Hellman, B.E. (2009). Evaluation of the DNA damaging effect of the heat induced food toxicant 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in various cell lines with different activities of sulfotransferases. Food and Chemical Toxicology, 45: 880-884.
- Downey G., Hussey K., Kelly JD., Walshe TF., Martin PG. (2005). Preliminary Contribution To The Characterisation of Artisanal Honey Produced On The Island of Ireland By Palynological and Physico-Chemical Data. Food Chemistry, 91: 347–354.
- Echigo, T., Takenaka T., Yatsunami K. 1986. Comparative Studies Chemical Composition of Honey, Royal Jelly and Pollen Loads. Bulletin of the Faculty of Agriculture, Tamagawa University, No:26, 1-8.
- Eichner, K., Karel, M. 1972 .The influence of water content and water activity on the sugar amino browning reaction model systems under various conditions. Food Chemistry 20: 218-223.
- Eksi, A. ve Artık, N. 1986. Meyve Sularında Hidroksimetilfurfural Miktarı Üzerine Pastorizasyon Sonrası Soğutma İşleminin Etkisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayın Organı. Yıl:11. Sayı:3. 139-143.
- Eniştetil, N.1977. Bal, bal hileleri , taklit, tağşiş ve mevzuat, Batı Anadolu 1. Arıcılık Semineri, s. 40-49, 26-27 Aralık, İzmir.

- Fallico B., Zappala M., Arena E., Verzera A. Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chem.* 2004; 85: 305–313.
- Fallico, B., Arena, E., Zappala, M. (2009). Prediction of Honey Shelf Life. *Journal of Food Quality.* 32: 352-368.
- Fıratlı, Ç., Genç, F., Karacaoğlu, M., Gençer, H.V. 2000 Türkiye'de Arıcılığın Karşılaştırmalı Analizi, Sorunlar-Öneriler. Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi. 17-21 Ocak 2000 Ankara 811-826.
- Genç, F. ve Dodoloğlu, A., 2003. Arıcılığın Temel Esasları. Atatürk Üniv. Ziraat Fak.Ofset Tesisleri, Yay. No: 931, Erzurum.
- Gögüs,F., Bozkurt,H. and Eren, S. 1998. Kinetics of Maillard reactions between the major sugars and amino acids of boiled grape juice. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 31; 196-200.
- Gökmen,V. (2007). Analysis of HMF By HPLC. Cost Action 927 Training School. Building Skills on the Analysis of Thermal Process Contaminants in Foods, Ankara.
- Hışıl, Y. (1984). Baldaki Şekerlerin Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisiyle Ayrımı. *E.Ü.Mühendislik Fakültesi Dergisi B,2,1: 1–16.* İzmir
- Hışıl, Y.,Bağdatlıoğlu N.(1989). Süzme Balların Cam Kavanozda Değişik Şartlarda Saklanması Sırasında Şekerlerde Meydana Gelen Değişimler.Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Mühendislik Araştırma Grubu, Proje No:709, Bornova
- Huidobro JF., Santana FJ., Sanchez MP., Sancho MT.,Muniategui S., Simal-Lozano J: Diastase, invertase and glukosidase activities in fresh honey from North-West Spain. *J. Apicultural Resch,3 (1): 39-44,1995.*
- Ivanov T. 2008. Chemical composition and characteristics of Bulgarian honeydew honey. 1st World Honeydew Honey Seyposium, Tzarevo, Bulgaria, p. 11-12.
- Janzowski,C.,Glaab,V., Samımı, E., Schlatter, J., Eisenbrand, G. (2000). 5-Hydroxymethylfurfural: assesment of mutagenicity, DNA-damaging

potential and reactivity towards cellular glutathione. *Food and Chemical Toxicology* 38:801-809.

- Karacaoğlu, M., Uçak Koç, A. 2007. Ege Bölgesi arıcılığında kısıtlar ve fırsatlar. Ege Bölgesi Arıcılık Semineri, 15-16 Şubat 2007, Bildiriler Kitabı, s:25-32.
- Kato, H., Yamamoto, M., Fujimaki, M. 1969. Mechanisms of Browning degradation of D-fructose in special comparison with D-glucose - glycinereaction. *Agricultural Biology and Chemistry* 33:939-940.
- Keskin, H., 1975. Gıda Kimyası. İ.Ü. Kimya Fak., Yayın No, 21. İstanbul.
- Keskin, H. 1982, Besin Kimyası , Ankara, 450 s.
- Kleinschmidt, G., 1997, Bulk Honey Containers, RIRDC Project Reports, 10 p.
- Köse G., 1986. Balın Bileşim ve Özellikleri T.K.V. Teknik Arıcılık Sayı 7 s.18.20. Ankara.
- Krell, R. (1996). Value, added products from beekeeping: FAO Agricultural Services. Rome: Bulletin. 124: 10-11.
- Küplülü , Ö., Kahraman, S.D. (2011) Süzme Ballarda Muhafaza Sıcaklığının HMF Değeri ve Diastaz Aktivitesi Üzerine Etkisi Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri , 1s. Ankara
- La Grange, V. and Sanders, S.W. 1988. Honey in cereal-based new food products. *Cereal Foods World*, 33, 833–838.
- Labuza, T., Saltmarch, M., 1981. The nonenzymatic browning reaction as affected by water in foods. In *Water Activity: Influence on Food Quality*, Academic Press., New York.
- Lawless, H.T., Horne, J. and Giasi, P. 1996. Astringency of organic acids in related pH. *Chemical Senses*, 21, 397–403.

