



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MUĞLA YÖRESİ ÇAM BALLARININ DEPOLAMAYA BAĞLI OLARAK BAZI KİNETİK PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ VE RAF ÖMRÜNÜN TAHMİNİ

Filiz SAĞLAM

DOKTORA TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Filiz SAĞLAM

Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

MUĞLA YÖRESİ ÇAM BALLARININ DEPOLAMAYA BAĞLI OLARAK BAZI KİNETİK PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ VE RAF ÖMRÜNÜN TAHMİNİ

Filiz SAĞLAM

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet AKBULUT

2015, 131 sayfa

Jüri
Doç. Dr. Mehmet AKBULUT
Prof. Dr. Lütfi PIRLAK
Prof. Dr. Nihat AKIN
Yrd. Doç. Dr. Ayhan DURAN
Yrd. Doç. Dr. M. Kürşat DEMİR

Çam balı, çiçek balına göre daha koyu renkli olup kristalizasyona da daha dayanıklı olduğundan daha geniş kullanım alanı ve daha yüksek ihracat potansiyeline sahip bir üründür. Bu çalışmayla çam balının uzun süreli depolanmasında en uygun depolama sıcaklığı tespit edilmeye çalışılmış ve farklı sıcaklıklarda bal için önemli olan kalite parametrelerinde meydana gelen değişiklikler saptanmıştır. Bu amaçla, örnekler 25, 30 ve 37ºC' lerde bir yıl boyunca depolanmıştır. Depolama süresi dolduğunda tüm örneklerde HMF oluşumu en yüksek 37 ºC' de, en düşük ise 25 ºC' de depolanan ballarda belirlenmiştir. HMF değerine ait kinetik parametreler hesaplandığında, HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden modele uyduğu saptanmış ve reaksiyon hız sabiti en yüksek 37 ºC' de depolanan örneklerde belirlenmiştir. Yapılan raf ömrü testinde ise, en uzun süre 25 ºC' de depolanan ballarda hesaplanmışken bu sürenin 37 ºC de depolanan ballarda çok daha kısa olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak çam ballarının depolanması için en uygun sıcaklık olarak 25 ºC tavsiye edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Aktivasyon enerjisi, çam balı, depolama sıcaklığı, hız sabiti (k), HMF, $Q_{10,}$ raf ömrü, reflektans renk değerleri.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

DETERMINATION OF SOME KINETIC PARAMETERS OF MUĞLA PINE HONEYS BASED ON STORAGE AND PREDICTION OF THEIR SHELF LIFE

Filiz SAĞLAM

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF FOOD ENGINEERING

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Mehmet AKBULUT

2015, 131 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Mehmet AKBULUT
Prof. Dr. Lütfi PIRLAK
Prof. Dr. Nihat AKIN
Assist. Prof.Dr. Ayhan DURAN
Assist. Prof.Dr. M. Kürşat DEMİR

Pine honey is darker and also more resistant to crystallization than the flower honey. And because of this it has a wide range of consumption and has a higher export potential. The aim of this research was to determine the optimal storage temperature for long-term storage of the pine honey. The changings at the important quality parameters for honey was determined at different temperatures. For this purpose examples were stored at 25, 30 ve 37ºC for one year. At the end of the storage the highest HMF formation was found in the examples stored at 37ºC and the lowest at 25ºC. Kinetic parameters were calculated by using HMF. According to the kinetic parameters, it was observed that the zero-order reaction model was suitable for HMF accumulation. The highest reaction rate constant was found in samples stored at 37 ºC. The longest shelf life was determined in honey stored at 25 ºC and the shortest at 37 ºC. For these reasons it is advised that the most appropriate temperature to store pine honey is 25 ° C.

Keywords: Activation energy, pine honey, storage temperature, rate constant (k), HMF, Q_{10}, shelf time, reflectance color values.

ÖNSÖZ

Çam balı, çiçek balına kıyasla daha yüksek kalite özelliklerine ve depolama stabilitesine sahip bir ürün olduğundan son yıllarda çam balına olan ilgi giderek artmaktadır. Türkiye'nin çam balı üretiminde lider ülke olması sebebiyle de ihracat potansiyeli giderek artmaktadır. Ancak gerek çiçek balında gerekse salgı balında uygun olmayan işleme ve depolama koşulları HMF denilen ve kanserojen etki gösteren bir bileşiğin oluşmasına yol açmakta ve balın sağlık açısından tehlikeli hale gelmesine neden olmaktadır. Bu çalışmayla çam balının besin ve kalite özelliklerini kaybetmeden, uzun süre tüketilebileceği koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda çam balları için en uygun depolama sıcaklığı ile farklı sıcaklıklarda raf ömrü saptanarak istenilen hedeflere ulaşılmıştır.

Bu araştırmanın her aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışmanım Doç Dr. Mehmet AKBULUT' a, analizler yürütülmesi esnasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Hacer ÇOKLAR' a, yine bir kısım analizlerin yürütülmesinde katkı sunan Konya Ticaret Borsası Laboratuarı; Konya Laboratuar ve Depoculuk A.Ş' ye, çam balı örneklerinin teminini sağlayan Muğla Yöresi Arı Yetiştiricileri Birliği Başkanı Sayın Ziya ŞAHİN ve Gıda Mühendisi Yasin KIRGIZ' a, ayrıca tüm çalışmalarım boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen eşim Ömer Özgür SAĞLAM' a teşekkürlerimi sunarım.

Filiz SAĞLAM

Konya, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iii**

ABSTRACT ..... **iv**

ÖNSÖZ ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **5**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **26**

3.1. Materyal 26

3.2. Yöntem 26

3.2.1. Depolama 26

3.2.2. Analiz yöntemleri 27

3.2.2.1. Hidroksimetilfurfural (HMF) tayini 27

3.2.2.2. Protein analizi 28

3.2.2.3. Şeker kompozisyonu analizi 28

3.2.2.4. pH tayini 29

3.2.2.5. Serbest asitlik tayini 29

3.2.2.6. Toplam suda çözünür kuru madde (Briks) tayini 29

3.2.2.7. Viskozite tayini 29

3.2.2.8. Reflektans renk analizi 30

3.2.2.9. Refraktif indeks analizi 30

3.2.2.10. Elektriksel iletkenlik analizi 31

3.2.2.11. Su miktarı analizi 31

3.2.2.12. Toplam fenolik madde analizi 31

3.2.2.13. Toplam antioksidan kapasite analizi (2-2-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) serbest radikal süpürme aktivitesi tayini 31

3.2.2.14. Kinetik parametrelerin hesaplanması 32
3.2.2.14.1. Reaksiyon hız sabitlerinin (k) hesaplanması 32
3.2.2.14.2. Sıcaklık katsayısı (Q10)'nın hesaplanması 33
3.2.2.14.3. Aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerlerinin hesaplanması .. 33
3.2.2.14.4. Raf ömrü hesaplaması 33
3.2.2.15. İstatiksel analiz 34
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 35
4.1. Farklı Sıcaklıklarda Depolamanın Etkisi 35
4.1.1. Farklı sıcaklıklarda depolamanın kimyasal özellikler üzerine etkisi 35
4.1.1.1. HMF analiz sonuçları 35
4.1.1.2. Antioksidan kapasitesi sonuçları 41
4.1.1.3. Toplam fenolik madde miktarı analizi sonuçları 46
4.1.1.4. Elektriksel iletkenlik (EC) değeri sonuçları 50
4.1.1.5. pH değeri sonuçları 54
4.1.1.6. Titrasyon asitliği analizi sonuçları 56
4.1.1.7. Ham protein analizi sonuçları 60
4.1.1.8. Toplam şeker içeriği sonuçları 64
4.1.2.Farklı sıcaklıklarda depolamanın fiziksel özellikler üzerine etkisi 67
4.1.2.1.Su miktarı sonuçları 67
4.1.2.2. Suda çözünür kuru madde analizi sonuçları 69
4.1.2.3. Viskozite analizi sonuçları 72
4.1.2.4. Reflektans renk analizi sonuçları 77
4.1.2.4.1. L* değeri sonuçları 77
4.1.2.4.2. a* değeri sonuçları 81
4.1.2.4.3. b* değeri sonuçları 84
4.1.2.4.4. hue (*h*) değeri sonuçları 87
4.1.2.4.5. Chroma (*C**) değeri sonuçları 90

4.1.3. Farklı sıcaklıklarda depolamanın kinetik parametreler üzerine etkisi 94

4.1.3.1.Raf ömrü (t_s) sonuçları 95

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 98

5.1 Sonuçlar..... 98

5.2. Öneriler 100

KAYNAKLAR.....101

EKLER 117

ÖZGEÇMİŞ.....131

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a* : Kırmızılık

b* : Sarılık

*C** : Doygunluk

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu

Cs : Son konsantrasyon

E_a :Aktivasyon enerjisi

*h** : hue açı değeri

k : Reaksiyon hız sabiti

L* : Parlaklık

Q_{10} : Reaksiyonun sıcaklık katsayısı

R : İdeal gaz sabiti,

t_s : Raf ömrü

a_w :Su aktivitesi

Kısaltmalar

DPPH : 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl

GAE : Gallik asit eşdeğeri

HMF : 5-hidroksimetilfurfural

HPLC : High performance liquid chromatoghraphy

SÇKM : Suda çözünen kuru madde

EC : Elektriksel iletkenlik

Pa : Pascal

meq/kg : Mili ekivalent/kilogram

µS/cm : Mikro siemens/santimetre

AAE : Askorbik asit eşdeğeri

mg : Miligram

1.GİRİŞ

Bal, Türk Standartları Enstitüsünün tanımına göre, 'Bitkilerin çiçeklerinde ya da diğer canlı kısımlarında bulunan nektar bezlerinden salgılanan nektarın ve bitki üzerinde yaşayan bazı böceklerin, bitkilerin canlı kısımlarından yararlanarak salgıladığı tatlı maddelerin bal arıları tarafından toplanması, vücutlarında bileşimlerinin değiştirilip petek gözlerine depo edilmesi ve buralarda olgunlaşması sonucunda meydana gelen tatlı bir üründür (Anonim, 2010).

Ballar arıların kullandığı kaynağa göre, çiçek ve salgı balı olarak sınıflandırılır. Çiçek balı; arıların bitki çiçeklerindeki nektarlardan yaptıkları baldır (Anonim, 2010). Bu grubun başlıca örnekleri ıhlamur balı, yonca balı, turunçgil balı, pamuk balı, üçgül balı, kekik balı, püren balı, akasya balı ve funda balıdır. Salgı balı ise; bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarından elde edilen baldır (Anonim, 2010; Anonim, 2012). Bu grubun tipik örnekleri ise; çam balı, meşe balı, köknar balı ve yaprak balıdır.

Çam balı, Hemiptera takımına mensup *Marchalina hellenica* Gennadius (çam pamuklu koşnili) Latince isimli böceğin çıkardığı tatlı sıvının bal arıları tarafından alınıp, peteklere depo edilmesi ve burada olgunlaşması sonucunda elde edilen bir bal çeşididir.

Türkiye'nin batı kesimlerindeki Kızılçam (*Pinus buritia*) ormanlarında bulunan bu canlı (*Marchalina hellenica* Gennadius) mart ayının ortalarından sonra çam ağaçlarında görülmeye başlanmakta ve her yıl bir nesil üremektedir. Çam balı üretiminde çok önemli bir böcek olan *Marchalina hellenica* Hemiptera takımından Margarodidae familyasına bağlı olup Doğu Akdeniz Bölgesi'nde, özellikle Türkiye ve Yunanistan'da yaşamaktadır. *Marchalina hellenica* sarımsı renkte (Şekil 1.), sırtı konkav bir böcektir. Gözleri iyi gelişmiş olup, sokucu-emici ağız yapısına sahiptir (Erlinghagen, 2001). Ağaç kabuklarının altında ve küçük oyuklarda salgıladığı pamuk gibi bir örtü (Şekil 2.) ile kendini saklamakta ve hortumlarını ağaçların iletim demetlerine sokarak beslenmektedir. İletim demetlerindeki özsuyun % 80'i şeker olup az miktarda da protein vardır. *Marchalina hellenica* böceği protein ihtiyacını karşılayabilmek için bu özsuyu emer ve fazla gelen karbonhidratları da salgılar. Bal çiği adı verilen bu gül kırmızısı renkte, tatlı ve hoş kokulu olan atığı arılar bünyelerindeki salgılarla işleyip kovana taşıyarak peteklerdeki gözlere yerleştirirler ve burada olgunlaşma süreci sonunda da çam balı elde edilir (Hatjına ve Bouga 2009).



Şekil 1.1. *Marchalina hellenica* Gennadius



Şekil 1.2. *Marchalina hellenica Gennadius'un* çam ağaçlarında genel görünüşü

Çam balı üretimi; İstanbul Adalar yöresi, Edremit Bergama, Denizli, Milas, İzmir, Antalya, Muğla, Çanakkale ve Balıkesir'de yapılmaktadır. Çam koşnilinin bu denli yoğun bulunması ülkemizi çam balı üretim merkezi haline getirmiştir. Dünya' da çam balı üretiminin % 90'ı ülkemizde ve %10'u Yunanistan'da yapılmaktadır. Bu miktarın % 75-80'i sadece Muğla yöresinden elde edilmektedir. Muğla bu üretim oranı ile ülkemizde çam balı üretiminde en önde gelen ilimizdir (Şahin, 2000). Ülkemizde üretilen toplam 95.000 ton balın yaklaşık 7.000– 11.000 tonu çam balıdır.

Muğla'da çam balı üretimi yoğun olarak, ağustos ayında başlar, aralık ayının sonuna kadar devam eder. Çam balı üretimi döneminde hava şartları ve kolonilerin gücüne göre 2-3 kez çam balı hasadı yapılabilmektedir. Birinci sağımlar, eylül ayında ikinci sağımlar ekim ayında, üçüncü sağımlar ise kasım ayında yapılabilmektedir. Ancak, son yıllarda küresel ısınmadan dolayı oluşan kuraklık ve *Marchalina hellenica* böceğinin ölmesi, orman yangınları ve arı ölümleri gibi bazı olumsuzluklardan ötürü çam balı üretim potansiyeli oldukça azalmıştır (Anonim, 2009).

Çam balının en önemli özelliği kıvamı bozulmadan veya donmadan yıllarca saklanabilmesidir. Rengi çiçek ballarından daha koyudur ve çiçek ballarına göre çok daha geç kristalleşir. Çam balı, kristalizasyona dayanıklılığı ve kristalizasyonu önleyici özelliği ile tıpta ve gıda sektöründe çeşitli ürünlerde (örneğin dondurmalarda) doğal katkı maddesi olarak geniş bir kullanım alanına ve önemli ihracat potansiyeline sahip bir üründür. Bu nedenle pazarlaması da kolaydır. Kalitesi, aroması ve yüksek besin değeriyle, Türk çam balına yurt dışından da büyük bir talep vardır.

Tüm bu olumlu özelliklerin yanında, yanlış depolama uygulamaları nedeniyle balın kimyasal ve reolojik özelliklerinde birçok değişim meydana gelmekte ve böylece besin değerinde de kayıplar olmaktadır. Özellikle uygulanan yüksek sıcaklıklar ve uygun olmayan depolama koşulları, balın hoş ve arzu edilen lezzetini bozmaktadır. Uçucu aroma maddelerinde ve lezzet bileşenlerinde kayıpların yanı sıra şekerler, organik asitler ve proteinler üzerine ısının etkisiyle istenmeyen lezzet bileşenleri oluşabilmektedir. Örneğin yüksek sıcaklıkta uzun süre bekletilen ballarda kanserojen bir bileşik olan HMF giderek yükselmekte ve sınır değerin çok üstüne çıkabilmektedir.

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.

Bu çalışmayla ülkemiz için önemli bir gelir maddesi olan çam balının uzun süreli depolanmasında en uygun depolama sıcaklığı tespit edilmeye çalışılmış ve farklı sıcaklıklarda bal için önemli olan kalite parametrelerinde meydana gelen değişiklikler saptanmıştır. Farklı bal çeşitleri için değişik sıcaklıklarda depolama çalışmaları daha önce yapılan çalışmalar arasında bulunmakla birlikte, çam balı için en uygun depolama koşulları ve bu sıcaklıklarda raf ömrünün tespiti ile ilgili çok fazla çalışma yapılmamıştır. Bu noktadan yola çıkılarak yapılan çalışmada ülkemizde üretilen toplam çam balı potansiyelinin yaklaşık % 80'ini karşılayan Muğla yöresine ait çam ballarının raf ömrünün tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bal, balarılarının, çiçeklerin nektarlarını ya da bitkilerin canlı parçalarındaki salgıları veya bitkilerin canlı kısımlarını emen böceklerin salgılarını toplayarak bünyelerindeki özel maddelerle birleştirip, bal peteğinde depolayıp olgunlaştırdıkları tatlı ve tamamen doğal bir üründür. Kovanından alınan ham bal direkt kullanılabilir niteliktedir (Molan, 1996).

Çam balı keskin bir tat ve aromaya sahip değildir ve kristalizasyon eğilimi çok düşüktür (Manikis ve Thrasyvoulou, 2001). Ayrıca, yoğun kıvamlı olup depolama nitelikleri çiçek ballarından daha iyidir ve çevre kirliliğinden uzak çam ormanlarında üretilir. HMF içeriğinin düşük olmasından dolayı da ısıtmaya karşı daha az duyarlıdır (Thrasyvoulou, 1986). Thrasyvoulou ve Bladenopoulou (1984)' nun Yunan çam balları ile çiçek ballarının karşılaştırmalı analiz sonuçlarını içeren araştırmalarında, çam balının yüksek mineral içeriğinden dolayı daha besleyici olduğunu belirtmişlerdir.

Balın kimyasal kompozisyonu bitki kaynağına bağlıdır ve bu nedenle nektar ve salgı ballarının içeriği birbirinden farklıdır (Lachman ve ark., 2007). Balın fiziksel özellikleri ise baldaki şekerlerin ve diğer bileşiklerin konsantrasyonlarına ve tiplerine bağlı olarak değişmektedir (D'Arcy, 2007). Bununla birlikte karbonhidratlar, su, organik asitler, mineraller, enzimler, vitaminler, proteinler, aromatik maddeler ve antioksidanlar balın temel bileşenlerini oluşturmaktadır (Bogdanov ve Haldimann, 2006).

Balın ne zaman hasat edildiği, hasat sırasında hangi işlemlerin uygulandığı, ısıtma ve depolama şartları gibi pek çok etken balın kalite özelliklerini etkilemektedir (Özdemir ve ark, 2000). Balın başlıca kalite kriterleri; nem içeriği, elektriksel iletkenlik, kül miktarı, indirgen ve indirgen olmayan şekerler, serbest asitlik, diastaz aktivitesi ve HMF içeriğidir (Alvarez-Suarez ve ark., 2010). Bununla beraber balın kompozisyonu ve kalitesi, kovan içi rutubet ve hava, nektar durumu, ekstraksiyon ve depolanma sırasındaki uygulamalar gibi birçok çevresel faktörün yanında coğrafik ve botanik orijinine bağlı olarak değişmektedir (Ramirez Cervantez ve ark., 2000).

Bal dayanıklı bir ürün olmakla beraber, depolanması sırasında ortamın sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerinin miktarlarında değişmeler görülür. Bileşenlerin miktarlarındaki artış veya azalma balın kalitesini olumsuz etkilemektedir (Han ve ark., 1985).

Balın korunmasında sıvı veya kristalize formda olmasının da önemi büyüktür. 25° C' nin üzerindeki sıcaklıklarda sıvı balların depolanması kristalleşmeyi önler fakat bu sıcaklıkta ballar uzun süre kalmamalıdır. Hemen satışa sunulacak ballar için bu sıcaklık uygundur. 20° C'lik sıcaklığın sıvı ve kristalize balların depolanması için uygun bir sıcaklık olduğundan da bahsedilmektedir (Krell, 1996).

Balın ideal depolama şartlarının belirlenmesi için yapılan birçok çalışmada, HMF oluşumu ile fermentasyonu önlemek ve kristalizasyonu geciktirmek için oda ısısında (20- 22°C), güneş ışınlarına maruz bırakılmadan ve metal olmayan kaplarda muhafaza edilmesi gerektiği belirtilmiştir (Alvarez-Suarez ve ark., 2010; Cavia ve ark., 2007; Fallico ve ark., 2004; Khalil ve ark., 2010). Bal higroskopik bir gıda maddesi olduğu için kapaklı kaplarda muhafaza edilmelidir (Bogdanov, 2008).

Balın, 25°C' den daha yüksek sıcaklıklarda uzun süreli depolanmasının kimyasal ve enzimatik değişikliklere bağlı olarak kalitesinin azalmasına neden olduğu belirtilmiştir (Krell, 1996). Crane (1979), balın uygun olmayan koşullarda uzun süre depolanmasının bazı sakıncaları da beraberinde getirdiğini ve uygun olmayan depolama koşullarının balın HMF içeriğini arttırdığını vurgulamıştır. Bunun yanında diastaz ve invertaz enzimlerinin azalması ile fermentasyonun artmasının da uygun olmayan depolama koşullarının bir sonucu olduğunu bildirmiştir.

Dumronglert (1983), balların depolama süresine bağlı olarak kompozisyonlarında değişiklik olduğunu vurgulamıştır. Belli süre depolanan ballarda genel olarak yüksek düzeyde azot ve kül, düşük miktarda pH, nem ve bileşik şekerlerin tespit edildiğini belirtmiştir.

Karmaşık bir yapıya sahip olan gıdalar, üretilmeleri ve depolanmaları sürecinde birçok yapısal değişime uğramaktadırlar. Bu değişimlerin en önemlilerinden biri esmerleşme reaksiyonlarıdır (Göğüş ve ark., 1998). Esmerleşme reaksiyonları enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyonlar olmak üzere, başlıca 2 grupta incelenmektedirler (Daniel ve Whistler 1985). Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarından en önemlisi ise aminoasit ve proteinlerdeki amino grubu ile indirgen şekerler arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonudur (Carabasa-Giribet ve Ibarz-Ribas, 2000). Gıda maddelerinin aşamalı olarak ısıl işlem görmesi veya depolanması esnasında oluşan renk esmerleşmelerinin ve aroma oluşumlarının sebebi Maillard reaksiyonlarıdır (Edwards, 2000).

Bu tip esmerleşmede, reaktif karbonil grupları (indirgen şekerler; glukoz ve fruktoz) ile amino nitrojeninin (aminler, amino asitler, peptidler ve proteinler)

reaksiyonu sonucu stabil ara ürünler oluşmakta ve bu ara ürünlerin kondensasyonu ile yüksek molekül ağırlığına sahip ve suda çözünmeyen kahverengi pigmentler (melanoidinler) oluşmaktadır (Özkan, 1996).

Bu reaksiyonlar; pH, reaktantların tipi, sıcaklık, su aktivitesi gibi faktörlere bağlı olarak renkli veya renksiz reaksiyon ürünleri oluşturur (Hidalgo ve Zamaro, 2000). Reaksiyonun gerçekleştiği gıdalar raf ömrü süresince yavaş; ısıl işlem görmesi durumunda ise hızla bu reaksiyona girmekte ve Maillard reaksiyonu ürünleri oluşmaktadır. Reaksiyon hızının pH, su aktivitesi (a_w), 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).

Balda esmerleşme reaksiyonuna etki eden faktörler balın nem içeriği, bileşimde bulunan Maillard reaksiyonuna giren maddelerin konsantrasyonları (glukoz konsantrasyonu, azot ve serbest aminoasit konsantrasyonu), balın bileşiminde bulunan glukoz/fruktoz mol oranı, fenolik maddelerin türleri ve konsantrasyonu, işleme ve depolama sırasındaki sıcaklık ve süredir (Gonzales ve ark., 1999).

Maillard Reaksiyonlarının bal için önemli olmasının nedeni ise bu reaksiyonların şekerler dışındaki önemli öğesini oluşturan azotlu maddelerin çiçek ballarında yaklaşık olarak % 0.3, salgı ballarında ise % 1 civarında bulunmasıdır (Yıldız ve ark., 2010).

Maillard reaksiyonları sonucunda oluşan en önemli ürün olan 5-Hidroksimetil-2 furaldehit ya da hidroksimetilfurfural (HMF) mutajenik ve karsinojenik etkiye sahip olduğu bildirilen bir maddedir (Bozkurt ve ark., 1996). Taze balda düşük konsantrasyonda bulunur ve balın işlenmesi sırasında uygulanan ısıl işlem derecesine ve depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak miktarı artar. Bu nedenle HMF bala uygulanan ısıl işlem derecesinin ve balın tazeliğinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır (Dennis, 2005). Balda HMF oluşumu pH, sıcaklık, ısıl işlemin uygulanma süresi ve şeker konsantrasyonuna bağlı olduğundan balın kalitesini belirlemede kullanılan en önemli kriterlerdendir (Ötleş, 1995).

Kalite değerlendirilmesinde kullanılan HMF' nin, gıdalarda belli değerlerin üzerinde bulunması halinde renkte esmerleşmeye, tat ve kokuda değişimlere, gıdanın besleyici değerinde kayıplara neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bazı gıdalarda, bulunmasına izin verilen HMF miktarı sınırlandırılmıştır (Janzowski ve ark., 2000).

Balda bulunmasına izin verilen maksimum HMF konsantrasyonu Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre 40 mg/kg (Anonim, 2012) ve Dünya Kodeks Komitesi'ne

göre 80 mg/kg (Anonim, 2000) olarak bildirilmektedir. Ancak Avrupa Birliği balda bulunabilecek HMF konsantrasyonuna 40 mg/kg sınırlama getirmiştir.

Taze balda genellikle HMF bulunmamaktadır. Ancak balın pH'sı ve depolama sıcaklığına bağlı olarak depolama boyunca HMF miktarı artmaktadır. Taze ballarda genelde 10 mg/kg seviyesinde bulunan HMF değeri depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak yüksek seviyelere çıkmaktadır (Tosi ve ark., 2004).

Krell, (1996) balda depolama koşullarını öğrenmek için çoğunlukla HMF (hidroksimetilfurfural) nin indikatör olarak kullanıldığını ve taze ballarda HMF oranının sıfıra yakın olduğunu belirtmiş ve HMF miktarının zamana ve sıcaklığa bağlı olarak arttığını bildirmiştir. Baldaki HMF oluşumu; balın kimyasal özelliklerine (şeker, pH, toplam asitlik, mineral madde), bal işleme prosesine, depolama şartlarındaki sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişmektedir (Krell, 1996).

Bal, işleme ve ambalajlamayı kolaylaştırmak, viskoziteyi azaltmak, kristal oluşumunu önlemek ve balın işlenmesi sırasında bulaşan mikroorganizmaları yok ederek fermentasyonu önlemek için ısıl işleme tabi tutulabilemektedir (Fallico ve ark., 2004). Ancak ısıl işlemin derecesi, Maillard reaksiyonunun belli aşamalarında oluşan HMF oluşumu nedeniyle kontrol altında tutulmalıdır (Altuğ, 2002; Bozkurt ve ark., 1996). Çünkü bala işleme sırasında uygulanan ısıl işlemin olumsuz etkisi bulunmaktadır. Kristalleşen balı çözündürmek ya da bulaşan mikroorganizmaları inhibe etmek için ısı uygulaması ballarda HMF miktarının artmasına yol açmaktadır (Tosi ve ark.,2002).

Batı ülkelerinde uygulanmakla birlikte, ülkemizde uygulanmayan filtrasyon işleminde 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 HMF içeriğinde sakıncalı bir artış olmaktadır (Doğaroğlu, 1999).

Depolama koşullarında da HMF formasyonunu etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar, metalik kapların kullanımı (White, 1979), pH, toplam asitlik, mineral içeriği gibi fizikokimyasal özellikler (Anam ve Dart, 1995) ile nem ve termal ya da fotokimyasal stres olarak sayılabilir (Spano ve ark., 2006).

Yapılan bir çalışmada bal örnekleri, 50 ve 60°C' de 12 gün ve 70°C' de 10 gün depolanarak esmerleşme reaksiyonu sonucu oluşan kahverengi pigment oluşumunun kinetiği araştırılmıştır. Depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça kahverengi pigment oluşumunun arttığı bulunmuştur (Türkmen ve ark., 2006). Bununla birlikte balda depolama sıcaklığı ve süresinin artması sonucu balın tat ve aroması da değişmekte,

vitamin ve diğer besin maddeleri zarar görmekte ve HMF konsantrasyonu artmaktadır (Tosi ve ark., 2002).