- Marinova M, Gurgulova K, Kalinova G, Todorov M. 2008. Investigation on the honeydew honeys collected from theregion of Strandja. 1st World Honeydew Honey Seymposium, Tzarevo, Bulgaria, p. 26-27.
- Merin U., Berstein S, Rosenthal I (1998). A Parameter for Quality of Honey. Food Chem., 63:241–242.
- Molan, P.C. 1992. The antibacterial activity of honey 2. Variation in the potency of the antibacterial activity. Bee World, 59–76.
- Monien, H.B., Frank, H., Siedel, Glatt, H. (2009). Conversion of the Common Food Constituent 5-Hydroxymethylfurfural into a Mutagenic and Carcinogenic Sulfiric Acid Ester in the Mouse in Vivo. Chemical Research in Toxicology, 22: 1123-1128.
- Muller, H.G. and Tobin , G., 1980. Nutrition and Food Processing. Avi-American Edition, The avi- publissing company, Inc. Wesport, connecticut, USA. 302 pp.
- Nombre I, Schweitzer P, BoussimJI, Rasolodimby JM. Impacts of storage conditions on physicochemical characteristics of honey samples from Burkina Faso. Afr. J. Food Sci. 2010; 4(7): 458 – 463
- Oddo PL, Baldi E, Accorti M: Diastatic activity in some unifloral honeys. Apidologie, 21, 17-24, 1990.
- Ötleş. S., 1995. Bal ve Bal Teknolojisi EÜ. Müh. Fak. s. 7 (17-22). İzmir.
- Ötleş, S., 1995. Bal ve Bal Teknolojisi (Kimyası ve Analizleri) Alaşehir Meslek Yüksekokulu Yayınları, Yayın No:2.
- Piazza MG, Accorti M, and Oddo LP. 1991. Electrical conductivity, ash , colour and specific rotatory power in Italian unifloral honeys. Apicoltura, 7, 51-63.
- Ramirez Cervantes MA, Gonzales Novelo SA, Sauri Duch E. Effect of temporary thermic treatment of honey on variation of quality of the same during storage. Apiacta 2000; 35(4): 162–170.

- Resnik, S. and Chirife, J. 1979. Effect of moisture content and temperature on some aspects of nonenzymatic browning in dehydrated apple. *Journal of Food Science*, 44(2); 601-605.
- Rufian - Henares, J.A., De La Cueva, S.P. (2008). Assessment of hydroxymethylfurfural intake in the Spanish diet. *Food Additives and Contaminants*, 25(11):1306-1312.
- Silici, S., ve Tolon, B., 2002. Further chemical and palynological properties of some unifloral Turkish honeys. *The First German Bee Products and Apitherapy Congress, Passau, Germany, March 23-27*. 61p.
- Silici, S., 2004. Türkiye'nin farklı bölgelerine ait bal örneklerinin kimyasal ve palinolojik özellikleri. *Mellifera*, 4-7:12-18.
- Singh N, Bath PK. 1997. Quality evaluation of different types of Indian honey. *Food Chem*, 58, 129-133.
- Soria AC, Gonzales M, De Lorenzo C, Martinez -Castro, Sanz J. 2004. Characterization of artinasal honeys from Madrid (Central Spain) on the basis of their melissopalynological, physicochemical and volatile composition data. *Food Chem*, 85, 121-130.
- Sorkun, K., Doğan, N., Gümüş, Y., Ergün, K., Bulakeri, N. ve Işık, N. 2002.
- Türkiye'de üretilen doğal ve yapay balların ayırt edilmesinde fiziksel, kimyasal ve mikroskobik analizleri. *Mellifera*, 2-4: 13-21.
- Spana, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M.I., and Piu, P.C., 2006. An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey: The case of strawberry tree honey. *Talanta* 68: 1390-1395.
- Sunay, E.A., Altıparmak, Ö., Doğaroğlu, M ve Gökçen, J., 2003. Türkiye ve Dünya'da bal üretimi, ticareti ve karşılaşılan sorunlar. II. Marmara Arıcılık Kongresi, 28-30 Nisan 2003. Yalova.
- Sunay, A.E., Boyacıoğlu, D., 2008. Türk çam balının belirleyici özellikleri. 1. Uluslararası Muğla Arıcılık ve Çam Balı Kongresi. 25-27 Kasım 2008. Muğla