Yılmaz ve Küfrevioğlu (2001), Doğu ve Güney Doğu Anadolu'dan toplanmış ballarda depolamanın HMF üzerine etkilerini araştırmışlardır. Bu bölgelerden toplanan 45 bal örneğinin 20 ± 5°C' de 1 yıl depolanmasıyla HMF miktarının değişimini incelemişlerdir. Depolama sonunda ortalama olarak, HMF miktarının (mg/ kg) 3.3' ten 19.1'e kadar arttığını, belirlemişlerdir. Bu sonuçlara göre depolamanın, HMF miktarındaki artışta çok etkin bir rol oynadığını belirtmişlerdir.

Gonzales ve ark. (1999), balın 37°C' de 90 gün boyunca depolanmasıyla esmerleşme reaksiyonuna etki eden faktörleri saptamaya çalışmışlardır. Balın başlangıç renginin ve balda bulunan polifenollerin depolama neticesinde oluşan renk değişimi üzerinde etkili olduğunu saptamışlardır. Esmerleşmenin en yüksek olduğu balın, başlangıç renk değeri en yüksek olan bal olduğunu bildirmişlerdir.

Esmerleşme üzerine sıcaklık kadar depolama süresinin de etkili olduğu ve depolama süresi arttıkça Maillard reaksiyonundan kaynaklanan esmerleşmenin de arttığı bildirilmektedir (Toribio ve Lozano 1984).

Turhan ve ark. (2007), balın dolum ve paketleme işlemleri sırasında yüksek ısıl işleme gerek olmadığı için, HMF içeriğinin aşırı yüksek olmasının yüksek ısıl işlem koşullarından ziyade uygun olmayan uzun süreli depolamadan kaynaklanabileceğini bildirmiştir.

Khalil ve ark. (2010), HMF'nin balın saflığını belirlemede bir indikatör olduğunu ve yüksek HMF oranının fazla ısıtmayı, kötü depolama şartlarını ve bayatlamış balı işaret ettiğini belirtmiştir. Yaptıkları çalışmada oda sıcaklığında 3-6 ay arası depolanan taze Malezya bal numunelerinin HMF içeriği uluslararası kabul edilebilir değerler arasında belirlemişken (2.80 – 24.87 mg/kg) daha uzun periyotlarda depolanan (12-24 ay) ballarda daha yüksek sonuçlar elde etmişlerdir. Ayrıca depolama şartlarının HMF miktarıyla yüksek korelasyon içinde olduğunu ve sürenin HMF formasyonunu etkileyen en önemli faktör olduğunu bildirmişlerdir.

Yılmaz (1994), Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinde farklı lokasyonlardan elde edilen 48 farklı bal numunesinde 1 yıl depolama sonucunda HMF değerlerini incelemiştir. Çalışma sonucunda, depolamanın HMF üzerinde önemli derecede etki ettiğini ve tüm bal çeşitlerinde 1 yıl depolama sonunda HMF miktarının ortalama olarak dört kat arttığını tespit etmiştir.

Fallico ve ark. (2004), 50°C' de 144 saat, 70°C' de 96 saat ve 100°C' de 60 saat ısıl işleme tabi tutulan ballarda 50°C ve altındaki sıcaklıklarda HMF konsantrasyonunun balın pH' sı ile ilişkili olduğunu belirlemişlerdir. pH değeri yüksek olan (pH>4) balda aynı ısıl işlem parametrelerinde HMF artışı yavaş olmaktadır. Bu sıcaklık aralığında sadece sıcaklık ve süre değil toplam asitlik ve pH da, HMF oluşumunda etkili bulunmuştur. Araştırıcılar, 100°C gibi yüksek sıcaklıkta HMF oluşumunda asıl etkenin balın bileşiminden çok ısıl işlemin süresi olduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle pH değeri 4'den düşük balların HMF limitleri 40 mg/kg iken pH değeri 4'den yüksek olan balların HMF konsantrasyon limitlerinin daha düşük (20-25 mg/kg) olması gerektiği bildirilmiştir.

Yine balda yapılan bir depolama çalışmasında, 10°C' nin altındaki sıcaklıklarda HMF miktarlarında değişme olmadığı ancak oda sıcaklığında az miktarda arttığı, 36°C' de ise önemli derecede arttığı tespit edilmiştir (Hase ve ark. 1973).

Doğan (2013), Ege Bölgesinde üretilen çam ballarında yapmış olduğu çalışmada, başlangıçta HMF değerini ortalama 3.45 mg/kg olarak tespit etmişken, 24±2°C'de 2 ay bekletilen ballarda bu değerin 4.35 mg/kg' a, aynı sıcaklıkta 6 ay bekletme sonunda ise 5.67 mg/kg'a ulaştığını saptamıştır. Aynı çalışmada, 24 saate kadar 72ºC 'de ısıtmayla HMF' nin sınır değeri aştığı belirlenmiştir.

Benzer şekilde Doğaroğlu ve Özdemir (1993) yapmış oldukları bir çalışmada bal numunelerinin buzdolabı sıcaklığında 5 ay süre ile depolanması sonucunda HMF miktarlarının; buzdolabında ortalama 1.92 den 2.31 mg/kg' a; oda sıcaklığında ise 1.92 den 2.49 mg/kg'a yükseldiğini saptamışlardır.

Yine Doğaroğlu (1999) yaptığı bir çalışmada 5 gün süreyle 45°C' de tutulan balların HMF değerinin normalden 2 kat, 63°C' de 30 dakika bekletilen balların HMF değerlerinin ise normalden 3 kat daha fazla çıktığını saptamıştır. Sıcaklığı 5-9°C olan yerlerde depolanan ballarda HMF oluşumunun 1/3 oranında arttığını tespit etmiştir.

Raminez Cervantes ve ark. (2000) İspanya'nın Tahonal ve Dzidzilche yörelerine ait ballar üzerinde yaptıkları bir araştırmada, balların değişik sıcaklık ve sürelerde ısıtılması ile depolanması esnasında HMF değerlerinin değişimini incelemişlerdir. Araştırma sonunda ısıtma süreleri arasında önemli bir fark olmamasına karşılık depolama ile HMF değerinde önemli bir artış olduğunu bildirmişlerdir. Her iki bal örneğinde başlangıçtaki HMF değeri; 3 mg/kg iken, ısıtma sonunda 5 mg/kg' a kadar bir artış görüldüğünü, depolamanın 23. haftasından sonra ise Tahonal ballarında HMF

oranları 30 mg/kg' a kadar, Dzidzilche ballarında ise 16 mg/kg'a kadar bir yükselme olduğunu bildirmişlerdir.

Sancho ve ark. (1992), oda sıcaklığında 4, 16 ve 28 ay depoladıkları bal numunelerinde HMF miktarlarını sırasıyla 4.7, 13.1 ve 33.2 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Kahramanmaraş'taki değişik floral özellikte 50 adet balın karakteristik yapısının incelendiği bir çalışmada, balların HMF değerlerinin 31.46 ile 40.70 mg/kg arasında tespit edilmiştir (Turgay, 2009).

Kirs ve ark. (2011), Estonya'da üretilen 14 bal örneğinin fizikokimyasal özelliklerini inceledikleri başka bir çalışmada HMF değerlerinin 3.8 mg/kg'ın altında olduğunu bildirmiştir.

Viskozite, balın önemli fiziksel özelliklerinden biridir ve ürünün diğer fizikokimyasal ve duyusal özellikleri ile ilişkilidir (Anupama ve ark., 2003).

Kayacıer ve Karaman (2008), balların reolojik karakterizasyonunu ve sıcaklığın viskozite üzerine etkisini araştırmışlardır. Balın en önemli reolojik özelliği olan viskozitenin reolojik özellikler içerisinde sıcaklığa en duyarlı parametre olduğunu ve sıcaklığın yükselmesinin, balın viskozitesinde azalmaya yol açtığını belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada, 10 - 40°C arasındaki yedi farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen ölçümlerde, akasya balı için, 10° C' de 126.9 Pa.s olarak belirlenen viskozite değeri 20 °C' de 28.3 Pa.s, 40°C 'de ise 2.3 Pa.s olarak ölçülmüştür. Aynı çalışmada ıhlamur balının 10 °C' deki viskozite değeri 233.6 Pa.s, 20 °C' de 43.8 Pa.s, 40°C' de ise 3.4 Pa.s olarak ölçülmüştür.

Yanniotis ve ark. (2006) viskozitenin, balın bileşimine, yapısındaki şekerlerin kompozisyonuna, içerdiği küçük kristallerin ve hava kabarcıklarının miktarına ve nem oranına göre değiştiğini belirtmişlerdir. Çam ve köknar ballarının viskozitesinin aynı sıcaklıkta kekik, pamuk, ayçiçeği ve portakal ballarının viskozitesinden oldukça fazla olduğunu saptamışlardır. Viskozitenin sıcaklıkla değişimini Arhenius eşitliğinin açıkladığını vurgulamış ve viskozitenin düşük nem içeriğinde sıcaklığa daha duyarlı olduğunu belirtmiştir. Ayrıca bal işlemede kullanılan ekipmanların dizayn edilmesinde ve kullanılmasında balın viskozitesinin göz önünde bulundurulduğunu bildirmiştir.

Genellikle yüksek nem içeriğine sahip bal örnekleri düşük viskoziteye sahiptirler. Ayrıca serbest şekerlerin kompozisyonu ve baldaki kolloidlerin ölçüsü ve miktarının balın viskozitesini etkilediği bildirilmiştir (Bhandari ve ark., 1999). Viskozitesi yüksek olan balların süzülmesi sırasında petek gözlerinden ayrılması

oldukça güçtür. Balın yüksek viskoziteye sahip olması, şeker konsantrasyonu yüksek bir çözelti olmasından kaynaklanmaktadır (Azeredo ve ark., 2003).

Lupano (1998), 20° C' de depolanan balların viskozitelerinin 4 ve 10°C' de depolanan ballara göre daha düşük, akışkanlığının ise daha fazla olduğunu belirtmiştir.

Crane (1990), baldaki şeker içeriğinin balın su içeriğinin 4.5 katı olduğundan ötürü, yüksek konsantrasyondaki şeker miktarının balın yüksek viskozitesinden ve kalitesinden de sorumlu olduğunu vurgulamıştır.

Elektriksel iletkenlik (EC), balın botanik kökenini belirlemede önemli bir kriter olduğu için balın rutin kontrolleri için sık sık kullanılır (Bogdanov ve Martin, 2002) ve salgı balı ile çiçek balının birbirinden ayırt edilmesinde önemli bir kriterdir (Marghitaş ve ark., 2008). Genellikle çiçek ballarının elektriksel iletkenliği salgı ballarından daha düşüktür (Bogdanov ve ark., 1996). Elektriksel iletkenlik organik asitler, proteinler, şekerler, ve minerallere bağlıdır (Singh ve Bath 1997; Terrab ve ark., 2002). Dolayısıyla balların elektriksel iletkenliği ile kül içeriği arasında lineer bir ilişki bulunmaktadır (Piazza ve ark., 1991). Kül ve asitlik miktarlarının yüksek olması iletkenliğin de yüksek olmasını sağlar (Bogdanov ve Martin, 2002). Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre salgı ballarında EC değeri en az 0.80 mS/cm olmamalıdır (Anonim 2012).

Güler ve ark. (2007), balın biyokimyasal yönden ayrımında elektriksel iletkenliğin önemini araştırmışlar ve elektriksel iletkenliğin kaliteden ziyade balın bitkisel kaynağını belirlemede yararlanılacak bir gösterge olacağını belirtmişlerdir. Ayrıca bal örneklerinin elektrik iletkenlik değerleri ile potasyum içerikleri arasında pozitif bir ilişki tespit etmişlerdir.

Devillers ve ark. (2004), çam, kestane, lavanta, ayçiçeği, kolza, akasya gibi monofloral balların sınıflandırılmasıyla ilgili yaptıkları çalışmada 469 adet bal örneğinin elektriksel kondüktivite, nem, diyastaz aktivitesi, pH, asitlik, renk, HMF ve şeker bileşimlerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek elektriksel kondüktivite değeri çam ve kestane ballarında sırasıyla; 1069 ve 1308 µS/cm bulunmuştur. Kestane ve çam ballarının pH'sı 5 civarındayken, akasya ve ayçiçeği ballarının pH'sı ise 3 civarlarında bulunmuştur. En yüksek nem içeriği kestane balında (%18.79), en yüksek serbest asitlik çam balında (24.24 meq/kg) tespit edilmiştir.

Manzanares ve ark. (2014), İspanya ballarının fizikokimyasal özellikleriyle ilgili yapmış oldukları çalışmada EC değerlerini, 0.24 ile 0.99 mS/cm arasında saptamışlardır. Sanz ve ark., (2005) ise İspanya ballarının ortalama elektriksel

iletkenliğini 0.513 µS/cm bildirmektedir. Ayrıca İspanya'nın Madrid yöresi salgı ve nektar ballarının elektriksel iletkenliği 0.119 µS/cm- 1.515 µS/cm arasında değişmektedir (Soria ve ark., 2004).

Karabagias ve ark. (2014a), Yunanistanın farklı bölgelerinden 2011 yılında hasat edilen 39 çam balı numunesinin karakterizasyonu ile ilgili yapmış oldukları çalışmada, nem miktarını % 10.50 ile % 20.50 arasında, pH değerini 4.42 ile 5.20, serbest asitliği 18.08 meq/kg ile 41.54 meq/kg; elektriksel iletkenlik sonuçlarını ise 0,414 µS/cm ile 1,748 µS/cm arasında tespit etmişlerdir.

Balın sınıflandırılmasında önemli kalite kriterlerinden biri de renktir (Castro ve ark., 1992). Balın rengi, nektar kaynağına bağlı olduğu kadar coğrafik ve mevsimsel koşullara da bağlıdır (Anupama ve ark., 2003). Bala renk veren maddeler klorofil, karoten, ksantofil ve bileşimi bilinmeyen sarı ve yeşil rengi meydana getiren bitki pigmentleridir (Ötleş, 1995).

Bal, beyazdan açık sarı, koyu kahverengi, hatta siyaha kadar uzanan farklı renklere sahip olabilmektedir (Bogdanov ve ark., 2004). Balın rengi, yapısındaki mineral ve polifenollerden kaynaklanmaktadır (Gonzales ve ark.,1999).

Balın renginin açık sarı amber renklerinden koyu kırmızı renge kadar değiştiğinin bilincinde olan tüketiciler balın fiyatının oluşmasında renk parametresini önemli bir kriter olarak algılamaktadır. Birçok ülkede balın fiyatı rengiyle doğru orantılı olup berrak renkli ballar genellikle en yüksek fiyatlı ballar olmaktadır (Bradbear, 2009).

Balın amber rengi fenolik bileşiklerden ve Maillard reaksiyonu sonucunda oluşan maddelerden kaynaklanmaktadır (Belitz ve ark., 2004). İşleme ve depolama sırasında balın rengi, Maillard reaksiyonu ve fenolik maddelerin reaksiyonları sonucunda esmerleşmektedir (Belitz ve ark., 2004; Gonzales ve ark, 1999).

Tsigouri ve ark. (2004), çam ballarının renklerinin açık kahverengiden koyu kahverengiye kadar değiştiğini, koyu kıvamlı, odunsu koku ve aromaya sahip olduklarını belirtmiştir.

Balın depolanması sırasında renk değişikliklerinin hasattaki ilk rengi ve bileşimindeki maddeler ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, depolama sırasında rengin koyulaşmasının; Maillard reaksiyonundan, fruktozun karamelizasyonundan ve polifenollerin ortaya çıkan tepkimelerinden kaynaklandığı ve koyulaşmanın derecesinin depolama sıcaklığına ve zamanına bağlı olarak değiştiği belirtilmektedir (Gonzales ve ark., 1999).

Kus ve ark. (2013), Polonya ballarında yapmış oldukları araştırmada, analiz edilen ballarda rengin çok açık sarıdan, kırmızımsı koyu amber rengine kadar değiştiğini ortaya koymuşlardır. L*, a*, b* renk değerlerine göre balların açık ve koyu renkli ballar olarak iki gruba ayrıldığını belirtmişlerdir. Ayrıca fenolik madde içeriği ile antioksidan kapasitesinin a* (kırmızılık ya da yeşillik) ve b* (sarılık veya mavilik) değerleri ile pozitif bir korelasyon içinde olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte koyu renkli ballarda fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitenin daha yüksek olduğunu saptamışlardır.

Lazaridou ve ark. (2004), koyu renkli numunelerin L* değerlerinin düşük olup, doğal olarak yarı saydam olduğunu bildirmişlerdir.

Çeşitli bal örneklerinin 37°C' de 90 gün ve 35- 40°C' de 4 yıl muhafaza edildiği iki ayrı çalışmada, muhafaza süresinin artışına bağlı olarak renkte koyulaşma gözlemlendiği bildirilmiştir (Gonzales ve ark., 1999; Nombre ve ark., 2010). Başka bir araştırmada 1-3 yıl boyunca muhafaza edildikten sonra rengi koyulaşan ballarda melanoidinlerin miktarının arttığı bulunmuştur (Brudzynski ve Kim, 2011).

Ghazali ve Sin (1986), oda sıcaklığında ve 50°C' de 4-5 ay depolanma sırasında bal renginin koyulaştığı ve her iki sıcaklıkta da fruktoz, glukoz ve sakaroz miktarlarının azaldığını bildirmişlerdir.

Bulut (2007), balda depolama sırasında esmerleşme reaksiyonu kinetiğinin belirlenmesi amacıyla yaptığı çalışmada, HMF konsantrasyonunun düşük sıcaklıklarda (20-40°C) düşük hızda arttığı ve 40°C' den yüksek sıcaklıklarda artış hızının yükseldiğini saptamıştır. Depolama süresince bal örneklerinin L* değerinin düştüğünü yani rengin koyulaştığını, depolama sıcaklığı arttıkça da L* değerindeki azalmanın daha fazla olduğunu belirtmiştir. Aynı araştırmada depolama süresi arttıkça a* değerinin arttığı, sıcaklık yükseldikçe de a* değerindeki artışın yükseldiği tespit edilmiştir. Bal örneklerindeki a* değerinin değişimi depolama süresinde balların rengindeki kırmızı tonların arttığını gösterir. Depolama süresi arttıkça b* değerinin azaldığı görülmüştür. b* değerindeki azalmanın balların rengindeki sarı tonların azaldığını gösterdiği belirtilmiştir. L* değerinde olduğu gibi sıcaklık yükseldikçe b* değerindeki azalmanın da daha fazla olduğu bildirilmiştir. Depolama süresinde b* ve a* değerlerinin değişimine bakıldığında sarı renkten kırmızı renge bir geçiş olduğu ve sıcaklık arttıkça bu geçişin daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Kropf ve ark. (2010), Slovenya ballarında L* değerlerinin 60.30-62.3 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Ajlouni ve Sujırapınyokul (2010) ise Avustralya ballarında a* değerini -0.20-5.13, b* değerini -10.3-9.11 aralığında belirlemiştir.

Anupama ve ark. (2003), Hindistan' da üretilen 11 bal örneğinin renk değerlerini incelemişlerdir. Yaptıkları araştırmada L* değeri cinsinden renk analiz sonuçlarının 23.77-43.69, a* değeri cinsinden renk analiz sonuçlarının 3.40-27.83, b* değeri cinsinden renk analiz sonuçlarının ise 39.11-68.54 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Antioksidan aktiviteyle balın rengi arasında da güçlü bir korelasyon tespit edilmiştir. Birçok araştırmada koyu renkli balların daha çok miktarda fenolik madde içerdiği ve buna bağlı olarak da daha yüksek antioksidan kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır (Beretta ve ark., 2005; Frankel ve ark.,1998).

Antioksidan aktivite veya kapasite, yiyecek sistemlerindeki ve insan sağlığındaki oksidatif reaksiyonları azaltabilmektir. Özellikle bu oksidatif reaksiyonlar yiyecek ürünlerinde toksik olabilmekte (örneğin etteki lipit oksidasyonu, meyve ve sebzelerdeki enzimatik kararmalar) ve kronik hastalıklar ile kanser gibi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (Gheldof ve Engeseth, 2002). Fakat antioksidan kapasitesi yüksek yiyeceklerin tüketimi sayesinde bu toksik etki azalmakta ve bu hastalıkların önlenmesi sağlanmaktadır (Aruoma, 1994; Machlin, 1995). Ayrıca antioksidanlı yiyeceklerin kullanımı sayesinde oksidatif reaksiyonlara karşı yiyeceklerin dayanma süresi artmış olup, bu durum yiyecek endüstrisine de katkı sağlamıştır (Schramm ve ark., 2003).

Bal, antioksidan kapasitesi bakımından birçok meyve ve sebzeye eşdeğer düzeydedir (Gheldof ve Engeseth, 2002) ve bal tüketimi; düşük yoğunluklu proteinlerin oksidasyonunu engelleme, trombositlerin agregasyonunu azaltma gibi özellikleriyle kardiyovasküler risklerin de azalmasını sağlar (Farooqui ve Farooqui, 2011). Balın bu nitelikleri polifenoller ve diğer fitokimyasallar, enzimler, askorbik asit, karotenoidler, organik asitler, proteinler gibi minör bileşenler ile özellikle flavonoid ve fenolik asitlerden ileri gelmektedir (Pyrzynska ve Biesaga, 2009; Kaskoniene ve ark., 2010).

Balın antioksidan aktivitesi büyük ölçüde kaynağına bağlı olarak değişir. Baldaki antioksidanların profillerindeki değişiklik ise balın oksidatif reaksiyonlardan koruyuculuk kabiliyetinden kaynaklanabilmektedir (Gheldof ve Engeseth, 2002).

Balın antioksidan özelliğe sahip birçok bileşiğe sahip olduğu bilinmektedir ve bu bileşikler balda doğal olarak bulunmaktadırlar (Nicholls ve Miraglio, 2003). Bunlar

flavanoidler, fenolik asitler, glikoz oksidaz, katalaz gibi enzimler, askorbik asit, karotenoid benzeri maddeler, organik asitler, amino asitler ve proteinlerdir (Gheldof ve Engeseth, 2002). Genel anlamda bal, antioksidan aktiviteye sahip dört grup içerir. Bunlar; polifenoller veya fenolik bileşikler, enzimler, askorbik asit ve peptidlerdir (Nicholls and Miraglio, 2003).

Balın bileşimi ve antioksidan kapasitesi floral kaynaklara bağlı olarak toplanan nektarlara bağlıdır. Bunun yanında mevsimsel, çevresel faktörler ile proses koşulları balın bileşimi ve antioksidan aktivitesini etkiler (Al Mamary ve ark., 2002). Balın antioksidan aktivitesi ve toplam fenolik içeriği arasında anlamlı bir ilişki bulunmaktadır ve antioksidan aktivite esas olarak fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Koyu renkli ballarda bol miktarda bulunan fenolik bileşiklerin, askorbik asit ya da E vitaminine göre daha güçlü antioksidan olduğu anlaşılmaktadır (Aljadi ve Kumaruddin 2004; Haroun 2006). Isıl işlem uygulanan ballarda B_1, B_2 ve C vitaminlerinin parçalanması ile antioksidan aktivite hızla azalmaktadır (Nagai ve ark, 2001).

Meda ve ark. (2005), Burkina Faso (*Conbretaceae*, *Vitellaria* ve *Lannea sp*.) ballarının antioksidan içeriğini araştırmışlardır. Çalışmada çiçek ballarının antioksidan içeriği 10.20-65.86 mg AAE /100 g arasında değişirken, salgı ballarının antioksidan içeriğinin 24.80-32.38 mg AAE /100g arasında değiştiği gözlenmiştir.

Bununla birlikte, Gheldof ve ark. (2002) balın antioksidan kapasitesinden balda bulunan fenolik bileşiklerin önemli derecede sorumlu olduğunu bildirmiştir. Gheldof ve Engeseth (2002), balın antioksidan kapasitesi ile total fenolik asitlerin konsantrasyonu arasında güçlü bir ilişki olduğunu göstermişlerdir. Aynı zamanda antioksidan kapasite balın floral kaynağına, bitkinin ikincil metabolitlerinin içeriğindeki farklılıklara ve enzim aktivitesine de bağlıdır (Frankel ve ark., 1998).

Bertoncelj ve ark. (2007), Sloven ballarında yapmış oldukları çalışmada tüm bal çeşitlerinin fenolik bileşikleri içerdiklerini ve antioksidan aktiviteye sahip olduklarını belirtmişlerdir. Toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitesinin bal çeşidine göre oldukça değiştiğini özellikle köknar, ladin gibi ağaçlardan elde edilen koyu renkli balların daha yüksek antioksidan aktivite gösterirken, akasya ve ıhlamur gibi ağaçlardan elde edilen açık renkli bal tiplerinin daha düşük bir antioksidan aktiviteye ve dolayısıyla daha düşük antioksidan kapasitesine sahip olduğunu saptamışlardır. FRAP metoduyla bulunan antioksidan aktivitesi ile fenolik içeriği arasında önemli bir korelasyon belirlemişler ve fenolik bileşiklerin balın antioksidan aktivitesinden sorumlu olduğunu belirtmişlerdir.

Fenolik bileşikler, fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Fenolik bileşiklerin bir kısmı gıdalarda lezzetin oluşmasında, özellikle ağızda acılık ve burukluk gibi iki önemli tat unsurunun oluşmasında etkilidirler. Bir kısmı ise sarı, sarı-esmer, kırmızı-mavi tonlardaki renklerin oluşmasını sağlamaktadırlar (Cemeroğlu,2004).

Fenolik bileşikler doğal antioksidan madde özelliği de göstermektedirler. Serbest radikallerin neden olduğu reaksiyonları durdurarak veya engelleyerek kanser, kalp hastalığı ve akciğer hastalıkları gibi pek çok hastalıkların oluşumuna engel olurlar (Nizamlıoğlu ve Nas, 2010).

Baldaki fenolik bileşikler, özellikle flavonoidler, antioksidan, antibakteriyel, antikanserojenik ve antialerjik gibi çok geniş biyolojik fonksiyonlar göstermektedir (Russel 1983; Bogdanov 1984). Bu nedenle bal, gıdalarda doğal tatlandırıcı olarak kullanılmakla birlikte, bazen ilaç olarak da kullanılabilmektedir (Molan ve ark., 2001).

Ouchemoukh ve ark. (2005) inceledikleri ballarda 64-1304 mg/100g fenolik madde tespit etmişlerdir. Bertoncelj ve ark. (2007), ıhlamur, akasya, ormangülü, köknar gibi farklı kaynaklardan elde edilen bal örneklerinin toplam fenolik madde içeriğini inceledikleri araştırma sonucunda en düşük (44.8 mg/100g) toplam fenolik madde miktarını akasya balında, en yüksek (241.4 mg/100g) toplam fenolik madde miktarını da köknar balında tespit etmişlerdir. Malezya'da yapılan bir araştırmaya göre bölgede üretilen tek tip orijinde çiçek balının toplam fenolik madde içeriği incelenmiştir. Araştırma sonucunda örneklerde tespit edilen ortalama toplam fenolik madde içeriği 280.3 mg/100g olarak bildirilmiştir (Aljadi ve Kamaruddin, 2004). Pulcini ve ark. (2006), kestane, ayçiçeği, okaliptus gibi çeşitli orijinde bal örneklerinin toplam fenolik madde içeriğini incelemişlerdir. Ayçiçek balının toplam fenolik madde içeriği 169.02 mg/100g olarak bildirilmiştir.

Akbulut ve ark. (2009), Batı Anadolu yöresinden elde edilen çam ballarında yapmış oldukları çalışmada, viskoziteyi 55.8-128.6 Pa/sn, elektriksel iletkenliği ise 878-1463 µS/cm, HMF içeriğini 1.54–23.42 mg/kg, toplam fenolik madde içeriğini ise 234.9-394.0 mg/100 g aralıklarında saptamışlardır. Ayrıca çam ballarındaki fenolik bileşiklerin önemli bir antioksidan madde kaynağı olabileceğini bildirmişlerdir.

Balın briksi daha çok içerdiği şekerlerden kaynaklanmaktadır (Cavia ve ark., 2002). 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). Haroun (2006)'un bulgularına göre çam balının briks derecesi % 81.34-83.35 arasında değişmektedir.