- Şahin, A., 1998. Salgı ballarının oluşumu ve içeriği. Teknik Arıcılık Dergisi. Aralık 1998. 62; s. 20-23
- Şahinler, N., Sahinler, S., and Gül, A., 2004. Biochemical composition of honeys produced in Turkey. Journal of apicultural research vol. 43, No. 2, pages 53-56 [4 pages].
- Şengonca, M. ve Temiz, I., 1981. İzmir ve çevresinde üretilen balların yapı özellikleri üzerine bir araştırma. E.Ü. Zir. Fak. Basımevi. İzmir, 36 pp.
- Takenaka, T., Echigo, T., 1974. Changes in enzyme activity during the storage of honey. Bulletin of the Faculty of Agriculture, Tamagawa University no 14:19-25
- Tatsuno, T., Shirotori, T., Iwaida, M. and Kawashiro, I., 1968. Determination of harmful metals in foods, 8. lead and copper content in honey, Eisei Kagaku, 14(6): 327-329.
- Teixido, E., Santos, F.J., Puignou, L., Galceran, M.T. 2006. Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1135(1): 85-90.
- Telefoncu, A. 1993. Besin Kimyası. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:149, İzmir
- Terrab, A., Recamales, A.F., Hernanz, D. and Heredia, F.G. 2004. Characterization of Spanish thyme honeys by their physico chemical characteristics and mineral contents. Food Chemistry, 88, 537-542.
- Tetik, İ. 1968. Yerli, Tabii Süzme Ballarımızı Besleyici Değeri ve Gıda Tüzüğü Yönünden Kimyasal Bileşimleri Üzerine Araştırmalar. Yargıçoğlu Matbaası, Ankara.
- Thawley, A.R. 1969. The Components of honey and their effects on its properties, A Review, Bee World, 50 (2): 51-60.
- Tolon, B. 1999. Muğla ve Yöresi Çam Ballarının Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. Doktora Tezi, Ege Üniv. Fen Bil. Enst. 117 s., İzmir.

- Topal, Ş.R. 2001. Gıda Endüstrisinde Risk Yönetimi Sistemi: HACCP ve Uygulamaları. Taç Ofset Matbaacılık, 172s. İstanbul.
- Tosi, E., Ciappini, M., Ré, E. and Lucero, H., 2002. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. *Food Chemistry* 77: 71-74.
- Turhan, I., Tetik, N., Karhan, M., Gurel, F., Tavukcuoğlu, HR. 2008. Quality of honeys in fluenced by thermal treatment. *Food Sciand Tech*, 41: 1396-1399.
- Turkmen, N., Sari, F., Poyrazoglu, E.S.,Y.,Velioglu, Y.S, 2006. Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. *Food Chemistry*95: 653-657.
- Tutkun E. 2000., Arı Ürünleri ve Özellikleri T.K.V. Teknik Arıcılık Yayın No:2 s. 94-219 Ankara.
- Yaniv, Z.,and Rudich, M., 1996. Medicinal herbs as a potential source of high quality honeys. (A. Mizrahi, Y. Lensky, Editors). In: *Beeproducts*. Plenum Press, NewYork, NY, USA, pp. 77–81.
- Yaylayan, V. 1990. In search of alternative mechanism forthe Maillard reaction. *Trends in Food Science and Technology*, 20-22.
- Yılmaz, H., and Küfrevioğlu, İ., 2000. Composition of honeys collected fromeasternand south-eastern Anatolia and effect of storage on hydroxymethylfurfural content and diastase activity. *Türk J. AgricFor.* 25: 347- 349pp.
- Yurtsever, N., Sorkun, K., 2002. Bal Kalitesine Etki Eden Faktörler. *Uludağ Arıcılık Dergisi.* 3(2):28-31.
- Yücel, B., 2008. Çam balı ile ilgili genel özellikler. 1. Uluslararası Muğla Arıcılık ve Çam Balı Kongresi. 25-27 Kasım 2008. Muğla
- Wang XH, Gheldof N, Engeseth NJ (2004). Effect of Processing and Storage on Antioxidant Capacity of Honey. *J. Food Sci.*, 69:96–101.