Balın önemli bileşenlerinden biri sudur. Arı tarafından nektarın olgunlaştırılması sırasındaki hava şartları, nektardaki nem miktarı, nektarın salgılanma hızı ve koloni büyüklüğü gibi olgunlaşma üzerinde etkili olan faktörler, baldaki nem miktarı üzerinde de etkili olmaktadır. Sıcak ve kuru iklim bölgelerinden elde edilen ballardaki nem miktarı %16 -19 arasında değişmekte iken serin ve bol yağışlı alanlardan elde edilen ballarda ise %17- 20 arasında değişmektedir (Ötleş, 1995).

Su içeriği balın raf ömrünü belirleyen en önemli kalite parametresidir. Balın nem miktarı, su aktivitesini de etkilediği için depolama sırasında fermentasyon gibi istenmeyen özelliklerin oluşmasında en önemli faktördür (Rüegg ve Blane, 1981).

Petekteki balın nemi, arı tarafından nektarın olgunlaştırılmasından sonraki su miktarıdır. Bu nedenle hava şartları, nektardaki nem miktarı, nektarın salgılanma hızı, koloni büyüklüğü gibi olgunlaşma üzerinde etkili faktörler ayrıca sıcaklık, yağış, süzme ve pazarlama sırasındaki işlemler balın nem miktarı üzerinde etkili olmaktadır (Perez ve ark. 1994; Ötleş 1995; Tolon 1999; Isengard ve Schulthei 2003). Ayrıca, balın saklandığı kapların nem geçirgenliği ve depolandığı yerin bağıl nemi de higroskopik özelliğinden dolayı balın nem düzeyini arttırabilmektedir (Şahinler ve ark., 2001).

Çiçek balları ortalama % 17,2, salgı balları ise ortalama % 16,3 nem içermektedir. Bu koşula uygun ballar yüksek kaliteli ve depolamaya uygun ballar olarak kabul edilir (Hışıl, 1984). Fakat depolama sırasında fermentasyon gibi bir olumsuzlukla karşılaşmamak için en uygun olan su miktarı % 15-18 dolayındadır (Keskin, 1982; Doğaroğlu, 1999).

Balın su içeriği, olgunlaşma derecesinin ve raf ömrünün en iyi göstergesidir (Dustman, 1993). Bu değerin yüksek olarak saptanması, balın olgunlaşmadan hasat edildiği düşüncesine yol açmaktadır.

Balın fiziksel, kimyasal ve mikrobiyel stabilitesi öncelikle nem içeriğine bağlıdır. Su miktarı düşük ise fermentasyon, yüksek ise kristalizasyon olasılığı artmaktadır (Tosi ve ark., 2002). Balın su miktarına ilişkin kaynaklarda yer alan en düşük değer % 13.0 (Soria ve ark., 2004), en yüksek değer ise % 22.6'dir (Anupama ve ark., 2003). Bununla birlikte balın su oranı çoğunlukla % l6.0-18.5 aralığındadır (Oddo ve ark., 2004).

Özkök (2009), Muğla yöresinden elde edilen 50 çam balı örneğinde yapmış olduğu çalışmada ortalama nem miktarını % 16.2, minimum değer % 12 ve maksimum değer % 21.5 olarak kaydetmiştir.

Karbonhidratlar balın başlıca bileşenleridir ve kuru maddesinin yaklaşık %95'ini oluşturmaktadır (Bogdanov, 1996). Balın şeker profili farklı kaynaklı balların özelliklerini belirlemek için en uygun kalite kriteridir (Bogdanov, 1996). Baldaki en önemli karbonhidratlar, monosakkaritler de denilen basit şekerlerdir. Balların tümünde en fazla bulunan monosakkaritler ise glukoz ve fruktozdur (Ötleş, 1995). Bal arıları nektar veya balçiğine invertaz enzimini katarak, nektarda bulunan sükrozun hidrolizi sonucunda fruktoz ve glukozu oluştururlar (D'Arcy, 2007). Fruktoz ve glukoz oranı bazı ballarda karakteristiktir. Genellikle fruktoz glukozdan daha fazladır (Özkök, 2009). Genel olarak glukoz ve fruktozun ortalama oranı: 1.2 / 2' dir (White, 1978).

Fruktozun yüksek yüzdeye sahip olması, baldaki fiziksel ve besinsel karakterlerin ortaya çıkmasına neden olur. Ayrıca disakkaritler (sükroz, maltoz, izomaltoz), trisakkaritler ve oligosakkaritler gibi diğer şekerler de balda az miktarlarda bulunmaktadır. Baldaki şekerler balın saflığı ve botanik orijini hakkında az da olsa bilgi verebilmektedir (Krell, 1996). Sükroz balın kompozisyonunun %1-3'ünü kapsamaktadır ve glukozidik bağla bağlanmış fruktoz ve glukoz birimlerinden oluşmuştur (D'Arcy, 2007).

Dalgıç (1994) tarafından yapılan bir çalışmada, çam ballarında çiçek ballarına oranla sakkarozun daha yüksek, invert şekerin ise daha düşük olduğu tespit edilmiştir. İnvert şekerin azalmasına paralel olarak HMF değeri de azalma göstereceğinden çam ballarındaki HMF değeri çiçek ballarından daha düşük bulunmuştur.

Ouchemoukh ve ark. (2009), Cezayir'in farklı bölgelerinden elde edilen 25'i multifloral, 25'i de unifloral olmak üzere toplam 50 çeşit bal örneğinde HPLC ile şeker analizleri yapmışlardır. Bu çalışmalarda 9 oligosakkarit, 2 monosakkarit olmak üzere 11 şeker belirlemişlerdir. Fruktoz ve glukozun ortalama değerleri sırasıyla % 35.99 – 42.57 ve 24.63 - 35.06 arasında saptanmış olup bunların bal örneklerinin ana şekerleri olduğunu vurgulamışlardır. Tüm örneklerde sakkaroz, maltoz, isomaltoz, turanoz ve erloz saptanmışken, rafinoz ve melezitoz ise birkaçında bulunmuştur. Ayrıca trehaloz sadece iki örnekte bulunurken, melibioza ise hiçbir örnekte rastlanmamıştır.

Börekcioğlu (1987), balın depolama aşamasında asit reversiyonu ve enzimatik aktiviteye bağlı olarak disakkaritlerde ve trisakkaritlerde artma, buna karşılık monosakkaritlerde azalma olduğunu saptamıştır.

Tolon (1999), çam ballarında invert şeker miktarını % 64.60 - 78.31 arasında bulmuştur. Anupama ve ark. (2003), Hindistan piyasasındaki balların invert şeker miktarının %61.3 - 42.6, sakkaroz miktarının ise % 1.2 - 5.7 aralığında olduğunu bildirmiştir. Ayrıca Brezilya piyasasında satışa sunulan faklı orijinli ballarda ortalama 66.23g/100g invert şeker saptanmıştır (Azeredo ve ark., 2003). Şahinler ve Gül (2004), Muğla ili Ula yöresindeki çam ballarında ortalama %67.50 invert şeker ve ortalama %3.99 sakkaroz bulunduğunu bildirmiştir.

Manikis ve Thrasıvoulou (2001), Yunanistan çam ballarının glukoz miktarını % 25.2 - 29.3, glukoz/su oranını 1.4-1.8 aralığında ve fruktoz/glukoz oranını ise ortalama 1.25 bulmuştur. Ivanov (2008), Bulgaristan salgı ballarının nektar balından faklı olarak sakkaroz içeriğinin daha yüksek; fruktoz, glukoz ve toplam şeker içeriğinin ise daha düşük olduğunu bildirmiştir.

Rizelio ve ark. (2012) Santa Katarina' nın farklı bölgelerinden, 2010 yılının Kasım ve Aralık aylarında hasat edilmiş olan 7 adet multifloral balın şeker profilini inceledikleri araştırmalarında; fruktoz, glukoz, sakkaroz değerlerinin sırasıyla 33.65–45.46, 24.63–35.06 ve 0.22–1.32 g/100g arasında değişim gösterdiğini belirlemişlerdir.

Özkök (2009), Muğla ilinin farklı yörelerinden elde edilen 50 farklı çam balında fruktoz miktarını ortalama %36.4, glukoz miktarını %26.35,sakkaroz miktarını %6.95, fruktoz+glukoz miktarını da ortalama olarak %62.39 olarak belirlemiştir.

Balın önemli kalite kriterlerinden birisi de asitliktir. Balın asitliğini belirleyen başlıca faktörler organik asitler ve mineral maddelerin yanı sıra aminoasitler, peptitler ve karbonhidratlardır (Ötleş, 1995).

Bal, yapısında bulunan farklı organik asitlerin ve asidik tuzların etkisiyle, zayıf asidik özellik gösterir ve pH'sı 3.5–5.5 arasındadır (Bogdanov ve ark., 2004). Balın pH değeri ekstraksiyon ve depolama süresince tekstür, dayanıklılık ve raf ömrünü etkilemektedir (Terrab ve ark., 2003).

Balın asitliği serbest, laktonik ve toplam asitlik veya sadece asitlik terimi ile ifade edilmektedir. Asitlik, bitkisel kaynağı ve üretim bölgesine bağlı olarak, baldan bala değişmektedir. Avrupa Birliği Direktifleri ve Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğine göre, balın toplam asitliği 50 meq/kg değerini geçmemelidir (Fırıncılık balı hariç, bu balın toplam asitliği 80 meq/kg değerine kadar kabul edilmektedir) (Anonim, 2002; Anonim, 2012).

Balın pH değeri, içindeki farklı asitlerin miktarı ve mineral (kalsiyum, sodyum, potasyum ve diğer kül bileşikleri) içeriği ile ilişkilidir. Mineral tuzlar ile zengin ballar genel olarak yüksek pH değerlerine sahiptir (Lawless ve ark., 1996).

pH parametresi balın tekstür, stabilite ve raf ömrünü doğrudan etkileyen bir özellik olduğu için ekstraksiyon ve depolamada çok önemlidir (Terrab ve ark., 2002). Alvarez-Suarez ve ark. (2010), Küba ballarında yapmış oldukları bir çalışmada, tüm örneklerin asidik karakterli olduğunu ve pH değerlerinin 3.9 ile 4.9 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Crane (1975), balda bulunan enzimlerin asit oluşturduğunu ve yüksek düzeyde enzim içeren balların daha fazla asit içerebileceğini belirtmiştir.

Anupama ve ark. (2003), Hindistan piyasasından topladığı ballar ile yaptığı çalışmada pH değerlerini 3.62 ile 5.46, asitliklerini ise % 0.03 ile % 0.15 aralığında bulmuştur. Brezilya'nın birçok bölgesinde satışa sunulan farklı bitki kaynaklı balların kimyasal özellikleri incelenmiş ve ortalama pH 3.65, ortalama asitlik ise 34.3 meq/kg olarak hesaplanmıştır (Azeredo ve ark., 2003).

Balın tatlılığı, asitliğin fark edilmesini güçleştirmektedir. Balda bulunan asitler sadece balın tat ve lezzetine katkıda bulunmayıp, balda mikroorganizma gelişmesini önleyici (inhibe edici) etkiye de sahiptir (Ünlütürk ve Turantaş, 1998).

Balda yüksek asit değerinin tespit edilmesi ise balda istenmeyen bir özellik olan fermentasyon olayının meydana geldiğinin bir kanıtıdır. Baldaki fermentasyon olayı, alkolün mikroorganizmaların etkisiyle asetik aside dönüştüğünü göstermektedir. Glukonik asit hariç balda bulunan diğer asitlerin kaynağı kesin olarak bilinmemektedir. Asitliği % 0.4' ten fazla olan ballar şüpheli ve sakıncalı olarak belirtilmiştir (Korkmaz, 2006).

Yılmaz ve Küfrevioğlu (2001), Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinden topladıkları bal örneklerinde saptadığı ortalama pH değeri 3.8; serbest asitlik 22.3 meq/kg ve laktonik asitlik 7.4 meq/kg'dır. Türkiye'deki çam ballarında ise ortalama pH değeri 4.36, serbest asitlik 27.16 meq/kg ve toplam asitlik ise 30.84 meq/kg olarak bulunmuştur (Haroun 2006).

Batista ve ark., (2008), Portekiz salgı balları ile yaptıkları çalışmada pH değerini 4.7- 5.2, serbest asitlik değerini ise 25-39 meq/kg aralığında saptamışlardır.

Bir başka çalışmada ise White ve ark. (1960), balın oda sıcaklığında iki yıl depolanması sonucunda asitliğinde belirgin bir artış olduğunu belirtmişlerdir.

Bilgen Çınar (2010), Türk çam ballarında yapmış olduğu çalışmada, toplam asitliği ortalama 27.55 meq/kg, nem içeriğini % 14.40- % 16.80 arasında, HPLC yöntemi ile yapılan şeker analizlerine göre fruktoz miktarını % 25.97 ile % 36.38, glukoz miktarını % 18.97 ile % 35.10, elektriksel iletkenliği 0.82 µS/cm ile 1.82 µS/cm arasında saptamış ve buzdolabında saklanıp hasat yılı içinde analiz edilen çam ballarında HMF içeriğinin ortalama 2.45 mg/kg tespit edildiğini bildirip bunun diğer ülkelerdeki salgı balları hakkındaki araştırma bulgularına göre oldukça düşük olduğunu belirtmişti.

Bayrambaş (2012), Türkiye'de üretilen bazı balların fizikokimyasal özelliklerini incelediği çalışmasında çam ballarına ait analiz sonuçlarında, Briks değerini, 81.0 ve 82.0 arasında; pH değerini ise 3.84 ile 4.23 arasında tespit etmiştir. Sonuçlara göre pH değeri en düşük, Balıkesir'de üretilmiş olan çam balında, en yüksek ise Muğla'da üretilen çam balında belirlenmiştir. Türkiye'de ulaşılan ballarda en az miktarlarda tespit edilen şeker ise maltoz olmuştur. Yapılan analizlerde bal örneklerinde maltoz miktarlarının % 0.01–4.99 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ortalama değerler yönünden, çam ballarının çiçek ve kestane ballarından daha yüksek miktarda maltoz içerdiği saptanmıştır. Çam ballarına ait renk analizlerinde ise ortalama L değerleri 26.54 - 35.39; a değerleri 1.16 - 3.78; b değerleri 9.72-12.9 arasında tespit edilmiştir.

Polat (2007), farklı lokasyonlara ait balların özelliklerini incelediği çalışmasında, en yüksek elektriksel iletkenlik değerini 1930 µS/cm ile Muğla çam balı numunesinde tespit etmişken, viskozite değerini de genel olarak Muğla yöresine ait çam ballarında diğer ballardan daha yüksek saptamıştır. En düşük HMF içeriğine de 0.38 değeriyle yine Muğla çam balında rastlamıştır. En yüksek HMF değeri ise daha eski yıllara ait ballarda tespit edildiği için, depolama aşamasında HMF oluşumunun artmış olabileceğini bildirmiştir.

Bal, çok az da olsa protein içermektedir ve oranı genellikle % 0.5' ten düşüktür (Tolon 1999). Baldaki proteinlerin belirlenmesi, balın doğal veya yapay olup olmadığının anlaşılması açısından önemli olduğu gibi, beslenme yönünden de önemlidir. Doğada bulunan 20 çeşit aminoasitten 18 tanesi balda bulunur. Bu da balın besleyicilik değerini artıran önemli faktörlerden birisidir. Bu aminoasitlerin kaynağını ise nektar ve polenler teşkil etmektedir (Anonim, 1988).

Baldaki protein arıdan veya bitkiden kaynaklanmaktadır ve miktarı balın cinsine bağlı olarak değişmektedir (Ötleş 1995). Hermosin ve ark. (2003), protein ve

aminoasitlerin başlıca kaynağının polen olmakla birlikte, hayvansal veya bitkisel kaynaklı da olabileceğini bildirmişlerdir.

Ancak, Maillard reaksiyonunun en önemli negatif sonuçlarından bir tanesi, reaksiyona katılan proteinlerin besin değerindeki kayıp dolayısıyla gıdadaki kalite kaybıdır (Daniel ve Whistler, 1985). Gıdada belirlenen kalite kaybı; sindirilebilirliğin azalması, aminoasitlerin parçalanması, proteolitik ve glikolitik enzimlerin inhibisyonu ve metal iyonlarıyla etkileşim gibi faktörlerden kaynaklanır (Martins ve ark., 2001). Bu faktörlerden en önemlisi ise esansiyel aminoasitlerde gözlenen kayıptır (Daniel ve Whistler, 1985).

Yücel ve Sultanoğlu (2013), Hatay bölgesine ait balların fizikokimyasal karakteristiklerini belirlemeye yönelik yaptıkları çalışmalarında, bölgeye ait 45 farklı bal numunesinde protein değerlerinin 0.13 ile 1.15 g/100 g arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek protein değeri ortalaması 0.58 g/100 olarak çam ballarında belirlenmiştir. Protein değerlerinin farklı çeşitteki ballarda gösterdiği bu değişkenliğin flora çeşidine bağlı olduğu bildirilmiştir.

Dindar Çapar (2010), Muğla yöresine ait 15 farklı lokasyondan elde edilen çam ballarında yapmış olduğu çalışmada, bal numunelerini oda sıcaklığında 2 yıl bekleterek fizikokimyasal özelliklerindeki değişmeleri araştırmıştır. Depolamanın fenolik madde, protein ve antioksidan kapasitesinde önemli düşüşlere sebep olduğunu buna bağlı olarak da balın besleyicilik değerinde azalmaların olduğunu belirtmiştir. Depolama öncesinde ve sonrasında örneklerin su aktivitesi ve refraktif indeks değerlerinde önemli bir değişiklik olmazken dinamik viskozite değerinin yükselen briks ve % nem değerlerine bağlı olarak düştüğünü tespit etmiştir. Viskozite değeri depolama başlangıcında ortalama 92.55 Pa.s olarak ölçülmüşken, iki yıllık depolama sonunda ortalama değerin 60.88 Pa.s' ye düştüğü belirlenmiştir. Viskozitenin, depolama esnasında bal içerisindeki karbonhidratlar ile proteinlerin Maillard reaksiyonuna girmesiyle HMF miktarındaki artıştan ve % nem içeriğinde meydana gelen düşüşten ötürü azaldığı tespit edilmiştir. Depolama başında en yüksek HMF değeri 28.17 mg/kg olarak saptanmışken, 2 yıl sonunda aynı numuneye ait değerin 116.83 mg/kg' a çıktığı görülmüştür. Ayrıca süre sonunda bal numunelerinden 7 sinde HMF değerinin Türk Gıda Kodeksinde izin verilen değerin üstüne çıktığı gözlenmiştir.

Balın reolojik özellikleri, kimyasal kompozisyonuna, sıcaklığa ve kristallerinin büyüklük ve miktarına bağlıdır. Aynı zamanda balın karakteristik şekerleri ile

bileşimindeki kolloidler de reolojik özelliklerini etkileyen faktörlerdendir (Bhandari ve ark., 1999).

White (1978), raf ömrü, üretim, paketleme ve proses koşulları için balın reolojik davranışlarını incelemiştir. Reolojik özelliklerin diğer fiziksel özellikler gibi bileşim ve sıcaklık dahil bir çok faktöre bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Bu konuda en önemli faktörlerden biri su içeriğidir. Genellikle su içeriğinin artmasıyla birlikte viskozite düşer. Bununla birlikte, su içeriği, balın muhafaza ve depolama kalitesini de en fazla etkileyen faktörlerin başında gelir.

Balın reolojik özellikleri aynı zamanda şeker kompozisyonuna da bağlıdır. Daha önce de değinildiği üzere balın bileşiminde fruktoz ve glukoz en çok bulunan monosakkaritlerken, az miktarda da maltoz ve sakkaroz bulunur. Ancak disakkaritler monosakkaritlere göre viskozitede daha fazla artış sağlarlar (Chirife ve Buera,1997).

Bir çok kaynakta balların Newtonien davranış gösterdiği ve viskozitenin en çok sıcaklıktan etkilendiği belirtilmiştir (Cohen ve Weihs, 2010; Mossel ve ark., 2000; Oroian ve ark., 2012; Smanalieva ve Senge, 2009). Newtonien olmayan davranışa sahip bala ise çok az kaynakta rastlanmıştır (Smanalieva ve Senge, 2009; Witczak ve ark., 2011; Yanniotis ve ark., 2006). Witzcak ve ark. (2011), balda Newtonien olmayan davranışın bileşimindeki protein ve dekstrandan kaynaklanabileceğini vurgulamıştır. Benzer şekilde, Ahmed ve ark. (2007), Hint ballarında yapmış oldukları araştırmada, aynı çevresel ve coğrafik bölgelerden toplanan bal örneklerinin bile farklı reolojik özelliklere sahip olduğunu ve bazı bal çeşitlerinin Newtonien olmayan davranış sergilediklerini belirtmiştir.

Balda esmerleşme reaksiyonu üzerine yapılan çalışmalarda sıcaklık bağımlılığı Arrhenius eşitliği kullanılarak modellenmiştir (Tosi ve ark., 2002; Tosi ve ark., 2004). Ancak balın viskozitesi üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği bazı çalışmalarda, Arrhenius eşitliği yanında WLF eşitliği kullanılmıştır (Lazaridou ve ark., 2004; Sopade ve ark., 2002).

Juszcak ve Fortuna (2006), Polonya ballarının reolojik davranışlarını araştırdıkları çalışmalarında; tüm bal çeşitlerinin Newtonien akış tipi sergilediğini tespit etmişlerdir. Örneklerin viskozitelerinin bal çeşidi ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

Abu-Jdayil ve ark. (2002), açık renkli ve koyu renkli olmak üzere iki gruba ayırdıkları bal numunelerinde ölçüm sıcaklığı ne olursa olsun tüm çeşitlerin Newtonien davranışta bulunduklarını saptamıştır. Reolojik incelemede açık renkli ballar ile koyu

renkli ballar benzer davranışta bulunmuşlar ancak, aynı şartlar altında aynı su içeriğine sahip ballardan koyu renkli balların istenilen sıcaklığa ulaşma süresinin daha uzun olduğu tespit edilmiştir.

Oroian (2013), farklı çeşitteki balların değişik sıcaklıklarda viskozite, yüzey gerilimi ve ultrasonik hızının ölçülmesine ve bunlar arasındaki korelasyonun hesaplanmasına dair yaptığı çalışmada; viskozite ölçümlerini 20 ile 50° C'ler arasında 5°C aralıklarla değişen sıcaklıklarda yapmıştır. Çalışmada kullanılan 7 farklı bal çeşidinin tamamının Newtonien davranış gösterdiği gözlenmiştir. Konsantrasyon ve sıcaklığın balın fiziksel özelliklerini önemli derecede etkilediği bildirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, Muğla ilinin farklı bölgelerinden 2011 yılında hasat edilen 7 farklı çam balı örneği kullanılmıştır. Tüm bal örnekleri Muğla Arı Yetiştiricileri Birliği vasıtasıyla temin edilmiştir.

Çizelge 3.1. Çam balı numunelerinin lokasyonları

Numune No	İlçe	Köy	Hasat Yılı
1	Datça	Sındı	2011
2	Muğla Merkez	Dağpınar	2011
3	Yatağan	Çamlıca	2011
4	Milas	Fesleğen	2011
5	Marmaris	Osmaniye	2011
6	Fethiye	Faralya	2011
7	Ortaca	Gökbel	2011

3.2. Yöntem

3.2.1. Depolama

Numuneler 100'er gramlık cam kavanozlara 2'şer tekerrürlü doldurularak; 25, 30 ve 37°C' de bulunan Nüve marka 3 ayrı inkübatörde kontrollü şartlarda 12 ay süreyle depolanmıştır. Örnekler ikişer aylık periyotlarla analize tabi tutulduğundan her analiz dönemi için ayrı ayrı kavanozlara koyularak inkübatörlere yerleştirilmiştir.

Analizi tamamlanan örnek kapları tekrar inkübatöre konulmayıp derin dondurucularda muhafaza edilmiştir.

Depolama süresi zarfında HMF hariç tüm parametrelerin iki ayda bir analizleri yapılarak değişim seyirleri kaydedilmiştir. HMF sıcaklıktan en çok etkilenen parametre olduğu için depolamanın ilk 6 ayında ayda bir, daha sonra ise diğer parametreler gibi iki ayda bir analiz edilmiştir.



Şekil 3.1. Depolanan çam balı numunesi

Denemede 7 farklı çam balı örneğinde, HMF hariç her bir parametre için, 3 depolama sıcaklığı (25, 30 ve 37°C), 6 depolama periyodu ve 2 tekerrür (7 x 3 x 6 x 2) olmak üzere toplam 252 analiz yapılmıştır.

HMF analizi için ise 7 farklı çam balı örneği, 3 depolama sıcaklığı (25, 30 ve 37°C), 2 tekerrür ve 9 depolama periyodu olmak üzere toplam 378 analiz yapılmıştır.

3.2.2. Analiz yöntemleri

3.2.2.1. Hidroksimetilfurfural (HMF) tayini

HMF tayini, barbütirik asit ve p-toluidin ile oluşturduğu rengin absorbansının 550 nm dalga boyunda ölçümüne dayanan spektrofotometrik yöntem ile belirlenmiş ve ölçümlerde HITACHI U-1800 model spektrofotometre kullanılmıştır (Winkler, 1955). Bunun için, analiz edilecek numuneden 10 gram tartılarak, 20 ml saf su içinde çözdürülmüş ve aynı su ile yıkanarak 50 ml ölçü balonuna aktarılarak işaret çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır. A ve B tüplerine 2'şer ml hazırlanan numuneden ve 5 ml paratoluidin çözeltisi konulup, tüplerin birine 1 ml % 0.5'lik barbütirik asit, diğerine ise aynı miktar saf su konularak her iki tüp de iyice karıştırıldıktan sonra spektrofotometrede 550 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur. Sonuçlar mg/100g kuru ağırlık olarak verilmiştir.

HMF değerleri şu formüle göre hesaplanmıştır:

HMF (mg/kg) = A x 192

A: Spektrofotometrede okunan absorbans

192: Ekstinksiyon katsayısı

3.2.2.2. Protein analizi

Örneklerin protein miktarı, Kjeldahl Metoduyla saptanan azot değerinin 6.25 faktörüyle çarpımından hesaplanarak tespit edilmiştir (Anonymous, 1975).

3.2.2.3. Şeker Kompozisyonu analizi

Balın içerdiği başlıca şekerlerden fruktoz, glukoz, sakkaroz ve maltoz miktarı HPLC yöntemi ile belirlenmiştir (Anonymous 1993). HPLC koşulları aşağıda verilmiştir:

HPLC: AGILENT 1100A
Dedektör: Refraktif İndeks (RID, 1100A)
Kolon: 250x4.6 mm ID, partikül çapı 5 -7 µm olan amin modifiye silika jel
Mobil faz: Asetonitril: Su (80:20)
Kolon ve dedektör sıcaklığı: 30 ºC
Pompa akış hızı: 1.5 ml/dakika
Enjeksiyon hacmi: 10µl

Bal örneğinden 5 g tartılarak 100 mL'lik balon jojede 50 ml ultra saf su ile çözülerek üzerine 25 mL metanol eklenmiş ve ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözelti, 0.45 µm membrandan filtre edildikten sonra HPLC'ye enjekte edilmiştir. Standart çözeltideki şekerlerin çıkış zamanı ve pik alanları ile karşılaştırılarak baldaki şekerlerin tanısı yapılmış ve miktarları hesaplanmıştır.

3.2.2.4. pH tayini

pH değeri Cemeroğlu (2007)'ye göre ölçülmüş ve ölçümlerde WTW Inolab model (Weilheim, Almanya) dijital pH metre kullanılmıştır. 10 g bal örneği tartılıp 50 mL damıtık su ile çözülmüş ve manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmak suretiyle pH değeri belirlenmiştir.

3.2.2.5. Serbest asitlik tayini

Titrasyon asitliği pH ile izlenerek yürütülen titrasyonla belirlenmiştir. Bu amaçla 10 gram bal numunesi tartılarak 50 ml ölçü balonuna aktarılmış ve işaret çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır. Büretteki 0.1 N NaOH çözeltisi ile pH 8.1'e titre edilmiş ve harcanan baz çözeltisi miktarından titrasyon asitliği sitrik asit cinsinden hesaplanmıştır (Cemeroğlu (2007).
Hesaplamada kullanılan formül,

Titrasyon asitliği (g sitrik asit eşdeğeri/100 g) = V. f. E. 100 / m dir.

V: Harcanan 0.1 N NaOH miktarı, ml

f: Titrasyonda kullanılan bazın normalitesi 0.1 olduğu için f=1 alınmıştır.

E: 1 ml 0.1 N NaOH'in eşdeğeri sitrik asit miktarı,g (Sitrik Asit için bu değer 0.006404 g dir).

m: Titre edilen örneğin gerçek miktarı, g.

3.2.2.6. Toplam suda çözünür kuru madde (Briks) tayini

Suda çözünür kuru madde miktarının belirlenmesi Atago HSR-500 marka refraktometre ile gerçekleştirilmiştir (Anonymous, 1968).

3.2.2.7. Viskozite tayini

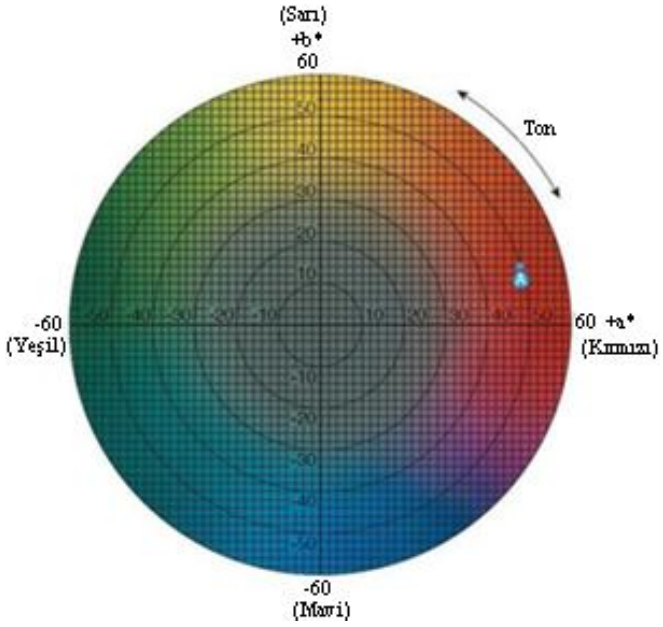
AND marka SV-100 model vibro viskozimetre ile mPa cinsinden belirlenmiştir (Bogdanov ve ark., 1995).

3.2.2.8. Reflektans Renk analizi

Konika Minolta CM-5 (Minolta, Osaka, Japan) model renk ölçüm cihazı ile örneklerin CIE L^*, a^* ve b^* değerleri ölçülmüş ve Eşitlik 3.1 ve Eşitlik 3.2'den yararlanarak renk tonu (hue angle, *h*) ve renk doygunluğu (Chroma, *C**) değerleri hesaplanmıştır (Akbulut ve Çoklar, 2008).

$$h^* = tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (3.1)$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2}+b^{*2}} \quad (3.2)$$



Şekil 3. 2. L*, a* ve b* renk alanı renksellik diyagramı

3.2.2.9. Refraktif İndeks analizi

Abbe tipi refraktometre (Atago, Japan) kullanılarak 20°C' de belirlenmiştir (Anonymous, 1990). Bunun için analiz numunesinden bir miktar alınıp refraktometrenin prizması üzerine konulup, hava kabarcığı kalmayacak şekilde kapağı kapatılmış ve okuma yapılmıştır.

3.2.2.10. Elektriksel iletkenlik analizi

Numunenin elektriksel iletkenliğinin ölçümü için, 10 g bal 50 ml'lik behere tartılmış ve bir miktar destile su ile çözüldükten sonra ölçü çizgisine kadar tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden yaklaşık 40 ml kadar behere alındıktan sonra kondüktometre Radiometer marka, CDM 230 model ile ölçüm yapılmıştır (Anonymous, 1990). Sonuç µS/cm olarak verilmiştir.

3.2.2.11. Su miktarı analizi

Bal örneklerinin su miktarı, Abbe tipi refraktometrede (Atago, Japan) 20ºC'de elde edilen kırılma indisi kullanılarak ve nem hesaplama çizelgesinden yararlanılarak belirlenmiştir (Anonymous, 1990). Okunan kırılma indisinin karşılığı % su miktarı, Wedmore tablosuna bakılarak verilmiştir.

3.2.2.12. Toplam fenolik madde analizi

Toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteu kolorimetrik yöntemine göre belirlenmiştir. Seyreltilmiş örneklerden 0.5 ml alınarak üzerine 2.5 ml 0.2 N Folin-Ciocalteu reaktifi ve 2 ml sodyum karbonat çözeltisi (75 g/L) ilave edilmiştir. 2 saat oda sıcaklığında inkübasyondan sonra 765 nm dalga boyunda saf suya karşı absorbans değeri okunmuştur. Sonuçlar hazırlanan gallik asit standardı kurvesine göre hesaplanmış ve gram gallik asit eşdeğeri (GAE)/ kg kuru ağırlık olarak verilmiştir (Singleton ve Rossi, 1965).

3.2.2.13. Toplam antioksidan kapasite analizi (2-2-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) serbest radikal süpürme aktivitesi tayini

Ortamda antioksidan bulunması halinde DPPH çözeltisinin renginde değişim meydana gelir. Yöntemin prensibi renkteki değişimin çözeltinin 515 nm dalga boyundaki absorbansın spektrofotometrik olarak ölçülmesine dayanır.

0.1 ml uygun oranda seyreltilen örnek üzerine 3.9 ml DPPH çözeltisi ilave edilmiş ve 30 dak. sonra 515 nm dalga boyunda absorbans değeri okunmuş ve

aşağıdaki eşitlikten (1) yararlanarak IC_{50} değeri olarak antioksidan kapasitesi verilmiştir (Akbulut ve ark., 2009).

$$IC_{50} = [(A_0 - A_{30})/A_0]x\ 100 \quad (3.3)$$

A_0 = Sıfırıncı dakikada ölçülen absorbans
A_{30} = Otuzuncu dakikada ölçülen absorbans

3.2.2.14. Kinetik parametrelerin hesaplanması

3.2.2.14.1. Reaksiyon hız sabitlerinin (k) hesaplanması

Sıfırıncı dereceden reaksiyonlara ait hız yasası Eşitlik 3.4' te görülmektedir. Eşitlik 3.4' ün integralinin alınmasıyla Eşitlik 3.5'te görülen sıfırıncı dereden reaksiyonlara ait integre edilmiş hız denklemi elde edilmektedir.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (3.4)$$

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (3.5)$$

Burada;
k: Hız sabiti
$[A]_0$: Başlangıçtaki konsantrasyon
[A]: t süre sonundaki konsantrasyon

Linear bir koordinat sisteminin x- eksenine süre, y eksenine oluşmakta ya da parçalanmakta olan bileşiğin konsantrasyonuna ait veriler aktarıldığında doğrusal bir eğri ve bu eğriye ait Eşitlik 3.5'e uyan y=-ax+b denklemi elde edilmiştir. Buna bağlı olarak reaksiyonun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği görülmüştür. Sıfırıncı dereceden reaksiyonlarda bu eğrinin eğimi ve Eşitlik 3.5'te görülen k değeri reaksiyon hız sabitine eşittir.

HMF miktarındaki değişimin, sıfırıncı dereceden reaksiyonların kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği görülmüş ve hız sabitleri bu şekilde belirlenmiştir.

3.2.2.14.2. Sıcaklık katsayısı (Q_{10})'nın hesaplanması

Q_{10} değerleri aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (Labuza, 1984).

$$Q_{10} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{10/(T_2-T_1)} \quad (3.6)$$

3.2.2.14.3. Aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerlerinin hesaplanması

Sıcaklığın depolama boyunca HMF miktarındaki değişimine olan etkisini belirlemek için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri Arrhenius eşitliğinin logaritmik formundan yararlanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (Labuza, 1984).

$$ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{(T_2-T_1)}{T_1 \cdot T_2} \quad (3.7)$$

Burada;

k_1: T_1 sıcaklığındaki reaksiyon hız sabiti

k_2: T_2 sıcaklığındaki reaksiyon hız sabiti

R: ideal gaz sabiti, 8.314 J/mol ^oK

E_a: Aktivasyon enerjisi, J/mol ^oK

3.2.2.14.4. Raf ömrü hesaplaması

Bir yıllık depolama sonucunda HMF miktarının sıcaklığın etkisiyle değişimi sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği modeline uygun bulunmuştur. Sıfırıncı dereceden reaksiyonlarda raf ömrü aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmaktadır:

$$C_s = -k \times t_s + C_0 \quad (3.8)$$

Burada;

Cs : Son Konsantrasyon

k : Reaksiyon hız sabiti

t_s : Raf Ömrü (ay)

C_0 : Başlangıç Konsantrasyonu

3.2.2.15. İstatiksel Analiz

3 farklı sıcaklık derecesinde 12 ay depolanan çam balı örneklerinde raf ömrü testi için kritik parametre olan HMF iki tekerrürlü olmak üzere (7x9x3x2), diğer fiziksel ve kimyasal parametreler ise yine iki tekerrürlü olmak üzere (7x6x3x2) faktöriyel deneme desenine uygun olarak yürütülmüştür Çam balı örneklerinin her bir depolama sıcaklığında depolanması süresince, yukarıda belirtilen kalite kriterlerine ilişkin elde edilen veriler iki tekerrürlü faktöriyel düzende varyans analiz tekniği kullanılarak istatistik olarak değerlendirilmiştir (Düzgüneş ve ark., 1987*)*.

Varyans analiz sonucuna göre gerekli görüldüğü durumlarda Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanarak, faktörlerin hangi seviyeleri arasındaki farklılığın önemli olduğu araştırılmıştır. Varyans analizi için MINITAB (Minitab Inc, MINITAB® Release 14.12.0) ve Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi için "MSTAT C" paket programları kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Farklı Sıcaklıklarda Depolamanın Etkisi

4.1.1. Farklı sıcaklıklarda depolamanın kimyasal özellikler üzerine etkisi

4.1.1.1. HMF analiz sonuçları

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam ballarının HMF analiz sonuçlarına ait varyans analizi Çizelge 4.1' de; Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.2'de; ortalama değerlere ait sonuçlar ise Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının HMF değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığın etkisine ait varyans analizi sonuçları

	HMF		
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	11669.4	3144.89**
Sıcaklık (B)	2	97214.7	26199.29**
Süre (C)	8	19192.9	5172.48**
AxB	12	4505.3	1214.18**
AxC	48	929.8	250.57**
BxC	16	10590.7	2854.19**
AxBxC	96	464.8	125.27**
Hata	189	3.7	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Varyans Analizi'ne göre farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarında HMF değeri üzerine lokasyon, depolama süresi ve sıcaklığın etkisi istatistiki açıdan $p<0.01$ düzeyinde önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.2'de verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre bölgeler arasında en yüksek HMF değeri 44.82 mg/kg olarak Fethiye yöresinden temin edilen bal örneğinde tespit edilmiş, bunu sırası ile Ortaca ve Marmaris yörelerinden elde edilen çam balı örnekleri izlemiştir. Depolama sıcaklığı bakımından HMF değeri ortalamaları ise 25, 30 ve 37°C' de sırası ile 5.15, 11.47 ve 56.11 mg/kg olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi en yüksek HMF değeri ortalamaları 37°C' de depolanan çam balı örneklerinde tespit edilmiştir. Depolama süresi ortalamaları kıyaslandığında ise en yüksek HMF değeri ortalaması 12. ayda 62.47 mg/kg olarak saptanmıştır.

Muğla iline ait 7 farklı bölgeden elde edilen çam balı örneklerinde ilk yapılan kontrol analizlerinde Muğla Merkez, Milas ve Yatağan yörelerinden temin edilen çam balı örneklerinde hiç HMF tespit edilmemiştir. 7 farklı çam balı örneği içinde en yüksek HMF değeri Ortaca yöresinden temin edilen çam balında saptanmıştır.

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin HMF değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	n	**HMF**
Lokasyon		
Datça	54	13.33e
Merkez	54	5.97f
Yatağan	54	16.35d
Milas	54	17.31d
Marmaris	54	31.79c
Fethiye	54	44.82a
Ortaca	54	40.15b
LSD		**1.372**
Sıcaklık (°C)		
25	126	5.15c
30	126	11.47b
37	126	56.11a
LSD		**2.405**
Süre (Ay)		
0. Ay	42	1.42ı
2. Ay	42	4.73h
3.Ay	42	7.69g
4.Ay	42	11.71f
5.Ay	42	17.54e
6. Ay	42	25.16d
8.Ay	42	38.47c
10. Ay	42	49.01b
12. Ay	42	62.47a
LSD		**1.408**

Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklı değildir ($p<0.01$)

Çizelge 4.3' te de belirtildiği üzere, Datça bölgesinden elde edilen 1. çam balı numunesinde ilk ay yapılan kontrol analizlerinde HMF değeri ortalama 0.19 mg/kg tespit edilmişken, 25° C' de 12 ay depolama sonucunda bu değer 3.84 mg/kg'a ulaşmıştır. Aynı örnekte HMF değerinin 30° C' de 12 ay depolama sonunda 11.52 mg/kg'a; 37°C' de 12 ay depolama sonunda ise 91.01 mg/kg'a yükseldiği saptanmıştır.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin HMF miktarlarına ait ortalama değerler

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	HMF (mg/kg)						
		Datça	**Merkez**	**Yatağan**	**Milas**	**Marmaris**	**Fethiye**	**Ortaca**
25	0. Ay	0.19 ±0.27	0.00±0.00	0.00±0.14	0.00±0.00	0.67±0.14	1.63±0.14	7.30±1.09
	2. Ay	0.76±0.54	0.00±0.00	0.19±0.27	0.38±0.00	1.44±0.14	2.40±0.41	7.97±0.14
	3. Ay	0.58±0.00	0.67±0.14	0.67±0.14	0.77±0.27	1.44±0.14	2.78±0.14	8.83±0.82
	4. Ay	0.77±0.27	0.86±0.14	1.73±0.82	1.15±0.27	2.98±0.14	4.32±0.14	9.79±0.00
	5. Ay	1.92±0.27	2.69±0.27	2.30±1.09	2.21±0.14	5.28±0.95	8.16±2.31	15.46±1.22
	6. Ay	4.51±0.68	2.11±0.82	3.55±0.41	3.65±0.27	10.66±2.85	9.60±0.54	16.90±0.27
	8. Ay	3.46±0.27	1.44±0.41	2.78±0.41	3.17±0.14	9.22±0.27	11.81±0.68	19.58±0.27
	10. Ay	4.51±0.68	1.73±0.27	3.45±1.36	3.74±1.49	7.78±0.41	12.38±2.31	18.34±1.22
	12. Ay	3.84±0.27	1.15±1.09	3.17±3.94	3.17±0.41	10.85±0.14	18.62±6.79	21.22±0.68
30	0. Ay	0.19±0.27	0.00±0.00	0.00±0.14	0.00±0.00	0.67±0.14	1.63±0.14	7.30±1.09
	2. Ay	0.86±0.14	0.58±0.00	0.38±0.00	0.67±0.14	4.22±0.27	4.42±0.54	13.25±0.27
	3. Ay	4.13±0.41	1.15±0.27	1.25±0.14	1.73±0.27	6.43±0.41	6.72±0.82	17.28±0.54
	4. Ay	4.51±1.49	2.02±0.14	2.50±0.27	3.07±0.27	9.12±0.14	9.22±1.09	19.78±0.54
	5. Ay	4.80±0.27	3.74±1.22	3.84±0.54	4.70±0.14	11.23±0.41	14.69±2.31	22.08±1.36
	6. Ay	6.53±1.63	2.02±0.41	3.65±0.27	4.13±1.49	14.69±0.68	18.62±0.54	29.95±2.44
	8. Ay	8.54±1.22	2.88±0.27	8.26±0.00	8.26±0.00	20.74±0.27	27.84±0.27	33.89±0.14
	10. Ay	13.15±0.41	6.34±1.09	12.38±0.14	13.82±0.27	27.36±0.41	36.38±0.68	39.17±0.82
	12. Ay	11.52±2.17	5.95±0.82	20.16±1.36	19.20±0.00	38.02±1.63	57.89±1.22	42.91±0.68
37	0. Ay	0.19±0.27	0.00±0.00	0.00±0.14	0.00±0.00	0.67±0.14	1.63±0.14	7.30±1.09
	2. Ay	1.73±0.54	2.02±0.14	4.70±0.41	3.55±0.68	10.75±0.54	14.02±1.09	24.86±0.41
	3. Ay	9.89±0.68	3.36±0.14	7.87±0.27	7.01±0.68	18.62±0.27	25.92±2.44	34.37±1.36
	4. Ay	14.11±1.22	6.82±0.68	16.80±0.41	15.07±0.95	30.82±0.41	43.10±0.14	47.33±0.14
	5. Ay	19.49±2.58	7.49±2.17	24.96±1.90	23.81±1.90	48.67±0.68	68.45±1.22	61.92±0.68
	6. Ay	31.97±1.76	13.34±0.14	40.03±1.49	42.62±0.00	76.42±1.36	105.79±2.72	87.46±1.22
	8. Ay	52.61±0.54	20.93±0.00	64.70±0.27	77.57±0.82	131.62±1.76	173.76±6.52	124.99±1.90
	10. Ay	63.94±0.82	27.74±0.41	91.78±18.7	97.44±0.68	153.79±1.63	235.68±2.58	158.11±1.22
	12. Ay	91.01±4.62	45.02±1.49	109.44±2.17	126.43±3.12	204.00±2.04	292.42±3.26	186.62±6.25

Tüm değerler "ortalama±standart sapma" yı ifade etmektedir.

Muğla Merkez'den elde edilen 2. çam balı örneğinde HMF değerinin 25°C' de bir yılda 0' dan 1.15 mg/kg'a; 30° C' de 5.95 mg/kg'a; 37°C' de ise bir yıl sonunda 5.02 mg/kg'a yükseldiği belirlenmiştir.

Yatağan yöresinden elde edilen 3. örnekte, HMF değeri 25° C' de 12 ay depolama sonucunda 0'dan 3.17 mg/kg'a ulaşmışken 30° C' de 20.16 mg/kg'a; 37°C' de ise 6. aydan sonra kritik limit olan 40 mg/kg'ı aştığı; 12 ay sonunda ise 109.44 mg/kg'a ulaştığı tespit edilmiştir.

Milas bölgesinden elde edilen örnekte HMF değerinin 25° C' de bir yıl sonunda 0 mg/kg'dan 3.17 mg/kg'a; 30°C' de ise 19.20 mg/kg'a yükseldiği saptanmıştır. Yine bu örnek de 37° C' de 6 ay depolama sonunda kritik limit aşılmış ve 12 ay sonunda da 126.43 mg/kg a ulaşılmıştır.

Marmaris yöresinden elde edilen çam balı örneğinde ilk yapılan kontrol analizinde HMF değeri 0.67 mg/kg bulunmuştur. 25°C' de bir yıl sonunda 10.85; 30° C' de 38.02 mg/kg olarak saptanmıştır. 37° C' de ise 5 aylık depolama periyodundan sonra 48.67 mg/kg'a; 12 ay sonunda da 204.0 mg/kg'a ulaşıldığı gözlenmiştir.

Fethiye bölgesinden elde edilen çam balı numunesinde HMF değeri ilk olarak 1.63 mg/kg tespit edilmiştir. Bu değer 25° C' de bir yıl sonunda 18.62 mg/kg; 30°C' de 57.89 mg/kg olarak ölçülmüştür. 37°C' de ise 4. ay sonunda 43.10 mg/kg; 12 ay sonunda ise 292.42 mg/kg olarak bulunmuştur.

Ortaca yöresinden elde edilen örnekte ise HMF değeri ilk yapılan kontrollerde 7.30 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 25°C' de bir yıl sonunda bu değer 21.22 mg/kg'a; 30°C' de 42.91 mg/kg'a ulaşmıştır. 37°C' de depolanan çam balı örneklerinde 4. ayda HMF 47.33 mg/kg; 12 ay sonunda da 186.62 mg/kg olarak belirlenmiştir.

Balda bulunmasına izin verilen maksimum HMF konsantrasyonu Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre 40 mg/kg (Anonim, 2012) olup sonuçlar incelendiğinde 25°C' de depolanan hiçbir çam balı örneğinde HMF değerinin belirlenen yasal sınır olan 40 mg/kg'ın üzerine çıkmadığı tespit edilmiştir. 30°C 'de depolanan ballarda sadece Fethiye ve Ortaca bölgelerinden elde edilen çam balı örneklerinde 12. ayda yasal limitin üzerine çıkıldığı saptanmıştır. 37°C' de depolanan ballarda ise 4. aydan itibaren Fethiye ve Ortaca bölgelerinden elde edilen çam balı örneklerinde sınırın aşıldığı; 12 ay sonunda ise tüm bölgelerden temin edilen örneklerde bu değerin üzerine çıkıldığı belirlenmiştir.

Balda depolama sıcaklığı ve süresinin artması sonucu balın tat ve aroması değişmekte, vitamin ve diğer besin maddeleri zarar görmekte ve HMF konsantrasyonu

artmaktadır (Tosi ve ark., 2002). Taze ballarda genelde 10 mg/kg seviyesinde bulunan HMF seviyesi depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak yüksek seviyelere çıkmaktadır (Tosi ve ark., 2004).

Kahraman (2012), 5 farklı firmadan temin edilen süzme çam ballarında yapmış olduğu çalışmada, örnekleri 10, 22±2 ve 35°C' de 1 yıl depolamış ve 3 ay aralıklarla HMF değerlerindeki değişmeyi incelemiştir. Araştırma sonunda 35°C' de depolanan tüm çam balı örneklerinde HMF değerinin 6. aydan itibaren limit değeri (40 mg/kg) geçtiği tespit edilmiştir. 35°C' de 12 ay depolama sonunda HMF sonuçları sırasıyla 84.3; 79.7; 115.8; 136.6; 102.2 mg/kg olarak saptanmıştır. 10°C' de depolanan hiçbir bal çeşidinde HMF limit değeri aşmazken, 22±2°C' de depolanan bal çeşitlerinden sadece 1 adetinin 12. ayda limit değeri geçtiği (41.4 mg/kg) belirlenmiştir.

Yılmaz ve Küfrevioğlu (2001), Doğu ve Güney Doğu Anadolu'dan toplanmış ballarda depolamanın HMF üzerine etkilerini araştırmışlar ve bu bölgelerden toplanan 45 bal örneğinin 20 ± 5°C' de 1 yıl depolanmasıyla HMF miktarındaki değişimi incelemişlerdir. Depolama sonunda ortalama olarak, HMF miktarının 3.3 mg/ kg dan 19.1 mg/ kg'a arttığını belirlemişlerdir.

Khalil ve ark. (2010), Malezya ballarının oda sıcaklığında bir yıldan fazla depolanmasıyla HMF konsantrasyonlarındaki değişimi incelemişler ve 6 aya kadar depolanan balların HMF değerlerinin 2.80 ile 24.87 mg/kg arasında değiştiğini kaydetmişlerdir. Ayrıca çeşidine bakılmaksızın balların altı ay içerisinde tüketilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Doğan (2013), Ege Bölgesinde üretilen çam ballarında yapmış olduğu çalışmada, başlangıçta HMF değerini ortalama 3.45 mg/kg tespit etmişken, 24±2°C' de 2 ay bekletilen ballarda bu değerin 4.35 mg/kg' a, aynı sıcaklıkta 6 ay bekletme sonunda ise 5.67 mg/kg' a ulaştığını saptamıştır. Aynı çalışmada, 24 saate kadar 72ºC 'de ısıtmayla HMF' nin sınır değeri aştığı belirlenmiştir.

Başka bir çalışmada 15 ile 20°C' de muhafaza edilen ballarda HMF miktarı 6 ayda % 1.10 artarken 1 yılda 2 katına çıktığı kaydedilmiştir (Nombre ve ark., 2010). Öte yandan 27°C' de 350 günde, 50°C' de 9 günde ve 60°C' de 72 saatte oluşan HMF miktarının aynı olduğu belirtilmiştir (White ve ark., 1964).

Bogdanov (2008), balın depolanmasıyla ilgili yaptığı çalışmada 40 mg/kg HMF oluşması için depolama sıcaklıklarını ve sürelerini araştırmıştır. Araştırma sonucunda baldaki HMF miktarının; 10° C' de depolandığına 10-20 yıl içerisinde, 20°C' de 2-4

yılda, 30°C' de 0.5-1 yılda, 40°C' de 1-2 ayda, 50°C' de 5-10 günde, 60°C' de 1-2 günde, 70°C' de 6-20 saat içinde 40 mg/kg'ı aştığını saptamıştır.

Gidamis ve Shayo (2004), Tanzanya'da üretilen çeşitli bal örneklerini 7 ay oda sıcaklığında depoladıktan sonra HMF değerlerini ölçmüşler ve sonuç olarak 40mg/kg' dan daha düşük sonuçlar saptamışlardır.

Karabournioti ve Zervalaki (2001), 5 çeşit bal örneğinin 24 saat farklı sıcaklıklarda bekletildikten sonra, örneklerde meydana gelen HMF miktarlarındaki değişimi incelemişlerdir. Çalışmada çam ballarının HMF miktarının 1.20 mg/kg'dan 43.40 mg/kg'a yükseldiğini bildirmişlerdir. Çam balının başlangıçta ölçülen HMF değeri 1.20 mg/kg iken, 35°C' da 1.95, 45°C' de 2.25, 55°C' de 4.80, 65°C' de 12.40, 75°C' de 43.40 mg/kg' a yükseldiği rapor edilmiştir.

Depolama sıcaklığı ve süresinin HMF miktarına etkisi üzerine yalnızca balda değil balın yanı sıra pek çok farklı gıda maddesinde de araştırmalar yapılmıştır. Örneğin Özhan (2008), depolama sürecinde keçiboynuzu pekmezinin enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarını araştırdığı çalışmasında, depolama başlangıcında 19.6 mg/kg olarak belirlenen HMF konsantrasyonunun 5, 25, 35 ve 45°C' lerde 32 hafta boyunca depolanması sonunda sırasıyla 20.8, 32.3, 111.9 ve 179.8 mg/kg değerlerine ulaştığını kaydetmiştir.

Aslanova (2005), reçel üretimi ve depolanması sürecinde HMF oluşum kinetiğini araştırdığı çalışmasında çilek, kayısı, vişne ve gül reçellerinde HMF değerlerini depolama başlangıcında sırasıyla 27.39, 34.28, 40.47 ve 181.60 mg/kg olarak saptamıştır. 10°C sıcaklıkta 6 ay depolama sonunda bu değerlerin sırasıyla 3.13, 2.24, 2.77 ve 3.10 mg/ kg ve 20°C' deki depolama sonucunda sırasıyla 6.52, 5.72, 8.64 ve 9.50 mg/ kg miktarlarında arttığını bildirmiştir. 37°C' deki depolama sonunda ise bu artış sırasıyla 143.31, 291.52, 387.53 ve 215.86 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Ferrer ve ark. (2002), on iki ay süre ile depolanmış bebek mamalarının HMF içeriğinin 20°C' de 2.05 µg/100g düzeyinde bulunurken aynı örneklerin 37°C' de depolanması sonucunda HMF oranının 3.47 µg/100g seviyesine yükseldiğini saptamıştır. Benzer şekilde sıvı bebek mamalarında her gün analiz edilen HMF düzeyi; ilk gün 244.5 µmol/L olarak belirlenirken, bu düzeyin 4 günün sonunda 250.3 µmol/L seviyesine kadar bir artış gösterdiği tespit edilmiştir (Morales ve Jimenez-Perez, 2001).

Bir başka araştırmada Baldwin ve Ackland (1991), süttozunun HMF içeriği üzerine depolama süresinin etkisini incelemişler ve 12 aylık depolama süresi sonunda HMF içeriğinin 5.6 mg/kg'dan 21.35 mg/kg' a çıktığını saptamışlardır. 6 aylık

depolama şartlarında HMF değerinin inek sütünde 0.7 µmol/l seviyesinden 6.1 µmol/l seviyesine ve koyun sütünde ise 5.0 µmol/l seviyesinden 10.44 µmol/l seviyesine yükseldiği belirtilmiştir (Yetişmeyen ve Uraz, 2000). Kneifel (1989), süt tozunun 40 °C' de depolanması çalışmasında 24 hafta depolama sonucunda HMF düzeyinde doğrusal bir artışın meydana geldiğini bildirmiştir.