- White,J., Riethof,J.W., Kushnir,M.L., Composition of Honey.The Effect of Storage on Carbohydrates, Acidity and Diastase Content, Journal of Food Science,26,63-68,1961.
- White JW, Kushnir I, Subers MH. Effect of storage and processing temperatures on honey quality. Food Technol 1964; 18(4): 153-156.
- White, J. 1975. Composition of honey. In Crane, E (ed) honey: a comprehensive survey.Heinemann, London, UK. pp.157–206.
- White, J.W.1978. Honey. Advances in Food Research, 24, 287–371.
- White JW. 1992. Honey. In: The Hiveand the Honey Bee. (Graham JM ed.). pp. 869-918. Dadant & Sons Inc. Hamilton, Illinois.
- White JW. The role of HMF and diastase assays in honey quality evaluation. Bee World 1994; 75(3): 104-117.

EKLER

EK 1. İşletmelere ait çam balı diastaz sayılarına ilişkin tanımlayıcı değerler

| İşletmeler | Başlangıç | 2 ay | 6 ay |
|------------|-----------|-------|-------|
| 1 | 30.0 * | 28.5* | 25.6* |
| 2 | 12.9* | 11.0* | 9.3* |
| 3 | 14.5* | 12.8* | 10.0* |
| 4 | 12.0* | 11.2* | 9.0* |
| 5 | 21.1* | 20.0* | 17.5* |
| 6 | 14.9* | 13.2* | 11.5* |

*Diastaz Sayısı (DN)

EK 2. İşletmelere ait çam balı 5-HMF(mg/kg) değerlerine ilişkin tanımlayıcı değerler

| İşletmeler | Başlangıç | 2 ay | 6 ay |
|-------------------|------------------|--------------|--------------|
| 1 | 0.00±0.261 a | 0.00±0.117 a | 0.00±0.116 a |
| 2 | 0.00±0.261 a | 0.00±0.117 a | 0.00±0.116 a |
| 3 | 4.83±0.261 b | 6.76±0.144 b | 6.85±0.142 b |
| 4 | 0.00±0.261 a | 1.06±0.117 c | 2.60±0.142 c |
| 5 | 1.53±0.261 c | 2.60±0.117 c | 5.40±0.142 b |
| 6 | 14.4±0.261 d | 15.7±0.117 d | 19.2±0.142 d |

EK 3. İşletmelere ait hayıt balı diastaz sayılarına ilişkin tanımlayıcı değerler

| İşletmeler | Başlangıç | 2 ay | 4 ay | 6 ay |
|-------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 25.60* | 23.60* | 22.70* | 21.10* |
| 2 | 21.20* | 18.90* | 16.30* | 15.80* |
| 3 | 18.20* | 17.40* | 16.20* | 15.60* |
| 4 | 24.30* | 22.70* | 21.70* | 18.80* |
| 5 | 18.75* | 16.57* | 15.00* | 14.20* |
| 6 | 23.20* | 21.70* | 19.60* | 17.50* |

*Diastaz Sayısı (DN)

EK 4. İşletmelere ait hayıt balı 5-HMF (mg/kg) değerlerine ilişkin tanımlayıcı değerler

| İşletmeler | Başlangıç | 2 ay | 4 ay | 6 ay |
|-------------------|------------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 12.30±0.184a | 16.80±0.274a | 21.56±0.243a | 29.77±0.216a |
| 2 | 7.26±0.184b | 10.25±0.274b | 15.36±0.243b | 20.28±0.216b |
| 3 | 11.1±0.184a | 11.90±0.274b | 19.33±0.243a | 21.90±0.216b |
| 4 | 7.39±0.184b | 8.13±0.274 b | 14.70±0.243b | 17.68±0.216c |
| 5 | 12.8±0.184a | 17.46±0.274a | 23.76±0.243a | 25.65±0.216b |
| 6 | 8.86±0.184b | 10.66±0.274b | 14.36±0.243b | 17.51±0.216c |

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mustafa DOĞAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Gölhisar/1976

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi
Zootečni Bölümü (1999)

Yüksek Lisans Öğrenimi :

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Makaleler

-SCI

-Diğer

b) Bildiriler

-Uluslararası

-Ulusal

c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

Bodrum Su Ürünleri Araşt. Enst.Müdürlüğü.....1995-
1996 Çanakkale Gıda Kontrol Lab.

Müdürlüğü.....1996-2004 Denizli Gıda Tarım ve
Hayvancılık İl Müd.....2004-2007

Denizli Gıda Kontrol Lab.Müdürlüğü.....2007- Halen görevi devam ediyor

İLETİŞİM

E-posta Adresi : mstfdgn15@hotmail.com

Tarih :