Boranbayeva (2011), karadut suyu konsantrelerinin biyoaktif bileşenlerinin depolamayla değişimini incelediği araştırmasında 5, 20, 30 ve 40ºC sıcaklıklarda sırasıyla 93.22, 93.28, 94.69 ve 93.21 mg/kg olarak tespit edilen HMF miktarının, 8 ay depolama sonunda 5, 20, 30 ve 40ºC sıcaklıklarda sırasıyla 93.28, 177.44, 369.65 ve 1215.7 mg/kg değerlerine ulaştığını saptamıştır.

4.1.1.2. Antioksidan kapasitesi sonuçları

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam balı örneklerinde antioksidan kapasiteye ait Varyans Analizi Çizelge 4.4' te, Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Çizelge 4.5' te, ortalama değerlere ait sonuçlar ise Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının Antioksidan kapasitesi üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

Antioksidan Kapasite (DPPH)			
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	0.6292	15.79**
Sıcaklık (B)	2	9.4401	236.92**
Süre (C)	6	13.2855	333.43**
AxB	12	0.1557	3.91**
AxC	36	0.0490	1.23
BxC	12	1.3649	34.26**
AxBxC	72	0.0403	1.01
Hata	147	0.0398	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Çizelge'de belirtildiği üzere antioksidan kapasite üzerine lokasyon, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin etkisinin istatistiki açıdan $p<0.01$ düzeyinde önemli olduğu tespit edilmesine karşın; lokasyon ve depolama süresi ile lokasyon-depolama sıcaklığı-depolama süresi interaksiyonları istatistiki açıdan önemli bulunmamıştır.

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde miktarlarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	n	Antioksidan Kapasite DPPH (mg/ml)	Toplam Fenolik Madde (g GAE/kg kuru ağırlık)
Lokasyon			
Datça	42	1.59a	1040b
Merkez	42	1.48a	1020c
Yatağan	42	1.43a	1023c
Milas	42	1.21b	1013d
Marmaris	42	1.48a	1044ab
Fethiye	42	1.55a	1045ab
Ortaca	42	1.48a	1048a
LSD		**0.1614**	**5.366**
Sıcaklık (°C)			
25	98	1.19b	1019b
30	98	1.39b	1028b
37	98	1.8a	1052a
LSD		**0.2829**	**9.405**
Süre (Ay)			
0. Ay	42	0.83e	1074b
2. Ay	42	1.25c	1080a
4.Ay	42	1.14cd	946f
6.Ay	42	0.99de	1031de
8.Ay	42	1.77b	1029e
10. Ay	42	2.39a	1036cd
12. Ay	42	1.86b	1036cd
LSD		**0.1614**	**5.366**

[1] Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklı değildir ($p<0.01$)

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre en yüksek antioksidan kapasitesi Datça yöresinden temin edilen örnekte tespit edilmiştir. Depolama sıcaklığı bakımından yapılan karşılaştırmada ise en yüksek antioksidan kapasitesi ortalamaları 37°C' de depolanan çam ballarına ait bulunmuştur. Depolama süresine bakıldığında da en yüksek Antioksidan kapasitesi ortalamaları 10. ayda tespit edilmiştir.

Depolama başlangıcında yapılan analiz sonuçlarına göre en düşük antioksidan kapasitesine Milas yöresinden elde edilen çam balı örneğinde rastlanırken (% 0.484), en yüksek antioksidan kapasitesi değeri Muğla Merkez'den elde edilen çam balında tespit edilmiştir (% 1.019).

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin antioksidan kapasitesine ait ortalama değerler (mg/ml)

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	Antioksidan Kapasite (mg/ml)						
		Datça	**Merkez**	**Yatağan**	**Milas**	**Marmaris**	**Fethiye**	**Ortaca**
25	0. Ay	0.971±0.007	1.019±0.068	0.680±0.090	0.484±0.065	0.758±0.065	0.979±0.011	0.880±0.036
	2. Ay	1.158±0.086	1.123±0.012	0.897±0.190	0.707±0.196	1.138±0.077	1.272±0.095	1.238±0.015
	4.Ay	1.416±0.018	0.773±0.413	1.091±0.009	0.906±0.041	1.120±0.106	1.321±0.078	1.247±0.074
	6.Ay	0.771±0.279	0.508±0.013	0.587±0.206	0.602±0.412	0.667±0.452	0.996±0.040	1.180±0.060
	8.Ay	1.471±0.273	1.475±0.060	0.954±0.066	0.869±0.207	1.313±0.246	1.544±0.060	1.525±0.098
	10. Ay	3.332±0.083	2.844±0.124	3.511±0.041	3.044±0.012	3.128±0.000	2.969±0.086	2.952±0.047
	12. Ay	1.340±0.119	1.295±0.009	1.226±0.106	1.129±0.050	1.441±0.087	1.496±0.073	1.460±0.069
30	0. Ay	0.971±0.007	1.019±0.068	0.680±0.090	0.484±0.065	0.758±0.065	0.979±0.011	0.880±0.036
	2. Ay	1.409±0.031	1.238±0.058	1.110±0.006	0.954±0.061	1.249±0.116	1.320±0.224	1.329±0.003
	4.Ay	1.117±0.083	1.526±0.312	1.130±0.119	1.107±0.152	1.435±0.018	1.412±0.188	1.367±0.271
	6.Ay	1.165±0.200	1.128±0.159	0.949±0.040	0.508±0.385	0.851±0.445	1.001±0.033	0.681±0.339
	8.Ay	1.645±0.344	1.614±0.060	1.575±0.027	1.359±0.027	1.714±0.027	1.768±0.071	1.653±0.027
	10. Ay	2.481±0.165	2.177±0.006	2.114±0.012	1.897±0.047	2.223±0.000	2.298±0.106	2.139±0.035
	12. Ay	1.788±0.037	1.395±0.170	1.694±0.041	1.441±0.014	1.733±0.114	1.768±0.009	1.785±0.050
37	0. Ay	0.971±0.007	1.019±0.068	0.680±0.090	0.484±0.065	0.758±0.065	0.979±0.011	0.880±0.036
	2. Ay	1.587±0.074	1.565±0.067	1.383±0.037	1.145±0.018	1.409±0.024	1.500±0.012	1.368±0.340
	4.Ay	1.380±0.600	1.487±0.708	1.295±0.445	1.153±0.433	1.448±0.567	1.416±0.684	1.519±0.700
	6.Ay	1.147±0.067	1.584±0.033	1.565±0.126	1.306±0.279	1.386±0.153	1.090±0.731	0.916±0.100
	8.Ay	2.660±0.109	2.371±0.322	2.564±0.038	2.151±0.371	2.340±0.060	2.270±0.016	2.166±0.229
	10. Ay	2.231±0.047	1.443±0.124	1.852±0.018	1.572±0.077	1.981±0.077	2.048±0.100	1.889±0.206
	12. Ay	2.618±0.018	2.784±0.041	2.891±0.174	2.232±0.051	2.657±0.120	2.463±0.028	2.417±0.064

Tüm değerler “ortalama±standart sapma” yı ifade etmektedir.

Datça bölgesinden elde edilen örnekte antioksidan değeri 25°C' de bir yıl depolama sonunda 0.971 mg/ml' den 1.340 mg/ml' ye yükselmişken, 30°C' de 1.788'e; 37°C' de ise 2.618 mg/ml' ye ulaşmıştır.

Muğla merkezden elde edilen çam balı örneğinde antioksidan değerlerinin 25°C' de 12 ay depolama sonunda 1.019 mg/ml' den 1.295 mg/ml' ye; 30°C' de 1.395'e; 37° C' de 2.784 mg/ml' ye yükseldiği belirlenmiştir.

Yatağan bölgesinden elde edilen çam balı örneğinde antioksidan değerleri ilk kontrol analizlerinde 0.680 mg/ml olarak saptanmış ve bu değerin 25°C' de bir yıl depolama sonunda 1.226; 30°C' de 1.694; 37°C' de 2.891 mg/ml' ye ulaştığı tespit edilmiştir.

Milas bölgesinden elde edilen örnekte; kontrol analizi neticesinde 0.484 mg/ml çıkan antioksidan miktarının 25°C' de 12 ay sonunda 1.129; 30°C' de 1.441; 37°C' de 2.232 mg/ml' ye yükseldiği saptanmıştır.

Marmaris yöresinden elde edilen çam balı örneğinde antioksidan miktarı 12 ayda 25° C' de 0.758 mg/ml' den 1.441 mg/ml' ye 30°C' de 1.733 mg/ml' ye; 37°C' de 2.657 mg/ml' ye yükselmiştir.

Fethiye bölgesinden elde edilen örnekte ise ilk kontrol analizlerinde antioksidan miktarı 0.979 mg/ml olarak tespit edilmiştir. 25°C' de bir yıl depolama sonunda bu değerin 1.496 mg/ml' ye; 30°C' de 1.768 mg/ml' ye; 37°C' de 2.463 mg/ml' ye ulaştığı belirlenmiştir.

Ortaca yöresinden elde edilen çam balı örneğinde ise antioksidan analizi ilk yapılan analizlerde 0.880 mg/ml olarak saptanmıştır. Bu değerin 12 aylık depolama periyodu sonunda 25° C' de 1.460 mg/ml' ye; 30° C' de 1.785 mg/ml' ye; 37°C' de 2.417 mg/ml' ye yükseldiği tespit edilmiştir.

Depolamaya bağlı olarak yükselen antioksidan miktarları, çam balı örneklerinde meydana gelen Maillard reaksiyonu neticesinde antioksidan aktivite gösteren bileşikler oluşması ile açıklanabilir (Wang ve ark., 2011). Maillard reaksiyonunun başlangıç aşamasından son aşamasına kadar oluşan bileşikler antioksidan aktivite göstermektedir. Ancak ileri Maillard reaksiyonu ürünleri, erken aşamada oluşan ürünlerden daha güçlü antioksidanlardır (Friedman, 2005).

Balın antioksidan özelliğinin ısıl işlem karşısındaki değişimi konusundaki araştırmalar değişik sonuçlar bildirmektedir. Karbonhidrat içeren gıdaların ısıtılmasıyla oluşan Maillard reaksiyonu ürünlerinin mutajenik ya da antimutajenik olabileceği gibi antioksidan olarak da etki gösterebildikleri bilinmektedir. Maillard reaksiyonunun son

ürünlerinden melanoidinlerin radikal temizleyici özellikleri buna örnektir. Hatta balda ısıtılma ile antioksidan maddelerde meydana gelen kayıpların, ısıtılma boyunca oluşan besinsel olmayan antioksidan maddelerce telafi edilebileceği düşünülmektedir (Etzold ve Lichtenberg-Kraag, 2007). Türkmen ve ark. (2006), bu konuda yaptıkları çalışmada, bal örneklerine 50, 60 ve 70°C ısı işlemi uygulamışlar, antioksidan aktivite ve kahverengi pigment oluşumunun, uygulanan ısı ile doğru orantılı olarak arttığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar, esmerleşme ile antioksidan aktivite arasında pozitif korelasyon saptamışlardır.

4.1.1.3. Toplam Fenolik madde miktarı analizi sonuçları

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam balı örneklerinde toplam fenolik madde miktarına ait varyans analizi Çizelge 4.7' de, Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Çizelge 4.5' te, ortalama değerlere ait sonuçlar ise Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının toplam fenolik madde miktarları üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

	Toplam Fenolik Madde		
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	8565.1	194.80**
Sıcaklık (B)	2	27645.2	628.74**
Süre (C)	6	80123.5	1822.28**
AxB	12	35.9	0.82
AxC	36	314.4	7.15**
BxC	12	1846.4	41.99**
AxBxC	72	62.6	1.42*
Hata	147	44.0	

*p<0.05 düzeyinde önemli
**p<0.01 düzeyinde önemli

Toplam fenolik madde miktarı üzerine lokasyon, depolama sıcaklığı ve süresinin etkisi istatistiki açıdan p<0.01 düzeyinde; lokasyon, depolama sıcaklığı ve depolama süresi interaksiyonu ise p<0.05 düzeyinde önemli bulunmuş ancak lokasyon ve depolama sıcaklığı interaksiyonunun istatistiki açıdan önemli olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.5' te farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin toplam fenolik fadde miktarlarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları yer almaktadır. Toplam fenolik madde miktarı en yüksek Ortaca yöresinden elde edilen çam balı örneğinde tespit edilmiştir. Bunu sırasıyla Fethiye ve Marmaris bölgelerinden elde edilen örnekler takip etmiştir. 25, 30 ve 37°C depolama sıcaklıklarında toplam fenolik madde miktarı ortalama olarak sırasıyla 1019; 1028 ve 1052 (g GAE/kg) olarak saptanmıştır. En yüksek fenolik madde miktarı ortalaması ise 2. ayda yapılan analizler neticesinde belirlenmiştir.

Yörelere göre kıyaslama yapılacak olursa fenolik madde miktarının depolama başlangıcında en yüksek Ortaca bölgesinden (1107.6 g GAE/kg), en düşük ise Milas'tan(1041.4 g GAE/kg) temin edilen çam ballarında tespit edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin toplam fenolik madde miktarlarına ait ortalama değerler

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	Toplam Fenolik Madde (g GAE/kg kuru ağırlık)						
		Datça	Merkez	Yatağan	Milas	Marmaris	Fethiye	Ortaca
25	0. Ay	1081.6±16.0	1053.5±16.3	1050.4±9.2	1041.4±15.9	1091.2±7.5	1089.3±6.0	1107.6±16.9
	2. Ay	1069.6±1.9	1033.9±1.0	1036.1±1.7	1024.7±1.4	1077.3±5.9	1085.0±6.2	1084.2±13.6
	4.Ay	947.1±1.7	929.0±1.6	928.9±0.3	929.6±4.7	945.7±2.0	948.6±3.0	948.9±1.4
	6.Ay	1036.8±23.0	1004.0±1.4	1006.1±3.3	999.9±0.9	1025.1±1.0	1028.3±1.2	1028.2±4.2
	8.Ay	1017.6±0.3	1003.3±1.9	1011.0±9.3	997.1±1.0	1022.4±4.4	1021.7±0.6	1024.3±2.3
	10. Ay	1020.4±1.3	1005.6±1.3	1008.1±0.9	1000.7±0.1	1023.6±0.7	1023.0±0.1	1027.2±3.9
	12. Ay	1019.4±1.2	1006.9±0.6	1013.3±1.6	999.8±0.9	1023±3.3	1024.4±2.7	1025.0±0.1
30	0. Ay	1081.6±16.0	1053.5±16.3	1050.4±9.2	1041.4±15.9	1091.2±7.5	1089.3±6.0	1107.6±16.9
	2. Ay	1094.8±10.9	1063.3±6.2	1070.5±2.3	1066.7±9.2	1113.4±17.0	1100.5±2.6	1111.3±3.0
	4.Ay	946.0±4.4	932.0±0.1	936.9±3.3	928.8±0.7	950.1±1.9	952.5±0.1	955.8±2.0
	6.Ay	1030.4±3.0	1012.5±1.4	1015.9±0.6	1011.9±0.9	1028.1±1.2	1032.3±0.9	1036.3±0.1
	8.Ay	1023.3±0.0	1007.8±2.7	1012.0±2.3	1007.4±0.1	1025.9±5.4	1028.7±1.9	1031.7±3.3
	10. Ay	1031.2±3.7	1016.2±0.0	1020.2±1.3	1010.3±0.0	1033.4±1.2	1036.2±4.2	1035.8±1.9
	12. Ay	1033.4±4.0	1011.5±3.4	1022.8±2.4	977.4±1.6	1035.8±0.7	1039.3±0.0	1038.1±7.5
37	0. Ay	1081.6±16.0	1053.5±16.3	1050.4±9.2	1041.4±15.9	1091.2±7.5	1089.3±6.0	1107.6±16.9
	2. Ay	1124.7±10.5	1084.2±2.2	1072.5±5.4	1054.5±1.7	1104.4±3.3	1107.5±5.9	1107.3±2.4
	4.Ay	957.9±2.0	947.4±1.0	950.3±0.4	940.4±2.0	964.5±3.7	966.4±4.3	965.3±4.4
	6.Ay	1053.0±0.3	1039.9±1.6	1045.9±1.2	1044.4±17.3	1059.0±1.0	1056.0±2.9	1056.4±2.0
	8.Ay	1055.0±2.4	1044.8±4.3	1046.2±1.7	1039.7±1.4	1056.9±0.3	1060.2±4.0	1063.7±3.0
	10. Ay	1064.4±2.3	1056.0±1.3	1068.5±2.3	1047.4±0.3	1077.4±4.9	1072.8±1.9	1077.7±7.3
	12. Ay	1066.0±4.9	1064.4±9.5	1061.2±5.2	1058.7±1.0	1084.5±4.9	1085.9±4.9	1073.4±3.6

Tüm değerler “ortalama±standart sapma” yı ifade etmektedir.

Datça yöresinden elde edilen çam balı örneğinde toplam fenolik madde miktarı ilk kontrol analizlerinde 1081.6 (g GAE/kg) olarak tespit edilmiştir. 25°C' de 12 ay depolama sonunda bu değerin 1019,4 (g GAE/kg); 30°C' de 1033.4; 37°C' de 1066.0 (g GAE/kg)'a düştüğü belirlenmiştir.

Muğla merkezden elde edilen örnekte toplam fenolik madde miktarı kontrol analizlerinde 1053.5 (g GAE/kg) olarak saptanmıştır. Bu değer 25°C' de 12 ay depolama sonucunda, 1006.9 (g GAE/kg); 30°C' de 1011.5 (g GAE/kg); 37°C' de ise 1064.4 (g GAE/kg) olarak saptanmıştır.

Yatağan yöresinden elde edilen çam balı örneğinde toplam fenolik madde miktarı ilk ay 1050.4 (g GAE/kg) olarak bulunmuştur. 12 aylık depolama periyodu neticesinde yapılan analizlerde 25° C' de bu değer 1013.3 (g GAE/kg); 30° C' de 1022.8 (g GAE/kg); 37° C' de ise 1061.2 (g GAE/kg) olarak ölçülmüştür.

Milas bölgesinden elde edilen örnekte ilk kontrol analizinde toplam fenolik madde miktarı 1041.4 (g GAE/kg) olarak belirlenmiştir. 25°C' de 12 ay depolama sonucunda bu değer, 999.8 (g GAE/kg); 30°C' de 977.4 (g GAE/kg); 37°C' de 1058.7 (g GAE/kg) olarak saptanmıştır.

Marmaris yöresinden elde edilen çam balı örneklerinde toplam fenolik madde miktarı ilk yapılan kontrol analizlerinde 1091.2 (g GAE/kg) olarak ölçülmüştür. 25°C' de bir yıl depolama sonunda toplam fenolik maddenin 1023.0 (g GAE/kg); 30°C' de 1035. 8 (g GAE/kg); 37°C' de ise 1084.5 (g GAE/kg) olduğu tespit edilmiştir.

Fethiye bölgesinden elde edilen çam balı örneklerinde toplam fenolik madde miktarı ilk olarak 1089.3 olarak belirlenmiştir. 12 aylık depolama sonunda bu değerin 25° C' de 1024.4 (g GAE/kg); 30° C' de 1039.3 (g GAE/kg); 37° C' de 1085.9 (g GAE/kg) olarak saptanmıştır.

Ortaca yöresinden elde edilen yedinci çam balı örneğinde kontrol analizinde 1107.6 (g GAE/kg) olarak tespit edilen toplam fenolik madde miktarı; bir yıl sonunda 25°C' de 1025.0 (g GAE/kg); 30°C' de 1038.1 (g GAE/kg); 37°C' de 1073.4 (g GAE/kg) olarak belirlenmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar alınmıştır. Zor (2008),'in ayva reçellerini cam ve plastik kavanozlarda +20°C'de ve +4°C' de 6 ay depoladığı çalışmada antioksidan aktivitesi depolama süresince azalırken toplam fenolik madde miktarları 3. aya kadar azalmış, 3. aydan sonra artış göstermiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada da benzer şekilde toplam fenolik madde miktarları tüm örnek çeşitlerinde her

üç depolama sıcaklığında da 4. aya kadar azalmış ancak 6. aydan itibaren tüm sıcaklıklarda artış göstermiştir.

Dindar Çapar (2010), Muğla ilinde üretilen çam ballarının bazı fizikokimyasal özelliklerinin depolama ile değişimini araştırdığı çalışmasında, iki yıl oda sıcaklığında depoladığı bal örneklerinde fenolik madde miktarının depolama başlangıcında ortalama 389.36 mg/kg iken depolama tamamlandığında ortalama 296.79 mg/kg'a düştüğünü bildirmiştir.

Klimczak ve ark. (2007), portakal sularında yaptığı araştırmada 4 ay süreyle 18, 28 ve 38ºC' de depolanan örneklerde depolama sonunda toplam fenolik madde miktarında sırasıyla % 7, % 11 ve % 20' lik bir azalma olduğunu belirtmiştir.

4.1.1.4. Elektriksel iletkenlik (EC) değeri sonuçları

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam balı örneklerinde elektriksel iletkenlik (EC) analizi sonuçlarına ait varyans analizi Çizelge 4.9' da, Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.10'da, ortalama değerlere ait sonuçlar da Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının elektriksel iletkenlik değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

	Elektriksel İletkenlik		
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	3433870	561801.80**
Sıcaklık (B)	2	48280	7898.94**
Süre (C)	6	78470	12838.11**
AxB	12	3253	532.25**
AxC	36	5099	834.17**
BxC	12	67013	10963.77**
AxBxC	72	3172	518.93**
Hata	147	6	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Varyasyon analizi sonucunda elektriksel iletkenlik değeri üzerine lokasyon, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin etkisi istatistiki açıdan $p<0.01$ düzeyinde önemli olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.10'da verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre, en yüksek elektriksel iletkenlik değeri Muğla Merkezden elde edilen çam balı örneğinde belirlenmişken en düşük EC değeri Fethiye yöresinden elde edilen çam balı örneğinde saptanmıştır. Depolama sıcaklıkları karşılaştırıldığında da en yüksek EC değeri ortalamasına 30° C' de depolanan balların sahip olduğu tespit edilmiştir. Tüm örneklerin ortalaması karşılaştırıldığında en yüksek EC değeri depolama başlangıcında bulunmuşken, depolama süresi boyunca en düşük EC değeri ortalaması 6. ayda 1444.9 (µs/cm) olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.10. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin EC, pH ve titrasyon asitliği değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	n	EC (µs/cm)	pH	Titrasyon Asitliği (g Sitrik Asit Eşdeğeri/ kg)
Lokasyon				
Datça	42	1580.1c	5.38d	0.1513c
Merkez	42	1922.7a	5.87a	0.1019e
Yatağan	42	1754.1b	5.53b	0.1281d
Milas	42	1428.4e	5.46c	0.1245d
Marmaris	42	1524.1d	5.09f	0.1915a
Fethiye	42	1098.5g	5.06g	0.1971a
Ortaca	42	1227.7f	5.12e	0.1632b
LSD		**1.982**	**0.01447**	**0.009081**
Sıcaklık (°C)				
25	98	1517.5a	5.41a	0.1457a
30	98	1518.3a	5.37b	0.1483a
37	98	1479.5b	5.32c	0.1593a
LSD		**3.473**	**0.02536**	**0.01592**
Süre (Ay)				
0. Ay	42	1573.9a	5.53b	0.1369d
2. Ay	42	1516c	5.54a	0.1335d
4.Ay	42	1523b	5.44c	0.1486c
6.Ay	42	1444.9g	5.13g	0.1554b
8.Ay	42	1512d	5.38d	0.1532b
10. Ay	42	1456.5f	5.35e	0.1500c
12. Ay	42	1509.2c	5.19f	0.1802a
LSD		**1.982**	**0.01447**	**0.009081**

Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklı değildir ($p<0.01$)

12 ay depolamaya tabi tutulan çam balı örneklerinin analiz sonuçları ortalaması incelendiğinde (Çizelge 4.11), Datça yöresinden elde edilen çam balı numunelerinde elektriksel iletkenlik ilk yapılan kontrol analizlerinde 1566 (µs/cm) olarak tespit edilmiştir. Bu değer 25°C' de bir yıl depolama sonunda 1604 (µs/cm), 30°C' de 1613 (µs/cm), 37°C' de 1613 (µs/cm) olarak bulunmuştur.

Muğla merkezden elde edilen ikinci çam balı örneğinde elektriksel iletkenlik değerinin bir yıl depolama sonucunda 25°C' de 2050 (µs/cm) den 1915 (µs/cm)'e, 30°C' de 1914° C' de, 37°C' de 1918 (µs/cm)'e düştüğü belirlenmiştir.

Yatağan bölgesinden elde edilen çam balı örneklerinde yapılan kontrol analizlerinde elektriksel iletkenlik değeri 1871 (µs/cm) olarak ölçülmüştür. Bir yıl depolama tamamlandığında yapılan analizler neticesinde bu değer 25°C' de 1763 (µs/cm), 30°C' de 1751(µs/cm), 37°C' de 1749 (µs/cm) olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.11. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin elektriksel iletkenlik sonuçlarına ait ortalama değerler

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	Elektriksel İletkenlik (µs/cm)						
		Datça	Merkez	Yatağan	Milas	Marmaris	Fethiye	Ortaca
25	0. Ay	1566±4	2050±0	1871±7	1494±0	1591±7	1152±4	1294±1
	2. Ay	1662±2	1916±0	1752±1	1436±1	1518±1	1104±1	1235±3
	4.Ay	1621±1	1924±1	1759±1	1452±0	1539±0	1118±0	1241±1
	6.Ay	1653±1	1959±3	1795±1	1475±1	1563±0	1137±0	1264±0
	8.Ay	1606±3	1907±1	1764±0	1440±1	1528±1	1110±0	1228±0
	10. Ay	1248±1	1978±1	1729±1	1415±3	1503±1	1083±1	1205±1
	12. Ay	1604±5	1915±8	1763±4	1433±9	1531±3	1110±1	1126±3
30	0. Ay	1566±4	2050±0	1871±7	1494±0	1591±7	1152±4	1294±1
	2. Ay	1619±1	1919±1	1762±0	1445±4	1529±1	1106±1	1234±1
	4.Ay	1640±0	1934±1	1765±0	1454±0	1538±0	1113±1	1234±4
	6.Ay	1652±0	1949±1	1782±0	1487±0	1560±1	1129±0	1259±1
	8.Ay	1616±1	1915±1	1747±1	1459±1	1530±2	1110±1	1235±0
	10. Ay	1572±1	1881±1	1723±1	1201±1	1485±3	975±6	1212±0
	12. Ay	1613±8	1914±3	1751±1	1443±1	1531±1	1106±3	1260±1
37	0. Ay	1566±4	2050±0	1871±7	1494±0	1591±7	1152±4	1294±1
	2. Ay	1616±1	1920±2	1749±0	1447±0	1530±1	1105±4	1239±2
	4.Ay	1625±1	1929±1	1757±1	1452±1	1537±0	1113±0	1242±0
	6.Ay	1335±1	1574±3	1425±1	1183±1	1253±1	903±0	1010±1
	8.Ay	1608±0	1909±2	1740±1	1441±0	1524±0	1105±1	1236±1
	10. Ay	1586±0	1871±1	1714±2	1410±1	1512±0	1083±1	1206±2
	12. Ay	1613±0	1918±1	1749±2	1445±1	1526±1	1108±2	1240±1

Tüm değerler “ortalama±standart sapma” yı ifade etmektedir.

Milas yöresinden elde edilen örneklerde elektriksel iletkenlik değeri kontrol analizlerinde 1494 (µs/cm) olarak tespit edilmiştir. Bu değer 25°C' de bir yıl depolama sonunda 1433 (µs/cm), 30°C' de 1443 (µs/cm), 37°C' de 1445 (µs/cm) olarak bulunmuştur.

Marmaris' ten elde edilen çam ballarında elektriksel iletkenlik 1591 (µs/cm) olarak saptanmıştır. Bir yıl depolama tamamlandığında yapılan analizler neticesinde bu değer 25°C' de 1531 (µs/cm), 30°C' de 1531(µs/cm), 37°C' de 1526 (µs/cm) olarak belirlenmiştir.

Fethiye yöresinden elde edilen numunelerde kontrol analizlerinde elektriksel iletkenlik değeri 1152 (µs/cm) tespit edilmiştir. Bir yıllık depolama periyodu sonunda 25°C' de bu değerin 1110 (µs/cm), 30°C' de 1106 (µs/cm), 37°C' de 1108 (µs/cm) olduğu gözlenmiştir.

Ortaca bölgesinden elde edilen örneklerde elektriksel iletkenlik değeri kontrol analizlerinde 1294 (µs/cm) olarak tespit edilmiştir. Bu değer 25°C' de bir yıl depolama sonunda 1126 (µs/cm), 30°C' de 1260 (µs/cm), 37° C' de 1240 (µs/cm) olarak bulunmuştur.

Yapılan benzer çalışmalarda Polat (2007), farklı lokasyonlara ait balların özelliklerini incelediği çalışmasında, en yüksek elektriksel iletkenlik değerini 1930 µS/cm ile Muğla çam balı numunesinde tespit etmiştir.

Dindar Çapar (2010), yapmış olduğu çalışmada Muğla yöresinden elde edilen çam ballarında oda sıcaklığında iki yıl depolama sonunda elektriksel iletkenlik değerlerini ilk yıl 878 – 1463 µs/cm aralığında, iki yıllık depolama periyodu sonunda ise 778 – 1339 µs/cm aralığında tespit etmiştir.

Belay ve ark. (2013), Etiyopya ballarının fizikokimyasal özelliklerini araştırdığı çalışmada, EC değerinin 0.63 - 0.79 mS/cm arasında değiştiğini saptamışlardır.

Şahinler ve Gül (2004), Muğla ili Ula yöresine ait çam ballarında elektriksel iletkenlik değerinin ortalama 1.13 (mS/cm) olduğunu bildirmişlerdir.

4.1.1.5. pH değeri sonuçları

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam balı örneklerinde pH analizine ait varyans analizi Çizelge 4.12' de; Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.10'da, analiz sonuçlarına ait ortalama değerler de Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının pH değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

	pH		
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	3.73194	11537.24**
Sıcaklık (B)	2	0.20912	646.50**
Süre (C)	6	1.06323	3286.96**
AxB	12	0.01065	32.91**
AxC	36	0.03400	105.10**
BxC	12	0.04196	129.73**
AxBxC	72	0.00334	10.32**
Hata	147	0.00032	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.12'ye göre çam ballarının pH değerleri üzerine lokasyon, depolama süresi ve depolama sıcaklığının etkisi p<0.01 düzeyinde önemli çıkmıştır.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi neticesinde en düşük pH ortalaması 5.05 Fethiye yöresinden elde edilen çam balları örneklerinde tespit edilmiştir. Sıcaklık dereceleri incelendiğinde en düşük pH ortalaması 37° C' de depolanan ballarda saptanmıştır. Depolama süresi bakımından yapılan karşılaştırma da en düşük pH ortalaması 6. ayda yapılan analizlerde tespit edilmiştir.

Datça yöresinden elde edilen çam balı numunesinde pH değeri depolama başlangıcında 5.49 olarak tespit edilmiştir. Bir yıl süren depolama işleminden sonra pH değeri 25 ° C' de 5.29; 30° C' de 5.21; 37° C' de 5.19 olarak kaydedilmiştir.

Muğla Merkezden elde edilen çam balı örneğinde ise pH değeri kontrol analizlerinde 6.21 olarak belirlenmiştir. Bu değer 25° C' de 12 ay sonunda 5.70'e; 30 ° C' de 5.54'e; 37° C' de 5.44'e düşmüştür.

Yatağan bölgesinden elde edilen örnekte pH kontrol analizlerinde 5.79 olarak saptanmıştır. 12 ay depolama bitiminde bu değer 25 ° C' de 5.36; 30° C' de 5.33; 37 ° C' de 5.25 olarak tespit edilmiştir.

Milas yöresinden elde edilen örnekte 5.76 olarak tespit edilen pH değeri 25° C' de bir yıl depolama sonunda 5.25; 30° C' de 5.30; 37° C' de 5.19 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin pH sonuçlarına ait ortalama değerler

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	pH						
		Datça	**Merkez**	**Yatağan**	**Milas**	**Marmaris**	**Fethiye**	**Ortaca**
25	0. Ay	5.49±0.01	6.21±0.01	5.79±0.01	5.76±0.01	5.17±0.04	5.12±0.02	5.15±0.03
	2. Ay	5.56±0.01	6.30±0.01	5.83±0.01	5.79±0.01	5.27±0.01	5.26±0.01	5.28±0.01
	4.Ay	5.64±0.05	6.19±0.01	5.74±0.01	5.64±0.01	5.16±0.01	5.19±0.07	5.21±0.00
	6.Ay	5.13±0.01	5.42±0.01	5.19±0.01	5.14±0.01	4.92±0.01	4.82±0.00	4.95±0.01
	8.Ay	5.59±0.03	5.97±0.01	5.57±0.01	5.51±0.01	5.17±0.02	5.12±0.01	5.18±0.00
	10. Ay	5.45±0.12	6.01±0.01	5.61±0.01	5.57±0.01	5.10±0.00	5.11±0.01	5.14±0.01
	12. Ay	5.29±0.01	5.70±0.01	5.36±0.01	5.25±0.01	5.01±0.01	4.96±0.01	5.03±0.01
30	0. Ay	5.49±0.01	6.21±0.01	5.79±0.01	5.76±0.01	5.17±0.04	5.12±0.02	5.15±0.03
	2. Ay	5.53±0.01	6.14±0.01	5.72±0.02	5.66±0.01	5.19±0.01	5.18±0.02	5.27±0.02
	4.Ay	5.47±0.02	6.00±0.01	5.59±0.00	5.49±0.01	5.08±0.01	5.10±0.02	5.16±0.01
	6.Ay	5.15±0.00	5.55±0.01	5.27±0.01	5.18±0.01	4.90±0.00	4.85±0.01	4.91±0.01
	8.Ay	5.42±0.03	5.89±0.00	5.59±0.01	5.46±0.01	5.13±0.01	5.11±0.01	5.18±0.01
	10. Ay	5.38±0.00	5.83±0.01	5.54±0.00	5.41±0.01	5.11±0.01	5.12±0.01	5.13±0.01
	12. Ay	5.21±0.04	5.54±0.01	5.33±0.02	5.30±0.01	5.04±0.01	4.99±0.02	5.05±0.01
37	0. Ay	5.49±0.01	6.21±0.01	5.79±0.01	5.76±0.01	5.17±0.04	5.12±0.02	5.15±0.03
	2. Ay	5.49±0.01	6.07±0.00	5.69±0.01	5.61±0.01	5.17±0.01	5.16±0.01	5.24±0.01
	4.Ay	5.36±0.00	5.83±0.01	5.51±0.01	5.45±0.01	5.09±0.01	5.06±0.01	5.14±0.01
	6.Ay	5.26±0.04	5.61±0.01	5.34±0.01	5.25±0.01	4.94±0.01	4.88±0.00	4.96±0.02
	8.Ay	5.29±0.01	5.67±0.01	5.45±0.01	5.37±0.01	5.10±0.03	5.04±0.01	5.14±0.02
	10. Ay	5.27±0.00	5.60±0.00	5.36±0.01	5.34±0.01	5.04±0.01	5.02±0.01	5.07±0.01
	12. Ay	5.19±0.01	5.44±0.01	5.25±0.02	5.19±0.01	4.96±0.02	4.90±0.01	4.99±0.01

Tüm değerler “ortalama±standart sapma” yı ifade etmektedir.

Marmaris bölgesinden elde edilen çam balı numunesinde pH değeri yapılan ilk kontrol analizlerinde 5.17 olarak belirlenmiştir. 25°C' de 12 ay depolama sonucunda bu değerin 5.01'e; 30°C' de 5.04'e; 37°C' de ise 4.96'ya düştüğü gözlenmiştir.

Fethiye yöresinden elde edilen çam balı örneğinde pH değeri kontrol analizlerinde 5.12 olarak tespit edilmiştir. 25°C' de bir yıl depolama neticesinde bu değerin 4.96' ya; 30 ° C' de 4.99'a; 37°C' de 4.90'a düştüğü saptanmıştır.

Ortaca bölgesinden elde edilen çam balı örneğinde 5.15 olarak belirlenen pH değeri 12 ay depolama işlemi sonunda 25° C' de 5.03; 30° C' de 5.05; 37°C' de 4.99 olarak tespit edilmiştir.

Sonuçlarda görüldüğü gibi tüm bal çeşitlerinin pH derecelerinin düştüğü tespit edilmiştir. Sıcaklıklara göre kıyaslama yapıldığında, 37°C' de depolanan tüm bal örneklerinde pH düşüşünün daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Literatürde de benzer şekilde, Dindar Çapar (2010) yapmış olduğu çalışmada Muğla ilinde üretilen 15 farklı çam balı örneğinin iki yıl oda sıcaklığında depolanması sonucunda fizikikokimyasal özelliklerindeki değişimi incelemiş ve bu ballara ait ortalama pH değerlerinin başlangıçta 4.67 olduğunu ancak iki yıl depolama ardından pH değerlerinin ortalama 4.27 olarak tespit edildiğini kaydetmiştir.

Apaydın (2008), 20° C' de 8 ay depolanan durultulmuş nar suyu konsantrelerinin pH değerlerinin depolama başlangıcında ortalama 3.40 iken depolama sonunda 3.30'a düştüğünü bildirmiştir.

Boranbayeva (2011), depolama ile karadut suyunda biyoaktif bileşenlerin değişimini incelediği çalışmasında depolama başlangıcında 3.91 olarak tespit edilen pH değerinin 5 ºC' de 8 ay depolama sonunda değişmediğini ancak aynı sürede 20º, 30º ve 40º C sıcaklıklarda depolama neticesinde pH' nın sırasıyla 3.89, 3.88 ve 3.85'e düştüğünü belirtmiştir.

Karabagias ve ark. (2014b), Yunanistan'ın farklı bölgelerinden 2011 yılında hasat edilen 39 çam balı numunesinin karakterizasyonu ile ilgili yapmış oldukları çalışmada, pH değerini 4.42 ile 5.20 arasında tespit etmişlerdir.

4.1.1.6. Titrasyon asitliği analizi sonuçları

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam balı örneklerinin titrasyon asitliğine ait varyans analizi Çizelge 4.14' te; Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.10'da, analiz sonuçlarına ait ortalama değerler de Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının Titrasyon Asitliği değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

	Titrasyon asitliği		
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	0.0528513	416.80**
Sıcaklık (B)	2	0.0050718	40.00**
Süre (C)	6	0.0097140	76.61**
AxB	12	0.0004470	3.52**
AxC	36	0.0005641	4.45**
BxC	12	0.0002896	2.28*
AxBxC	72	0.0001866	1.47*
Hata	147	0.0001268	

*p<0.05 düzeyinde önemli
**p<0.01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.14'e göre çam ballarının titrasyon asitliği değerleri üzerine lokasyon, depolama süresi ve depolama sıcaklığının etkisi p<0.01 düzeyinde önemli çıkmıştır.

Çizelge 4.10' da yer alan Duncan Çoklu Karşılaştırma Testinde de görüldüğü üzere çam balı örneklerinde farklı sıcaklıklarda depolama neticesinde tüm bal çeşitlerinde titrasyon asitliği değeri yükselmiştir. Bu sonuçlar depolama bitiminde çam balı örneklerinin pH değerlerinin düşmesiyle de örtüşmektedir.

Çizelge 4.15'te verilen titrasyon asitliği sonuçlarına göre; Datça yöresinden temin edilen çam balı örneğinde depolama başında 0.1366 g Sitrik Asit eşdeğeri/ kg olarak tespit edilen titrasyon asitliği değeri depolama tamamlandığında 25°C' de 0.1729, 30°C' de 0.1721, 37°C' de 0.1929 olarak belirlenmiştir.

Muğla Merkez'den elde edilen örnekte ise titrasyon asitliği depolama başında 0.0710 g Sitrik Asit eşdeğeri/ kg iken 25°C' de bir yıllık depolama sonunda 0.1145, 30°C' de 0.1209, 37°C' de 0.1737 olarak belirlenmiştir.

Yatağan yöresinden temin edilen çam balı örneğinde ilk yapılan kontrollerde titrasyon asitliği 0.1009 g Sitrik Asit eşdeğeri/ kg olarak tespit edilmiştir. Depolama tamamlandığında bu değerin 25°C' de 0.1577, 30°C' de 0.1697, 37°C' de 0.1897 olduğu belirlenmiştir.

Milas bölgesinden elde edilen örnekte titrasyon asitliği depolama başında 0.0977 g Sitrik Asit eşdeğeri/ kg olarak bulunmuşken bu değerin depolama sonunda 25°C' de 0.1649, 30°C' de 0.1457, 37°C' de 0.1673'e yükseldiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin titrasyon asitliği miktarlarına ait ortalama değerler

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	Titrasyon Asitliği (g Sitrik Asit Eşdeğeri/ kg)						
		Datça	Merkez	Yatağan	Milas	Marmaris	Fethiye	Ortaca
25	0. Ay	0.1366±0.0150	0.0710±0.0023	0.1009±0.0053	0.0977±0.0008	0.1612±0.0098	0.1911±0.0091	0.1660±0.0068
	2. Ay	0.1265±0.0023	0.0712±0.0011	0.1001±0.0011	0.1025±0.0000	0.1729±0.0023	0.1753±0.0011	0.1497±0.0034
	4.Ay	0.1289±0.0011	0.0817±0.0000	0.1113±0.0011	0.1145±0.0011	0.1833±0.0011	0.1921±0.0000	0.1609±0.0011
	6.Ay	0.1545±0.0147	0.0921±0.0011	0.1249±0.0023	0.1209±0.0079	0.1833±0.0034	0.1849±0.0011	0.1561±0.0012
	8.Ay	0.0155±0.0226	0.0090±0.0011	0.0122±0.0034	0.0120±0.0045	0.0206±0.0011	0.0189±0.0068	0.0162±0.0045
	10. Ay	0.1857±0.0204	0.1081±0.0034	0.1209±0.0034	0.1057±0.0045	0.1769±0.0011	0.1761±0.0023	0.1449±0.0034
	12. Ay	0.1729±0.0068	0.1145±0.0034	0.1577±0.0079	0.1649±0.0045	0.2145±0.0068	0.2185±0.0034	0.1889±0.0068
30	0. Ay	0.1366±0.0015	0.0710±0.0023	0.1009±0.0053	0.0977±0.0008	0.1612±0.0098	0.1911±0.0091	0.1660±0.0068
	2. Ay	0.1289±0.0011	0.0776±0.0011	0.1097±0.0034	0.1089±0.0091	0.1777±0.0023	0.1793±0.0023	0.1553±0.0000
	4.Ay	0.1401±0.0057	0.0929±0.0023	0.1241±0.0057	0.1281±0.0000	0.1913±0.011	0.2049±0.0113	0.1585±0.0023
	6.Ay	0.1649±0.0158	0.0929±0.0023	0.1233±0.0238	0.1265±0.0215	0.1809±0.0034	0.1857±0.0068	0.1649±0.0283
	8.Ay	0.1553±0.0079	0.0905±0.0057	0.1225±0.0057	0.1201±0.0034	0.2057±0.0057	0.1889±0.0045	0.1617±0.0011
	10. Ay	0.1449±0.0011	0.1073±0.0023	0.1249±0.0023	0.1193±0.0034	0.1681±0.0045	0.1777±0.0045	0.1577±0.0057
	12. Ay	0.1721±0.0101	0.1209±0.0057	0.1697±0.0068	0.1457±0.0023	0.2129±0.0045	0.2273±0.0045	0.1801±0.0011
37	0. Ay	0.1366±0.0015	0.0710±0.0023	0.1009±0.0053	0.0977±0.0008	0.1612±0.0098	0.1911±0.0091	0.166±0.0068
	2. Ay	0.1321±0.0011	0.0905±0.0034	0.1129±0.0011	0.1049±0.0079	0.1817±0.0125	0.1921±0.0023	0.1537±0.0023
	4.Ay	0.1593±0.0215	0.1169±0.014	0.1361±0.0023	0.1281±0.0045	0.1897±0.0034	0.2057±0.0011	0.1713±0.0023
	6.Ay	0.1617±0.0023	0.1265±0.0000	0.1497±0.0034	0.1417±0.0057	0.1969±0.0023	0.2169±0.0057	0.1785±0.0057
	8.Ay	0.1617±0.0000	0.1297±0.0045	0.1433±0.0011	0.1409±0.0023	0.1913±0.0079	0.2009±0.0034	0.1777±0.0045
	10. Ay	0.1473±0.0158	0.1369±0.0079	0.1521±0.0068	0.1361±0.0045	0.1953±0.0023	0.1945±0.0011	0.1689±0.0102
	12. Ay	0.1929±0.0034	0.1737±0.0125	0.1897±0.0057	0.1673±0.0079	0.2273±0.0068	0.2410±0.0034	0.1305±0.1053

Tüm değerler “ortalama±standart sapma” yı ifade etmektedir.

Marmaris yöresinden elde edilen örnekte ilk yapılan kontrollerde 0.1612 g Sitrik Asit eşdeğeri/ kg olarak saptanan titrasyon asitliği değerinin, bir yıllık depolama süresi sonunda 25°C' de 0.2145, 30°C' de 0.2129, 37°C' de 0.2273'e yükseldiği belirlenmiştir.

Fethiye'den elde edilen çam balı örneğinde depolama başlangıcında titrasyon asitliği 0.1911 g Sitrik Asit eşdeğeri/ kg olarak tespit edilmiştir. 25°C' de bir yıllık depolama süresi sonunda bu değerin 0.2185, 30°C' de 0.2273, 37°C' de ise 0.2410 g Sitrik Asit eşdeğeri/ kg'a yükseldiği gözlenmiştir.

Ortaca yöresinden elde edilen çam balı örneğinde depolama başında titrasyon asitliği 0.1660 g Sitrik Asit eşdeğeri/ kg olarak belirlenmiştir. Bu değer depolama süresi tamamlandığında 25°C' de 0.1889, 30°C' de 0.1801, 37°C' de ise 0.1305 g Sitrik Asit eşdeğeri/ kg olarak saptanmıştır.

pH ile orantılı olarak en yüksek titrasyon asitliği değeri ortalaması Fethiye bölgesinden elde edilen çam ballarında bulunmuştur. Yine benzer şekilde en yüksek titrasyon asitliği ortalaması da 37°C' de depolanan ballarda saptanmıştır. Depolama süresi bakımından ise 12. ay sonunda asitlik ortalamasının en yüksek değere ulaştığı gözlenmiştir.

Benzer bir çalışmada White ve ark. (1960), balın oda sıcaklığında iki yıl depolanması sonucunda asitliğinde belirgin bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Tosun (1998)'un 68, 70, 72° brikste ürettiği böğürtlen reçellerini +20°C' de ve +4°C' de 5 ay depoladığı çalışmasında da örneklerin titrasyon asitliği değerleri ortalamalarının 5 aylık depolama süresinde arttığı belirlenmiştir.

4.1.1.7. Ham protein analizi sonuçları

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam balı örneklerinde protein analizi sonuçlarına ait varyans analizi Çizelge 4.16' da; Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.17' de, analiz sonuçlarına ait ortalama değerler de Çizelge 4.18' de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının ham protein değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

	Ham Protein		
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	0.10201	46.79**
Sıcaklık (B)	2	0.02237	10.26**
Süre (C)	6	5.21267	2390.84**
AxB	12	0.05725	26.26**
AxC	36	0.09812	45.00**
BxC	12	0.04625	21.21**
AxBxC	72	0.02932	13.45**
Hata	147	0.00218	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Yapılan varyans analizine göre çam ballarının protein değerleri üzerine, lokasyon, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin etkisi $p<0.01$ düzeyinde önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.17' de verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre en yüksek protein değeri ortalaması Datça yöresinden, en düşük protein değeri ortalaması ise Milas yöresinden elde edilen çam ballarında belirlenmiştir. Depolama sıcaklığı yönünden incelendiğinde en yüksek protein ortalaması 37ºC' de depolanan bal örneklerinde tespit edilmiştir. 25 ve 30ºC' de depolanan çam balı örneklerinin ise protein değeri ortalamaları birbirine eşit bulunmuştur. Depolama süresi bakımından yapılan karşılaştırmada ise en yüksek protein ortalaması depolama başlangıcında yapılan analizlerde tespit edilmiştir. En düşük protein değeri ortalamasına ise 4 aylık depolama periyodu sonunda yapılan analizlerde rastlanmıştır.

Çizelge 4. 17. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin ham protein değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları

	n	Protein
Lokasyon		
Datça	42	0.66a
Merkez	42	0.63a
Yatağan	42	0.59b
Milas	42	0.51c
Marmaris	42	0.65a
Fethiye	42	0.63a
Ortaca	42	0.58b
LSD		**0.03777**
Sıcaklık (°C)		
25	98	0.60a
30	98	0.60a
37	98	0.62a
LSD		**0.0662**
Süre (Ay)		
0. Ay	42	1.40a
2. Ay	42	0.49c
4.Ay	42	0.40e
6.Ay	42	0.53b
8.Ay	42	0.46cd
10. Ay	42	0.54b
12. Ay	42	0.44d
LSD		**0.03777**

Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklı değildir ($p<0.01$)

Üç farklı depolama sıcaklığında bir yıl depolanan çam balı örneklerinde depolamaya bağlı ham protein miktarı değişimi şu şekilde gerçekleşmiştir:

Datça yöresinden elde edilen çam balı örneğinde ham protein değeri depolama başlangıcında % 1.88 olarak belirlenmiş ve bu değerin bir yıllık depolama periyodu tamamlandığında 25ºC' de % 0.45, 30ºC' de % 0.40, 37ºC' de % 0.58 olduğu görülmüştür.

Muğla Merkez'den elde edilen örnekte ham protein değeri ilk yapılan kontrol analizlerinde % 1.25 olarak bulunmuştur. Bu değerin 25ºC' de bir yıl depolama sonunda % 0.44, 30ºC' de % 0.36, 37ºC' de % 0.31 olduğu tespit edilmiştir.

Yatağan'dan elde edilen çam balı örneğinde depolama başlangıcında % 1.22 olarak belirlenen ham protein değeri ortalaması bir yıl depolama sonunda 25ºC' de % 0.52, 30ºC' de % 0.41, 37ºC' de 0.36 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.18. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin ham protein miktarlarına ait ortalama değerler

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	Ham Protein (%)						
		Datça	**Merkez**	**Yatağan**	**Milas**	**Marmaris**	**Fethiye**	**Ortaca**
25	0. Ay	1.88±0.02	1.25±0.08	1.22±0.01	1.28±0.01	1.30±0.04	1.22±0.02	1.19±0.02
	2. Ay	0.43±0.01	0.59±0.01	0.63±0.01	0.39±0.01	0.39±0.01	0.50±0.00	0.51±0.01
	4.Ay	0.36±0.03	0.26±0.02	0.44±0.03	0.51±0.03	0.44±0.05	0.55±0.02	0.46±005
	6.Ay	0.64±0.06	0.44±0.04	0.53±0.05	0.39±0.09	0.44±0.03	0.84±0.09	0.96±0.19
	8.Ay	0.41±0.03	0.30±0.06	0.34±0.02	0.49±0.03	0.41±0.04	0.52±0.02	0.35±0.02
	10. Ay	0.47±0.04	0.40±0.04	0.41±0.04	0.32±0.01	0.53±0.02	0.50±0.01	0.53±0.04
	12. Ay	0.45±0.04	0.44±0.04	0.52±0.01	0.42±0.04	0.48±0.02	0.36±0.04	0.44±0.06
30	0. Ay	1.88±0.02	1.25±0.02	1.22±0.01	1.28±0.01	1.30±0.04	1.22±0.02	1.19±0.02
	2. Ay	0.30±0.00	0.37±0.01	0.73±0.01	0.45±0.01	0.41±0.01	0.26±0.01	0.51±0.01
	4.Ay	0.27±0.08	0.25±0.03	0.72±0.06	0.17±0.06	0.49±0.06	0.45±0.05	0.39±0.09
	6.Ay	0.35±0.06	0.70±0.04	0.22±0.09	0.36±0.06	0.70±0.03	0.41±0.04	0.38±0.05
	8.Ay	0.51±0.03	0.39±0.05	0.71±0.04	0.37±0.04	0.65±0.04	0.49±0.01	0.43±0.03
	10. Ay	0.58±0.02	0.62±0.01	0.45±0.02	0.54±0.05	0.61±0.01	0.59±0.04	0.54±0.01
	12. Ay	0.40±0.09	0.36±0.04	0.41±0.04	0.37±0.06	0.43±0.04	0.43±0.05	0.52±0.02
37	0. Ay	1.88±0.02	1.25±0.02	1.22±0.01	1.28±0.01	1.30±0.04	1.22±0.02	1.19±0.02
	2. Ay	0.39±0.01	0.64±0.01	0.70±0.01	0.32±0.00	0.72±0.02	0.70±0.00	0.38±0.01
	4.Ay	0.40±0.03	0.31±0.06	0.22±0.05	0.25±0.06	0.40±0.04	0.60±0.03	0.38±0.09
	6.Ay	0.39±0.04	0.45±0.06	0.33±0.06	0.45±0.02	0.96±0.21	0.75±0.03	0.42±0.04
	8.Ay	0.52±0.04	0.56±0.04	0.37±0.03	0.35±0.00	0.40±0.06	0.49±0.02	0.45±0.02
	10. Ay	0.68±0.05	0.71±0.03	0.58±0.02	0.39±0.05	0.75±0.11	0.53±0.04	0.47±0.04
	12. Ay	0.58±0.06	0.31±0.02	0.36±0.03	0.36±0.04	0.51±0.06	0.49±0.02	0.45±0.04

Tüm değerler “ortalama±standart sapma” yı ifade etmektedir.

Milas'tan elde edilen örnekte ham protein değeri ilk olarak % 1.28 bulunmuştur. 25º C' de 12 ay depolama sonunda protein değerinin % 0.42, 30ºC' de % 0.37, 37º C' de ise % 0.36 olduğu gözlenmiştir.

Marmaris yöresinden elde edilen çam balı örneğinde ham protein değeri ilk yapılan kontrol analizlerinde % 1.30 olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodu sona erdiğinde bu değerin 25ºC' de % 0.48, 30ºC' de % 0.43, 37ºC' de ise % 0.51 olduğu belirlenmiştir.

Fethiye'den elde edilen örnekte depolama başlangıcında % 1.22 olarak tespit edilen ham protein değerinin 12 aylık depolama neticesinde 25ºC' de % 0.36, 30ºC' de % 0.43, 37º C' de ise % 0.49 olduğu tespit edilmiştir.

Ortaca bölgesinden elde edilen çam balı örneğinde ham protein değeri depolama başında % 1.19 olarak belirlenmiştir. Depolama tamamlandığında bu değerin 25ºC' de % 0.44, 30ºC' de, % 0.52, 37ºC' de % 0.45 olduğu görülmüştür.

Çam balı örneklerinin ham protein değerlerindeki bu değişimler depolama esnasında meydana gelen Maillard reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Maillard reaksiyonunun en önemli negatif sonuçlarından bir tanesi, reaksiyona katılan proteinlerin besin değerindeki kayıp dolayısıyla gıdadaki kalite kaybıdır. Özellikle gıdalarda az miktarda bulunan esensiyel aminoasitlerin kaybı çok önem arz etmektedir (Daniel ve ark. 1985).

Bal protein kaynağı bir besin maddesi olarak tanımlanamasa da baldaki aminoasitler balın orijini açısından önemlidir. Balda miktarı en yüksek olan aminoasit prolin, kollagen ve elastinin yapısında bulunan hidroksiprolinin ön maddesidir (Kalaycıoğlu ve ark.,2006). Balın uygun olmayan koşullarda uzun süre muhafazası ile aminoasit miktarlarında önemli düşüşler görülür. Sanz ve ark. (2003), yaptıkları çalışmada, başlangıçta 100 g balda 94.39 mg olan prolin miktarının, 25°C' de 12 ay muhafaza ile 87.09 mg'a, 35°C'de 12 ay muhafaza ile 61.64 mg'a düştüğünü bildirmiştir.

Şahinler ve ark., (2001), Hatay yöresi ballarında protein içeriğini % 0,33-% 1,19 arasında tespit etmiştir. Haroun (2006) tarafından yapılan araştırma ise çam balında protein içeriğinin, 717.00µg/g- 1122.00µg/g arasında değiştiğini göstermektedir. Azeredo ve ark. (2003), tarafından bazı Brezilya balları üzerinde yapılan bir araştırmada da, protein içeriği 19,9-223,6 mg/100 g arasında bulunmuştur.

4.1.1.8. Toplam şeker içeriği sonuçları

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam balı örneklerinde glukoz, fruktoz ve toplam şeker miktarlarına ait değerler sırasıyla Çizelge 4.19, 4.20 ve 4.21' de verilmiştir. EK-1' de farklı yörelerden elde edilen çam balı örneklerinin depolama başlangıcı ve depolama bitişine ait HPLC şeker profili kromatogramları yer almaktadır.

Çizelge 4.19. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin glukoz miktarlarına ait sonuçlar

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	Glukoz (%)						
		Datça	Merkez	Yatağan	Milas	Marmaris	Fethiye	Ortaca
25	0. Ay	23.939	26.394	34.669	31.442	31.908	32.609	28.878
	2. Ay	21.403	25.675	24.823	23.556	24.076	23.400	20.359
	4.Ay	21.621	24.188	28.384	21.726	24.145	25.017	20.248
	6.Ay	20.906	23.537	26.711	23.684	21.909	26.012	19.426
	8.Ay	20.563	25.419	25.104	26.788	24.271	25.783	19.704
	10. Ay	20.980	27.091	24.261	25.461	22.727	24.650	21.440
	12. Ay	18.772	25.163	24.006	23.329	21.304	23.155	19.618
30	0. Ay	23.939	26.394	34.669	31.442	31.908	32.609	28.878
	2. Ay	20.528	25.569	25.880	24.837	23.014	25.579	18.042
	4.Ay	20.659	23.865	23.547	21.879	22.747	23.159	18.850
	6.Ay	22.261	24.749	23.970	24.294	26.322	23.695	20.657
	8.Ay	20.887	24.441	27.476	23.870	24.373	24.397	20.245
	10. Ay	20.887	24.441	27.476	23.870	24.373	24.397	20.245
	12. Ay	18.985	24.069	22.316	21.558	21.252	23.734	15.819
37	0. Ay	23.939	26.394	34.669	31.442	31.908	32.609	28.878
	2. Ay	19.529	23.876	25.447	26.757	22.902	25.324	18.859
	4.Ay	19.908	24.291	24.804	23.496	19.878	23.322	17.900
	6.Ay	19.344	22.053	23.176	21.875	21.610	23.343	22.242
	8.Ay	19.222	23.045	25.542	24.133	20.720	23.292	20.085
	10. Ay	18.785	23.369	25.452	23.080	22.178	24.319	20.971
	12. Ay	17.707	21.716	19.539	20.646	19.459	22.217	17.866

Çizelge incelendiğinde tüm örnek çeşitlerine ait glukoz oranlarının düştüğü görülmektedir. Genel olarak 25 ve 30°C' lerde yapılan depolamalardaki glukoz miktarındaki düşüşler birbirine yakın bulunmuştur. Ancak 37°C' de depolanan çam balı örneklerinin glukoz miktarındaki azalmanın daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Crane, 1975'de salgı ballarının bileşimleri konulu araştırmasında glukoz miktarlarını %19.23-31.86 arasında ortalama %26.08, Bogdanov ve Haldiman (2006) çam (salgı) ballarının glukoz miktarını % 19-32 arasında ortalama %26.1, Sunay ve Boyacıoğlu (2008) çam (salgı) ballarının özelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada glukoz miktarını %22.00-34.10 arasında ortalama % 27.50 tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.20. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin fruktoz miktarlarına ait sonuçlar

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	Fruktoz (%)						
		Datça	Merkez	Yatağan	Milas	Marmaris	Fethiye	Ortaca
25	0. Ay	33.686	34.656	29.067	25.696	24.220	25.607	20.482
	2. Ay	30.856	32.998	32.697	31.522	31.761	33.703	28.458
	4.Ay	30.644	28.388	35.091	26.706	31.252	31.000	28.566
	6.Ay	30.579	32.577	34.269	31.382	29.386	33.861	28.506
	8.Ay	27.427	32.043	32.238	33.181	30.202	32.679	28.159
	10. Ay	28.937	31.754	30.734	30.626	28.565	29.590	28.860
	12. Ay	26.915	30.264	32.293	28.082	27.973	29.694	26.934
30	0. Ay	33.686	34.656	29.067	25.696	24.220	25.607	20.482
	2. Ay	29.494	32.789	34.115	30.238	30.903	31.440	28.220
	4.Ay	29.694	30.999	28.348	27.823	30.066	29.488	27.793
	6.Ay	31.258	32.172	30.192	30.824	33.911	31.785	30.534
	8.Ay	29.224	32.994	29.446	31.856	29.506	31.629	27.695
	10. Ay	28.852	30.661	31.632	29.748	29.958	30.284	26.954
	12. Ay	26.760	30.199	28.865	27.822	27.440	29.549	23.889
37	0. Ay	33.686	34.656	29.067	25.696	24.220	25.607	20.482
	2. Ay	29.017	30.567	33.703	35.939	30.920	33.122	27.170
	4.Ay	29.227	30.228	31.303	28.297	23.878	30.858	26.200
	6.Ay	29.411	30.105	30.913	28.476	29.321	31.113	31.055
	8.Ay	27.968	30.527	31.968	31.101	26.666	30.329	27.391
	10. Ay	27.265	30.205	31.056	28.736	28.934	29.712	26.913
	12. Ay	25.798	29.334	25.447	28.134	25.702	27.821	24.538

Depolanan çam balı örneklerinin depolama süresi boyunca fruktoz miktarlarındaki değişim incelendiğinde Datça ve Merkez'den elde edilen örneklerin fruktoz miktarlarının her üç depolama sıcaklığında da azaldığı tespit edilmiştir. Yatağan yöresinden temin edilen örnekte ise fruktoz miktarının 25°C' de yükseldiği 30 ve 37°C' de yapılan depolamalarda azaldığı görülmüştür.

Milas, Marmaris, Fethiye, Ortaca yörelerinden temin edilen örneklerde ise fruktoz miktarında her üç depolama sıcaklığında da az da olsa artış olduğu saptanmıştır.

Bilgen Çınar (2010), yapmış olduğu çalışmada çam balı örneklerinde fruktoz miktarını % 25.97 ile % 36.38, glukoz miktarını % 18.97 ile % 35.10, fruktoz+glukoz miktarını ise % 44.94- 71.02 arasında tespit etmiştir.

Ölmez (2009), Türkiye'de üretilen farklı çiçek ve salgı ballarının besinsel ve kalitatif özelliklerini araştırdığı çalışmasında glukoz ve fruktoz toplamına bakıldığında salgı ballarının, çiçek ballarına göre daha düşük oranda glukoz+fruktoz toplamına sahip olduğunu bildirmiştir.

Crane, 1975'te salgı ballarının bileşimleri konulu araştırmasında fruktoz miktarlarını %23.91 - 38.12 arasında ortalama %31.80, Bogdanov (2008), çam

ballarının fruktoz miktarını % 28- 40 arasında ortalama % 31.8, Sunay ve ark. (2008) yine çam ballarının özelliklerine ilişkin yaptıkları çalışmada fruktoz miktarını %27.00 - 37.80 arasında ortalama %33.00 tespit etmişlerdir.

Manikis ve Thrasıvoulou (2001), Yunanistan çam ballarının glukoz miktarını % 25.2- 29.3, glukoz/su oranını 1.4-1.8 aralığında ve fruktoz/glukoz oranını ise ortalama 1.25 bulmuştur. Ivanov (2008), Bulgaristan salgı ballarının nektar balından faklı olarak sakkaroz içeriğinin daha yüksek; fruktoz, glukoz ve toplam şeker içeriğinin ise daha düşük olduğunu bildirmiştir.

Çizelge 4.21. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin toplam şeker miktarlarına ait sonuçlar

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	Toplam Şeker (%)						
		Datça	Merkez	Yatağan	Milas	Marmaris	Fethiye	Ortaca
25	0. Ay	57.624	62.135	64.798	61.565	56.859	58.216	49.777
	2. Ay	53.132	60.327	58.759	57.054	58.153	59.669	53.122
	4.Ay	53.709	52.575	64.950	48.432	58.049	57.576	52.444
	6.Ay	53.076	60.295	52.197	58.653	55.194	60.588	52.104
	8.Ay	50.351	57.950	61.713	62.958	57.287	60.577	52.064
	10. Ay	55.860	59.624	57.128	56.801	55.481	55.818	52.672
	12. Ay	48.309	56.393	58.254	53.456	50.173	55.253	52.544
30	0. Ay	57.624	62.135	64.798	61.565	56.859	58.216	49.777
	2. Ay	50.022	58.537	64.131	56.883	55.941	57.692	49.870
	4.Ay	51.921	54.864	52.804	51.225	54.098	52.648	48.310
	6.Ay	56.929	59.703	56.839	55.706	61.933	58.542	52.800
	8.Ay	52.478	59.742	54.090	59.964	53.604	56.856	48.138
	10. Ay	53.438	58.146	60.382	56.085	56.568	55.689	51.222
	12. Ay	49.618	57.240	52.345	50.365	49.472	53.974	44.556
37	0. Ay	57.624	62.135	64.798	61.565	56.859	58.216	49.777
	2. Ay	52.037	54.927	59.669	65.103	54.459	59.296	51.216
	4.Ay	50.717	56.401	57.770	52.079	45.798	56.770	45.780
	6.Ay	56.674	54.922	56.674	52.053	52.610	58.318	54.811
	8.Ay	51.494	56.638	60.226	57.847	49.800	56.933	53.329
	10. Ay	50.121	56.993	60.763	55.076	53.531	55.358	50.408
	12. Ay	47.833	52.332	45.768	50.894	46.553	51.929	46.362

Çam ballarının depolama boyunca genel olarak toplam şeker miktarlarında azalma olduğu belirlenmiştir. Toplam şeker miktarındaki bu düşmenin 37°C' de depolanan çam balı örneklerinde daha fazla olduğu tespit edilmiştir. 25 ve 30°C' de yapılan depolamalardaki azalmanın ise genel olarak tüm bal çeşitlerinde birbirine yakın olduğu gözlenmiştir.

Sanz ve ark.(2005), İspanya'daki nektar, salgı ve karışık ballarda fruktoz miktarını %29.2-% 45.2, glukoz miktarını %22.3 - % 38.0, fruktoz ve glukoz toplamını %51.5-% 80.0 aralığında bulmuştur.

İspanya'nın Madrid yöresinden 2001 yılında toplanan 49 adet salgı ve nektar balının %23.2-39.9 fruktoz, %19.3-31.2 glukoz, %42.5-71.1 fruktoz+glukoz içerdiği saptanmıştır (Soria ve ark., 2004).

4.1.2. Farklı sıcaklıklarda depolamanın fiziksel özellikler üzerine etkisi

4.1.2.1. Su miktarı sonuçları

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam balı örneklerinde su miktarı (%) sonuçlarına ait varyans analizi Çizelge 4. 22' de, Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları Çizelge 4.23' te, sonuçlara ait ortalama değerler de Çizelge 4.24' te verilmiştir.

Çizelge 4.22. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının su miktarı değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

Su Miktarı			
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	54.3485	1554.33**
Sıcaklık (B)	2	2.3699	67.78**
Süre (C)	6	2.3234	66.45**
AxB	12	0.4449	12.72**
AxC	36	0.2715	7.76**
BxC	12	0.4612	13.19**
AxBxC	72	0.4258	12.18**
Hata	147	5.1400	

*p<0.05 düzeyinde önemli
**p<0.01 düzeyinde önemli

Varyans analizi sonucunda üç farklı depolama sıcaklığında depolanan çam ballarının su miktarı değerleri üzerine; lokasyon, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin etkisi $p<0.01$ düzeyinde önemli bulunmuştur.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre en yüksek su miktarı ortalaması Fethiye yöresinden, en düşük su miktarı ortalaması ise Datça yöresinden elde edilen çam balına ait bulunmuştur. Depolama sıcaklığı bakımından yapılan

karşılaştırmada en yüksek su miktarı 37ºC' de depolanan ballarda tespit edilmiştir. Su miktarı değeri ortalama olarak en düşük depolama başlangıcında yapılan kontrol analizlerinde tespit edilmişken, en yüksek ortalama değer 6. aydaki ballarda saptanmıştır.

Çizelge 4.23. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin su miktarı ve suda çözünür kuru madde değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	n	**Su Miktarı (%)**	**SÇKM (%)**
Lokasyon			
Datça	42	15.98d	82.25a
Merkez	42	16.50c	81.78c
Yatağan	42	18.37a	80.15e
Milas	42	18.41a	80.05f
Marmaris	42	17.68b	80.68d
Fethiye	42	18.42a	79.96g
Ortaca	42	16.03d	82.08b
LSD		**0.1514**	**0.08050**
Sıcaklık (°C)			
25	98	17.26ab	81.02ab
30	98	17.24b	81.07a
37	98	17.52a	80.89b
LSD		**0.2653**	**0.1411**
Süre (Ay)			
0. Ay	42	17.08c	81.18a
2. Ay	42	17.31b	81.02b
4.Ay	42	17.32b	81.17a
6.Ay	42	17.84a	80.68c
8.Ay	42	17.26b	80.98b
10. Ay	42	17.32b	80.97b
12. Ay	42	17.26b	80.96b
LSD		**0.1514**	**0.08050**

Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklı değildir ($p<0.01$)
*SÇKM: Suda Çözünür Kuru Madde Miktarı

Yapılan çalışmada, tüm yörelerden elde edilen çam balı örneklerinin su miktarlarında üç farklı depolama sıcaklığında da önemli bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir.

Uçkun (2011), narenciye ve geven ballarında yaptığı çalışmada su oranlarını narenciye balında % 15.6 ve geven balında % 13.1 olarak saptamıştır.

Kaakeh ve Gadelhak (2005), Arap körfezi bölgesinden elde edilen bal örneklerinde su oranını % 11.1 ile 19.8 arasında belirlerken; Feas ve ark. (2010) 45 farklı Portekiz balında su oranının % 16.8 ile 18.6 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Yunanistan'daki çam ve portakal çiçeği ballarının bileşimi ve reolojik özellikleri üzerinde yapılan bir çalışmada ise 33 bal örneğinin sıcaklık ve su içeriği değerlerinin viskoziteyle ters orantılı olduğu açıklanmıştır. Elde ettikleri refraktif indeks değeri 1.4892-1.5043 olup su içerikleri %13-18.9 civarında bulunmuştur (Lazaridou ve ark. 2004).

Çizelge 4.24. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin su miktarı sonuçlarına ait ortalama değerler (%)

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	Su Miktarı (%)						
		Datça	**Merkez**	**Yatağan**	**Milas**	**Marmaris**	**Fethiye**	**Ortaca**
25	0. Ay	15.8±0.0	16.2±0.0	18.2±0.0	18.2±0.0	17.4±0.0	17.8±0.0	15.9±0.1
	2. Ay	15.8±0.0	16.2±0.0	18.2±0.0	17.8±0.0	17.8±0.0.	18.2±0.0	16.2±0.0
	4. Ay	16.2±0.0	16.6±0.0	18.2±0.0	18.6±0.0	17.8±0.0	18.6±0.0	16.6±0.0
	6. Ay	16.4±0.3	16.2±0.0	18.4±0.3	18.6±0.0	18.2±0.0	18.8±0.3	16.4±0.3
	8. Ay	15.8±0.0	16.4±0.3	18.4±0.3	18.2±0.0	17.8±1.1	18.0±0.3	15.8±0.0
	10. Ay	15.8±0.0	16.6±0.0	17.8±0.0	18.2±0.0	17.0±0.0	18.6±0.0	15.8±0.0
	12. Ay	15.6±0.3	16.0±0.3	18.0±0.3	18.0±0.3	17.6±0.3	18.8±0.3	16.2±0.0
30	0. Ay	15.8±0.0	16.2±0.0	18.2±0.0	18.2±0.0	17.4±0.0	17.8±0.0	15.9±0.1
	2. Ay	15.8±0.0	16.6±0.0	18.2±0.0	19.0±0.0	17.8±0.0	18.2±0.0	16.2±0.0
	4. Ay	14.9±0.4	16.2±0.0	17.8±0.0	18.6±0.0	17.6±0.3	18.6±0.0	15.8±0.0
	6. Ay	16.6±0.0	17.6±0.3	17.8±0.0	18.0±0.3	18.0±0.3	19.4±0.0	16.4±0.3
	8. Ay	15.8±0.0	16.2±0.0	18.2±0.0	17.0±0.0	17.8±0.0	18.6±0.0	16.2±0.0
	10. Ay	16.0±0.3	17.0±0.0	18.0±0.3	18.6±0.0	17.2±0.3	18.2±0.6	16.0±0.3
	12. Ay	16.0±0.3	16.4±0.3	18.2±0.0	18.6±0.0	17.6±0.3	18.4±0.3	13.8±0.0
37	0. Ay	15.8±0.0	16.2±0.0	18.2±0.0	18.2±0.0	17.4±0.0	17.8±0.0	15.9±0.1
	2. Ay	16.2±0.0	16.6±0.0	18.2±0.0	18.6±0.0	17.4±0.0	18.2±0.0	16.2±0.0
	4. Ay	16.0±0.3	16.6±0.0	18.2±0.0	19.2±0.3	17.4±0.0	18.2±0.0	15.8±0.0
	6. Ay	16.3±0.4	17.0±0.0	21.6±0.3	19.2±0.3	17.8±0.0	18.8±0.3	17.0±0.0
	8. Ay	16.2±0.0	16.6±0.0	18.6±0.0	18.6±0.0	17.6±0.3	18.6±0.0	16.0±0.3
	10. Ay	16.2±0.0	16.4±0.3	18.4±0.3	18.4±0.3	18.6±0.0	18.6±0.0	16.2±0.0
	12. Ay	16.4±0.3	16.6±0.0	18.8±0.3	18.6±0.0	18.0±0.3	18.6±0.0	16.2±0.0

Tüm değerler "ortalama±standart sapma" yı ifade etmektedir.

4.1.2.2. Suda çözünür kuru madde analizi sonuçları

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam balı örneklerinde suda çözünür kuru madde (% SÇKM) sonuçlarına ait varyans analizi Çizelge 4. 25' te, Duncan

Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.23' te, sonuçlara ait ortalama değerler de Çizelge 4.26' da verilmiştir.

Çizelge 4.25. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının SÇKM değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

SÇKM (%)			
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	43.1709	4376.63**
Sıcaklık (B)	2	0.8091	82.03**
Süre (C)	6	1.1650	118.11**
AxB	12	0.1423	14.43**
AxC	36	0.2187	22.17**
BxC	12	0.1978	20.06**
AxBxC	72	0.1788	18.13**
Hata	147	0.0099	

*p<0.01 düzeyinde önemli

Varyans analizi sonucunda üç farklı depolama sıcaklığında depolanan çam ballarının briks değerleri üzerine; lokasyon, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin etkisi p<0.01 düzeyinde önemli bulunmuştur.

Çizelge 4. 23'te yer alan Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre en yüksek SÇKM değeri ortalaması Datça yöresinden elde edilen çam balına ait bulunmuştur. Depolama sıcaklığı bakımından yapılan karşılaştırmada en yüksek SÇKM değeri 30º C' de depolanan ballarda tespit edilmiştir. Depolama süresi bakımından yapılan karşılaştırmada ise en yüksek SÇKM değeri 0. aydaki ballarda yani depolama başlangıcında saptanmıştır.

Çizelge 4.26. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin Suda çözünür kuru madde (%) sonuçlarına ait ortalama değerler

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	Suda Çözünür Kuru Madde (%)						
		Datça	**Merkez**	**Yatağan**	**Milas**	**Marmaris**	**Fethiye**	**Ortaca**
25	0 Ay	82.5±0.0	82.3±0.4	80.2±0.0	80.2±0.1	81.0±0.0	80.0±0.0	82.1±0.0
	2 Ay	82.4±0.0	82.0±0.0	80.3±0.1	80.0±0.0	81.0±0.0	80.2±0.0	81.8±0.0
	4 Ay	82.8±0.0	82.0±0.0	80.1±0.1	80.1±0.1	80.5±0.1	80.2±0.0	82.0±0.0
	6 Ay	82.0±0.1	81.3±0.0	80.5±0.1	79.7±0.1	80.5±0.1	79.9±0.1	81.9±0.1
	8 Ay	82.2±0.0	81.8±0.1	80.3±0.1	79.8±0.0	80.7±0.1	79.9±0.1	82.0±0.0
	10 Ay	82.5±0.1	81.6±0.1	80.5±0.1	80.0±0.0	81.0±0.0	80.1±0.1	82.1±0.1
	12 Ay	82.2±0.0	81.8±0.0	79.7±0.1	79.9±0.1	80.7±0.1	79.8±0.0	82.0±0.0
30	0 Ay	82.5±0.0	82.3±0.4	80.2±0.0	80.2±0.1	81.0±0.0	80.0±0.1	82.1±0.0
	2 Ay	82.2±0.0	81.8±0.0	80.2±0.0	79.8±0.0	80.8±0.0	80.1±0.0	81.9±0.1
	4 Ay	82.8±0.0	82.0±0.0	80.2±0.0	80.0±0.0	80.8±0.0	80.2±0.0	82.3±0.1
	6 Ay	82.0±0.0	81.1±0.1	80.2±0.0	80.6±0.0	80.3±0.1	79.6±0.0	81.6±0.0
	8 Ay	82.2±0.0	81.7±0.1	80.0±0.0	81.4±0.0	80.6±0.0	80.0±0.1	82.1±0.1
	10 Ay	82.2±0.0	81.9±0.1	80.1±0.1	80.0±0.0	80.9±0.1	79.9±0.1	82.0±0.0
	12 Ay	82.0±0.0	81.7±0.1	80.1±0.1	79.7±0.1	80.6±0.0	79.9±0.0	84.3±0.1
37	0 Ay	82.5±0.0	82.3±0.4	80.2±0.0	80.2±0.1	81.0±0.0	80.0±0.0	82.1±0.0
	2 Ay	82.2±0.0	81.6±0.0	80.1±0.1	80±0.0	80.8±0.0	80.0±0.0	82.0±0.0
	4 Ay	82.4±0.0	82.0±0.0	80.6±0.0	80.2±0.0	81.1±0.1	79.9±0.1	82.2±0.0
	6 Ay	81.2±0.1	79.6±0.0	79.8±0.0	80.1±0.0	79.5±0.1	81.3±0.1	81.3±0.1
	8 Ay	81.8±0.0	80.1±0.0	79.6±0.1	80.5±0.0	79.8±0.1	81.9±0.0	81.9±0.1
	10 Ay	82.1±0.1	81.7±0.1	80.0±0.0	79.9±0.1	79.9±0.1	80.0±0.0	82.0±0.0
	12 Ay	81.9±0.1	81.6±0.0	79.9±0.1	80.0±0.0	80.3±0.1	80.0±0.0	81.9±0.1

Tüm değerler "ortalama±standart sapma" yı ifade etmektedir.

Suda çözünür kuru madde (%) ortalamaları incelendiğinde tüm yörelere ait çam ballarında bir yıllık depolama boyunca her üç sıcaklıkta da kayda değer bir değişme tespit edilmemiştir.

Dindar Çapar (2010), Muğla yöresi çam ballarının kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinin depolamaya bağlı değişimini incelediği çalışmasında çam ballarını oda sıcaklığında iki yıl muhafaza etmiş ve suda çözünür kuru madde miktarını depolama başlangıcında ortalama % 82.20 depolama tamamlandığında ise ortalama % 84.73 olarak tespit etmiştir.

Aslanova (2005) ise 10º, 20º ve 37ºC olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 6 ay boyunca depolanan 4 çeşit reçelde (çilek, kayısı, vişne ve gül) enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu sonucu depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak briks değerlerinde önemli bir değişim gözlenmediğini belirtmektedir.

4.1.2.3. Viskozite analizi sonuçları

Viskozite akışkanlığa karşı gösterilen direnç olarak tanımlanır. Balın en önemli fiziksel ve duyusal özelliklerinden biri olan viskozite aynı zamanda balın kalitesi ve işlenmesi sırasında kullanılacak ekipmanların dizaynı konusunda yararlanılan kritik bir parametredir. Viskozite sıcaklık ve nem içeriğinden etkilendiği kadar baldaki kristal ve kolloidlerden de etkilenir (Yanniotis ve ark ., 2006).

Viskozitesi yüksek ballarda akışkanlık az, düşük ballarda ise akışkanlık fazladır. Viskozitesi yüksek ballar süzme esnasında petek gözünden güçlükle çıkar, böyle ballarda boşaltma ve bal kaplarının temizlenmesi de güçtür.

25, 30 ve 37°C' de bir yıl süreyle depolanan çam balı örneklerinde viskozite değerlerine ait varyans analizi Çizelge 4. 27'de, Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.28'de, değerlere ait ortalama sonuçlar ise Çizelge 4.29'da verilmiştir.

Çizelge 4.27. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının viskozite değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

	Viskozite		
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	16820.0	300648.90**
Sıcaklık (B)	2	394.2	7046.03**
Süre (C)	6	1976.9	35335.92**
AxB	12	158.0	2824.62**
AxC	36	390.9	6987.96**
BxC	12	309.2	5526.76**
AxBxC	72	97.7	1746.58**
Hata	588	0.1	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Varyans analizi sonucunda 25, 30 ve 37°C' de bir yıl boyunca depolanan çam ballarının viskoziteleri üzerine, lokasyon, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin $p<0.01$ düzeyinde önemli olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4. 28. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin viskozite değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	n	**Viskozite (Pa.s)**
Lokasyon		
Datça	105	43.04a
Merkez	105	31.30c
Yatağan	105	14.64e
Milas	105	13.98f
Marmaris	105	18.71d
Fethiye	105	11.80g
Ortaca	105	37.48b
LSD		**0.1618**
Sıcaklık (°C)		
25	245	25.0b
30	245	25.30a
37	245	22.97c
LSD		**0.2836**
Süre (Ay)		
0. Ay	105	28.23b
2. Ay	105	26.31c
4.Ay	105	16.34f
6.Ay	105	22.54e
8.Ay	105	29.50a
10. Ay	105	24.01d
12. Ay	105	24.02d
LSD		**0.1618**

Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklı değildir ($p<0.01$)

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre en yüksek viskozite ortalaması Datça yöresinden, en düşük viskozite ortalaması ise Fethiye yöresinden elde edilen çam balı örneğinde tespit edilmiştir. Depolama sıcaklığı bakımından yapılan karşılaştırmada viskozite ortalamaları yüksekten düşüğe göre sırasıyla 30°C' de, 25 °C' de ve 37°C' de belirlenmiştir. Depolama süresi kıyaslandığında ise en yüksek viskozite ortalaması 8. ayda, en düşük viskozite ortalaması da 4. ayda saptanmıştır.

Çizelge 4.29. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin viskozite miktarlarına ait ortalama değerler

		Viskozite (Pa.s)						
Sıcaklık (°C)	**Depolama Süresi**	**Datça**	**Merkez**	**Yatağan**	**Milas**	**Marmaris**	**Fethiye**	**Ortaca**
25	0. Ay	59.00±0.11	28.88±0.05	15.17±0.05	13.87±0.05	19.48±0.05	13.83±0.04	47.45±0.04
	2. Ay	59.02±0.13	29.18±0.08	15.80±0.00	13.74±0.05	21.72±0.08	11.04±0.05	39.94±0.11
	4.Ay	25.88±0.08	17.60±0.00	12.50±0.07	9.76±0.05	13.18±0.04	8.85±0.00	16.96±0.05
	6.Ay	30.72±0.08	45.58±0.19	11.10±0.00	12.6±0.00	14.76±0.05	9.38±0.00	30.78±0.04
	8.Ay	39.70±0.10	39.44±0.05	17.90±0.00	17.12±0.04	24.52±0.04	18.70±0.00	49.76±0.11
	10. Ay	33.00±0.16	47.86±0.05	21.38±0.04	14.50±0.00	23.10±0.00	11.82±0.04	41.44±0.05
	12. Ay	44.46±0.11	36.02±0.04	10.44±0.11	7.60±0.11	21.96±0.11	12.82±0.04	43.28±0.29
30	0. Ay	59.00±0.11	28.88±0.05	15.17±0.05	13.87±0.05	19.48±0.05	13.83±0.04	47.45±0.04
	2. Ay	57.14±0.18	27.12±0.04	16.94±0.05	15.76±0.05	17.78±0.04	12.76±0.05	45.35±0.19
	4.Ay	48.40±0.35	26.60±0.00	12.06±0.05	9.99±0.00	9.41±0.00	10.30±0.00	18.20±0.14
	6.Ay	38.36±0.05	36.56±0.05	15.50±0.00	20.30±0.00	19.66±0.05	12.24±0.05	30.38±0.04
	8.Ay	62.58±0.04	39.48±0.04	19.98±0.04	30.02±0.04	23.08±0.04	16.18±0.04	49.48±0.04
	10. Ay	36.16±0.05	22.20±0.00	15.22±0.04	14.94±0.05	19.56±0.05	13.50±0.00	40.86±0.09
	12. Ay	27.62±0.04	20.90±0.00	11.98±0.04	12.34±0.05	12.28±0.04	9.69±0.13	42.96±0.15
37	0. Ay	59.00±0.11	28.88±0.05	15.17±0.05	13.87±0.05	19.48±0.05	13.83±0.04	47.45±0.04
	2. Ay	45.04±0.18	30.06±0.05	11.48±0.04	10.36±0.05	19.96±0.05	10.64±0.05	41.50±0.16
	4.Ay	19.08±0.04	24.68±0.04	10.68±0.04	9.26±0.04	14.78±0.04	5.04±0.05	19.80±2.68
	6.Ay	30.80±0.00	35.38±0.04	12.28±0.04	11.90±0.00	17.24±0.05	9.90±0.00	27.78±0.31
	8.Ay	43.04±0.09	30.08±0.04	14.94±0.05	14.04±0.09	20.50±0.00	11.90±0.00	36.84±0.05
	10. Ay	35.04±0.11	26.40±0.00	15.60±0.00	17.04±0.05	17.20±0.00	10.88±0.08	26.40±0.00
	12. Ay	50.70±0.12	35.44±0.05	16.04±0.05	10.62±0.04	23.70±0.07	10.50±0.00	42.94±0.15

Tüm değerler "ortalama±standart sapma" yı ifade etmektedir.

Yapılan kontrollere göre Datça yöresinden temin edilen çam balı örneğinde depolama başlangıcında viskozite 59.00 Pa.s olarak ölçülmüştür. Depolama süresi tamamlandığında ise bu değerin 25° C' de 44.46 Pa.s, 30° C' de 27.62 Pa.s, 37° C' de ise 50.70 Pa.s olduğu gözlenmiştir.

Muğla Merkez'den elde edilen çam balı örneğinde başlangıçta 28.88 Pa.s olduğu belirlenen viskozite değeri bir yıllık depolama süresi bitiminde 25°C' de 36.02 Pa.s, 30°C' de 20.90 Pa.s, 37°C' de 35.44 Pa.s olarak ölçülmüştür.

Yatağan yöresinden elde edilen örnekte depolama başlangıcında viskozite değeri 15.17 Pa.s olarak tespit edilmiştir. 25°C' de 12 aylık depolama süresi dolduğunda viskozitenin 10.44 Pa.s; 30°C' de 11.98 Pa.s, 37° C' de 16.04 Pa.s olduğu belirlenmiştir.

Milas bölgesinden temin edilen çam balı örneğinde viskozite ilk kontrol analizlerinde 13.87 olarak ölçülmüştür. Depolama süresi tamamlandığında ise bu değerin 25°C' de 7.60 Pa.s, 30° C' de 12.34 Pa.s, 37°C' de 10.62 Pa.s'ye düştüğü saptanmıştır.

Marmaris'ten elde edilen numunede depolama başlangıcında 19.48 Pa.s olarak bulunan viskozite değeri bir yıllık depolama süresi sonunda 25°C' de 21.96 Pa.s, 30°C' de 12.28 Pa.s, 37°C' de ise 23.70 olarak tespit edilmiştir.

Fethiye yöresinden elde edilen çam balı örneğinde viskozite depolama başında 13.83 Pa.s olarak belirlenmiş olup depolama bitiminde bu değerin 25°C' de 12.82 Pa.s, 30°C' de 9.69 Pa.s, 37°C' de 10.50 Pa.s'ye düştüğü görülmüştür.

Ortaca' dan elde edilen örnekte viskozite depolama başlangıcında 47.45 Pa.s olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodu tamamlandığında bu değerin 25°C' de 43.28 Pa.s, 30°C' de 42.96 Pa.s, 37°C' de 42.94 Pa.s olduğu saptanmıştır.

Viskozite balın reolojik özellikleri ve duyusal kalitesi ile ısıtma, filtrasyon ve ambalajlama gibi teknolojik özelliklerini de etkileyen en önemli faktörlerdendir. (Yanniotis et al., 2006). Balın en önemli reolojik özelliği olan viskozite, reolojik özellikler içerisinde sıcaklığa en duyarlı parametredir (White, 1975).

Genellikle, sıcaklığın yükselmesiyle birlikte moleküller arası sürtünmenin, dolayısıyla hidrodinamik kuvvetlerin azalması sebebiyle balın viskozitesi azalmaktadır (Davis, 1995).

Sıcaklığın artması, başlangıçta viskozitede çok hızlı bir düşüşe sebep olurken, 30º C' nin üzerindeki sıcaklıklarda viskozite düşüşü yavaşlamakta ve 45-60ºC arasında viskozitede önemli bir değişim meydana gelmemektedir (Munroe, 1943). Benzer

şekilde bu çalışmada da viskozitede en fazla düşme 30º C' de depolanan çam ballarında görülürken, 37ºC' de muhafaza edilen bal örneklerinde önemli değişmeler saptanmamıştır.

Yapılan bir çalışmada, 10-40ºC arasındaki yedi farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen ölçümlerde, akasya balı için, 10º C' de 126,9 Pa.s olarak belirlenen viskozite değeri 20ºC' de 28,3 Pa.s, 40º C' de ise 2.3 Pa.s olarak ölçülmüştür. Aynı çalışmada ıhlamur balının 10º C' deki viskozite değeri 233.6 Pa.s, 20 ºC'de 43,8 Pa.s, 40ºC' de ise 3,4 Pa.s olarak ölçülmüştür (Juszczak ve ark., 2006). Çin'de üretilen çeşitli balların reolojik karakterinin belirlendiği bir başka çalışmada da, sıcaklığın viskozite üzerine etkisi incelenmiş, analize alınan bütün bal çeşitlerinde sıcaklığın artmasıyla viskozitenin azaldığı belirlenmiştir. Örneğin, 15ºC' de akasya balına ait viskozite değeri 0,48 Pa.s olarak ölçülürken, bu değer 30ºC' de 0,16 Pa.s' ye gerilemiştir (Junzheng ve Changying, 1998).

Dindar (2010), oda sıcaklığında iki yıl depoladığı onbeş farklı bal örneğinde viskozitenin ortalama 92.55 Pa.s' den 60.88 Pa.s' ye düştüğünü bildirmiştir.

4.1.2.4. Reflektans renk analizi sonuçları

4.1.2.4.1. L* değeri sonuçları

L* değeri ürünün parlaklığını ve aydınlığını ifade eden bir değer olup L* değeri 0'a yakın değerler koyu, 100'e yakın değerler ise açık-solgun olarak tanımlanır. Çizelge 4.30' da çam ballarının L* değerlerine ait varyans analizi, Çizelge 4.31'de Duncan çoklu karşılaştırma testi, Çizelge 4.32'de ise ortalama değerlere ait sonuçlar yer almaktadır.

Çizelge 4.30. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının L* değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

		L*	
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	1136.38	35376.06**
Sıcaklık (B)	2	1820.06	56659.50**
Süre (C)	6	2196.00	68362.70**
AxB	12	97.89	3047.27**
AxC	36	40.61	1264.19**
BxC	12	240.68	7462.64**
AxBxC	72	15.88	494.32**
Hata	147	0.03	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Varyans analizine göre L* değerlerine loasyon, depolama süresi ve depolama sıcaklığının etkisi p<0.01 düzeyinde önemli çıkmıştır.

Çizelge 4.31. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin L*, a*, b*, C*, *h* değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	n	L*	a*	b*	C*	h
Lokasyon						
Datça	42	59.86f	19.93d	78.09b	80.89c	75.39d
Merkez	42	71.18a	14.54g	77.52b	79.17d	79.58a
Yatağan	42	61.41e	18.05e	73.86c	76.44e	75.88c
Milas	42	67.80b	15.22f	74.28c	76.34e	78.59b
Marmaris	42	63.20d	21.86c	81.38a	84.76a	74.56e
Fethiye	42	63.45c	22.62b	81.80a	85.53a	73.99f
Ortaca	42	55.26g	23.88a	78.18b	82.28b	72.44g
LSD		**0.1401**	**0.3707**	**0.829**	**0.8369**	**0.1809**
Sıcaklık (°C)						
25	98	66.53a	13.58c	73.42c	74.75c	79.08a
30	98	64.67b	17.38b	79.06b	81.09b	77.28b
37	98	58.31c	27.36a	81.13a	86.48a	70.96c
LSD		**0.2456**	**0.6497**	**1.453**	**1.467**	**0.3170**
Süre (Ay)						
0. Ay	42	74.64a	9.27g	66.45f	67.17e	77.49c
2. Ay	42	69.82b	12.39f	73.95e	75.03d	80.73a
4.Ay	42	64.16c	16.35e	77.64d	79.37c	78.39b
6.Ay	42	63.07d	20.44d	82.62a	85.44b	76.49d
8.Ay	42	59.66e	23.90c	83.18a	86.92a	74.22e
10. Ay	42	56.82f	25.93b	81.60b	86.29a	72.52f
12. Ay	42	53.99g	27.81a	79.67c	85.20b	70.58g
LSD		**0.1401**	**0.3707**	**0.829**	**0.8369**	**0.1809**

Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklı değildir ($p<0.01$)

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre en yüksek L* değeri Muğla merkezden elde edilen çam balı örneğinde tespit edilmişken depolama sıcaklığı bakımından incelendiğinde en yüksek L* değeri 25°C' de depolanan örneklerde belirlenmiştir.

Depolama süresi bakımından L* değeri ortalamaları karşılaştırıldığında ise değerlerin zamanla düştüğü ve depolama sonunda yani 12. ayda en düşük değere ulaştığı görülmüştür

L* değerinin 12 aylık depolama periyodu boyunca değişimi incelendiğinde (Çizelge 4.32), Datça yöresinden elde edilen çam balı örneğinde ilk yapılan kontrol analizlerinde L* değeri 68.43 olarak tespit edilmiştir. Bu değer 12 ay depolama işleminden sonra 25 °C' de 61.87, 30 °C' de 56.15, 37 °C' de 43.45 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.32. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin L* değerlerine ait ortalama sonuçlar

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	L*						
		Datça	Merkez	Yatağan	Milas	Marmaris	Fethiye	Ortaca
25	0. Ay	68.43±0.01	81.05±0.01	79.51±0.00	81.13±0.00	74.02±0.00	75.00±0.01	63.34±0.01
	2. Ay	66.87±0.03	78.06±0.06	71.42±0.07	74.35±0.11	72.09±0.09	72.98±0.04	62.29±0.16
	4. Ay	62.40±0.10	72.69±0.02	46.88±0.01	69.58±0.19	70.58±0.04	70.84±0.05	60.02±0.03
	6. Ay	61.64±0.18	75.06±0.02	65.57±0.13	67.19±0.04	67.49±0.00	68.54±0.04	60.04±0.01
	8. Ay	61.14±0.01	71.80±0.12	61.90±0.09	70.90±0.04	66.14±0.06	65.56±0.04	57.42±0.01
	10. Ay	61.65±0.12	70.03±0.01	57.64±0.17	68.28±0.19	63.86±0.71	64.82±0.18	58.57±0.01
	12. Ay	61.87±0.00	70.21±0.05	43.4±0.10	61.86±0.06	63.59±0.33	62.96±0.11	56.94±0.00
30	0. Ay	68.43±0.01	81.05±0.01	79.51±0.00	81.13±0.00	74.02±0.00	75.00±0.01	63.34±0.01
	2. Ay	65.34±0.13	78.04±0.06	73.01±0.05	62.59±0.05	69.55±0.13	71.18±0.01	61.27±0.29
	4. Ay	61.56±0.03	75.70±0.04	50.33±0.08	68.53±0.01	65.89±0.13	68.02±0.01	58.48±0.04
	6. Ay	62.07±0.02	70.34±0.09	65.93±0.33	67.88±0.03	64.93±0.09	64.46±0.01	57.65±0.00
	8. Ay	59.84±0.11	70.73±0.05	54.59±0.09	67.67±0.13	62.52±0.01	63.95±0.00	55.84±0.43
	10. Ay	57.62±0.04	69.35±0.01	47.55±0.04	63.97±0.18	59.70±0.06	61.66±0.01	54.12±0.07
	12. Ay	56.15±0.01	68.55±0.02	56.6±0.03	65.44±0.04	58.58±0.01	59.31±0.02	49.92±0.03
37	0. Ay	68.43±0.01	81.05±0.01	79.51±0.00	81.13±0.00	74.02±0.00	75.00±0.01	63.34±0.01
	2. Ay	62.46±1.39	76.47±0.13	74.10±0.04	75.37±0.00	69.04±0.01	69.41±0.03	60.24±0.01
	4. Ay	56.56±0.05	71.20±0.06	67.19±0.54	70.29±0.16	62.38±0.30	62.97±0.02	55.18±0.06
	6. Ay	54.95±0.03	65.82±0.03	61.56±0.02	64.57±0.01	55.17±0.02	55.22±0.02	48.69±0.06
	8. Ay	49.13±0.74	59.87±0.40	55.80±0.01	57.49±0.01	49.70±0.03	48.10±0.10	42.73±0.01
	10. Ay	47.08±0.05	55.96±0.05	51.65±0.00	54.25±0.01	44.67±0.30	42.87±0.11	37.93±0.03
	12. Ay	43.45±0.04	51.84±0.01	46.19±0.03	50.13±0.03	39.26±0.02	34.48±0.11	32.98±0.04

Tüm değerler “ortalama±standart sapma” yı ifade etmektedir.

Muğla Merkezden elde edilen örneklerde ise L* değeri ilk olarak 81.05 olarak belirlenmiştir. Depolama sonunda bu değerin 25°C' de 70.21, 30°C' de 68.65, 37°C' de 51.84'e düştüğü belirlenmiştir.

Yatağan yöresinden elde edilen çam balı örneklerinde L* değeri depolama başlangıcında 79.51 olarak tespit edilmiştir. Depolama tamamlandığında ise L* değeri 25°C' de 43.4, 30°C' de 56.6, 37°C 'de de 46.19 olarak belirlenmiştir.

Milas bölgesinden elde edilen çam balı örneklerinde L* değeri ilk yapılan kontrol analizlerinde 81.13 olarak ölçülmüştür. 25°C' de bir yıl depolama işleminden sonra ise bu değerin 61.86'ya, 30°C' de 65.44'e, 37°C' de ise 50.13'e düştüğü saptanmıştır.

Marmaris bölgesinden elde edilen çam balı örneklerinde L* değeri depolama başında 74.02 olarak belirlenmişken, bu değerin 25° C'de bir yıllık depolama sonunda 63.59'a, 30° C'de 58.58'e, 37° C'de ise 39.26'ya düştüğü tespit edilmiştir.

Fethiye'den elde edilen örneklerde ise depolama başlangıcında L* değeri 75.00 olarak bulunmuştur. Ancak depolama tamamlandığında L* değeri, 25° C'de 62.96, 30° C' de, 59.31, 37°C' de ise 32.98 olarak belirlenmiştir.

Ortaca yöresinden elde edilen çam balı örneğinde L* değeri ilk yapılan kontrol analizlerinde 63.34 olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodu sona erdiğinde ise bu değer, 25°C' de 63.34, 30°C' de 49.92, 37°C' de 32.98 olarak ölçülmüştür.

Yapılan çalışmada tüm çam balı çeşitlerinde depolama boyunca her üç sıcaklık derecesinde de L* değerinin düştüğü yani örnek renginin koyulaştığı tespit edilmiştir. Depolama sıcaklığı arttıkça da L* değerindeki azalma daha da fazlalaşmıştır. Bu durum depolama boyunca gerçekleşen Maillard reaksiyonu neticesinde oluşan koyu renkli bileşiklerden kaynaklanmaktadır.

Bal örneklerinin L değeri 50 den büyük ise açık renk, L değeri 50 den küçük ve eşit ise balın koyu renkte olduğunu göstermektedir (Saxena ve ark., 2010). Yapılan çalışmada depolama başlangıcında 50' nin üzerinde olan L* değerlerinin depolama sonuna doğru 50'nin altına düştüğü görülmüştür.

Konuyla ilgili yapılan en eski çalışmalarda Lynn ve ark. (1936) balda esmerleşmenin depolama sırasında meydana gelen Maillard reaksiyonu sonucu oluştuğunu bildirmiştir. Esmerleşmenin derecesi ise balın bileşimi ve depolamadaki sıcaklık derecesi ile ilgilidir (White, 1978).

Balın depolanması sırasında renk değişikliklerinin hasattaki ilk rengi ve bileşimindeki maddeler ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, depolama sırasında

rengin koyulaşmasının; Maillard reaksiyonundan, fruktozun karamelizasyonundan ve polifenollerin ortaya çıkan tepkimelerinden kaynaklandığı ve koyulaşmanın derecesinin depolama sıcaklığına ve zamanına bağlı olarak değiştiği belirtilmektedir (Gonzales ve ark., 1999).

Benzer şekilde Bulut (2007), balda depolama sırasında esmerleşme reaksiyonu kinetiğinin belirlenmesi amacıyla yaptığı çalışmada, depolama süresince bal örneklerinin L* değerinin düştüğünü yani rengin koyulaştığını, depolama sıcaklığı arttıkça da L* değerindeki azalmanın daha fazla olduğunu belirtmiştir.

Akbulut ve ark. (2009), Batı Anadolu bölgesinden elde edilen çam ballarının bazı kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerini araştırmışlar ve yapmış oldukları çalışmada, L* değerlerini 20.1 ile 24.59 arasında saptamışlardır.

Burdurlu ve Karadeniz (2003), 60, 70 ve 75 briksteki Golden Delicious ve Amasya çeşitlerine ait elma sularının 5, 20, 37, 50 ve 65ºC' de 4 ay depolanması boyunca L* değerinde meydana gelen değişimi araştırdıkları bir çalışmada 5 ve 20º C depolanan elma suyu konsantrelerinin L* değerinin değişmediğini, ancak 37, 50 ve 65º C' de depolananlarda belirgin bir azalma olduğunu tespit etmişleridir. Bu azalmanın sıcaklık artışına bağlı olarak daha fazla olduğu belirtilmiştir.

Çoklar (2013), iyon değiştirici ve adsorban uygulaması ile beyaz ve kırmızı üzüm sularından üretilen pekmezlerde Maillard reaksiyonunun kontrol altına alınması ve depolamadaki değişimin belirlenmesi amacıyla yapmış olduğu çalışmada pekmez örneklerini 50, 60, 75^{o}C' de depolamış ve beyaz üzüm sularından elde edilen pekmezlerde depolama boyunca her üç sıcaklıkta da L* değerinin düştüğünü tespit etmiştir. L* değerleri göz önünde bulundurulduğunda beyaz üzüm pekmezlerinin depolama ile renginde koyulaşma olduğunu belirtmiştir.

4.1.2.4.2. a* değeri sonuçları

a* değeri L* a* b* renksellik diyagramında kırmızılık ve maviliği ifade etmektedir. + ve – 80 aralığında değişir. + 80 kırmızıyı -80 ise maviyi gösterir. Çizelge 4.33'te farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının a* değerlerine ait Varyans Analizi, 4.31'de Duncan çoklu karşılaştırma testi, 4.34'te de ortalama değerlere ait sonuçlar yer almaktadır.

Çizelge 4.33. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının a* değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

	a*		
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	556.90	2595.54**
Sıcaklık (B)	2	4963.45	23133.01**
Süre (C)	6	2070.16	9648.36**
AxB	12	11.61	54.11**
AxC	36	4.56	21.23**
BxC	12	311.90	1453.66**
AxBxC	72	2.08	9.69**
Hata	147	0.21	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Varyans analizine göre a* değerlerinin üzerine lokasyon, depolama süresi ve depolama sıcaklığının etkisi p<0.01 düzeyinde önemli çıkmıştır.

Çizelge 4.31'de yer alan Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre, en yüksek a* değeri Fethiye yöresinden, elde edilen çam balı çeşitlerinde tespit edilmiştir. Depolama sıcaklığı bakımından yapılan karşılaştırmada, en yüksek a* değeri 37°C' de belirlenmiştir. Depolama süresi bakımından renk değerleri ortalamaları karşılaştırıldığında ise a* değerinin depolama boyunca yükseldiği ve en yüksek değere ise son ayda ulaştığı belirlenmiştir.

a* değerine ait ortalama sonuçlar incelendiğinde (Çizelge 4.34); Datça yöresinden elde edilen çam balı örneklerinde depolama başlangıcında yapılan analizlerde a* değeri 10.66 olarak tespit edilmişken bu değerin 12 aylık depolama sırasında giderek yükseldiği ve 12 aylık depolama sonunda 25°C' de 18.81'e, 30°C' de 24.82'ye, 37°C' de ise 38.53'e yükseldiği belirlenmiştir.

Muğla merkezden elde edilen örnekte a* değeri 25°C' de 4.06'dan 12.22'ye, 30°C' de 20.17'ye, 37°C' de 39.40'a yükselmiştir.

Yatağan bölgesinden elde edilen çam balı örneğinde a* değeri ilk yapılan kontrol analizlerinde 6.60 olarak bulunmuştur. a* değeri; 12 ay depolama sonunda 25°C' de 15.42, 30 ° C' de 22.72, 37°C' de 42.67 olarak ölçülmüştür.

Milas'tan elde edilen örnekte depolama başında a* değeri 4.01 olarak saptanmıştır. Bu değerin depolama tamamlandığında 25°C' de 12.56'ya, 30°C' de 19.80'e, 37°C' de 40. 27'ye yükseldiği görülmüştür.

Çizelge 4.34. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin a*değerlerine ait ortalama sonuçlar

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	a*						
		Datça	**Merkez**	**Yatağan**	**Milas**	**Marmaris**	**Fethiye**	**Ortaca**
25	0. Ay	10.66±0.01	4.06±0.00	6.60±0.01	4.01±0.00	11.82±0.00	11.96±0.00	15.77±0.01
	2. Ay	11.99±0.01	5.09±0.01	8.16±0.02	5.47±0.01	12.27±0.01	12.95±0.01	15.90±0.01
	4. Ay	13.12±0.00	7.00±0.03	12.00±0.01	6.94±0.01	14.59±0.01	15.05±0.00	17.09±0.01
	6. Ay	15.51±0.01	8.31±0.01	11.98±0.01	8.81±0.01	12.74±5.57	16.80±0.01	19.04±0.01
	8. Ay	17.13±0.01	10.91±0.01	14.32±0.01	11.32±0.01	18.16±0.01	18.73±0.02	20.39±0.03
	10. Ay	17.99±0.03	12.09±0.04	15.19±0.12	12.27±0.02	19.08±0.18	19.60±0.04	21.39±0.01
	12. Ay	18.81±0.00	12.22±0.01	15.42±0.00	12.56±0.04	20.10±0.16	20.00±0.01	22.10±0.01
30	0. Ay	10.66±0.01	4.06±0.00	6.60±0.01	4.01±0.00	11.82±0.00	11.96±0.00	15.77±0.01
	2. Ay	14.03±0.01	6.66±0.01	9.61±0.01	7.10±0.03	14.54±0.00	14.92±0.02	16.95±0.01
	4. Ay	16.69±0.01	7.81±0.00	12.75±0.02	9.23±0.01	17.50±0.01	17.94±0.01	20.12±0.01
	6. Ay	18.63±0.01	13.32±0.01	17.55±0.01	15.41±0.02	20.52±0.01	20.34±0.00	22.42±0.01
	8. Ay	20.81±0.04	14.80±0.04	18.13±0.01	16.60±002	23.69±0.01	23.87±0.00	25.06±0.05
	10. Ay	22.82±0.06	17.69±0.01	19.75±0.03	17.83±0.05	25.10±0.01	25.70±0.01	26.52±0.01
	12. Ay	24.82±0.01	20.17±0.01	22.72±0.01	19.80±0.01	28.10±0.06	28.65±0.01	30.08±0.01
37	0. Ay	10.66±0.01	4.06±0.00	6.60±0.01	4.01±0.00	11.82±0.00	11.96±0.00	15.77±0.01
	2. Ay	16.93±0.16	9.42±0.01	12.59±0.01	9.54±0.01	17.63±0.01	18.49±0.01	19.98±0.03
	4. Ay	21.99±0.02	16.62±0.01	21.56±0.05	17.15±0.02	24.96±0.11	26.72±0.03	26.48±0.02
	6. Ay	28.26±0.01	24.63±0.00	29.55±0.03	25.92±0.01	32.30±0.00	34.01±0.01	33.15±0.04
	8. Ay	32.63±0.39	31.27±0.24	35.59±0.01	33.76±0.00	38.08±0.01	39.42±0.09	37.17±0.00
	10. Ay	35.87±0.01	35.78±0.03	39.62±0.01	37.62±0.01	41.00±0.28	42.14±0.09	39.47±0.03
	12. Ay	38.53±0.00	39.40±0.01	42.67±0.01	40.27±0.01	43.15±0.01	43.74±0.15	40.70±0.04

Tüm değerler “ortalama±standart sapma” yı ifade etmektedir.

Marmaris yöresinden elde edilen örnekte ilk kontrol analizlerinde 11.82 olarak tespit edilen a* değeri bir yıllık depolama süresi tamamlandığında 25°C' de 20.10, 37°C' de 28.10, 37°C' de ise 43.15 olarak belirlenmiştir.

Fethiye'den elde edilen çam balında a* değeri depolama başlangıcında 11.96 bulunmuştur. 12 ay depolama sonunda 25° C' de 20.0, 30°C' de 28.65, 37°C' de 43.74'e yükseldiği tespit edilmiştir.

Ortaca bölgesinden elde edilen çam balı örneklerinde a* değeri ilk kontrol analizlerinde 15.77 olarak belirlenmiştir. Bu değer depolama süresi bittiğinde 25°C' de 22.10, 30°C' de 30.08, 37°C' de 40.70 olarak saptanmıştır.

Tüm çam balı örneklerinde a* değerinin depolama boyunca yükseldiği görülmüştür. Ayrıca depolama sıcaklığı yükseldikçe a* değerindeki artış daha da belirginleşmiştir. a* değerindeki yükselme örneklerin rengindeki kırmızılığın arttığını işaret eder. Bu da yine Maillard reaksiyonu sırasında oluşan koyu renkli pigmentlerden kaynaklanmaktadır.

Bulut (2007),'un yapmış olduğu çalışmada da depolama süresi arttıkça a* değerinin arttığı, sıcaklık yükseldikçe de a* değerindeki artışın yükseldiği tespit edilmiştir.

Lazaridou ve ark. (2014) Yunan çam ballarında yapmış oldukları araştırmada 6 adet çam balında L* değerinin 40.72-45.48, a* değerinin 12.13-18.35 ve b* değerinin de 40.09-41.60 arasında değiştiğini saptamışlardır.

4.1.2.4.3. b* değeri sonuçları

*b** değeri ürünlerin sarılık-mavilik değerlerini ifade eder ve +,-80 aralığında değişir. +80 sarıyı -80 ise maviyi ifade eder. Çizelge 4.35'te farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının b* değerlerine ait Varyans Analizi, 4.31'de Duncan çoklu karşılaştırma testi, 4.36'da ise değerlere ait ortalama sonuçlar yer almaktadır.

Varyans analizine göre b değerlerinin üzerine lokasyon, depolama süresi ve depolama sıcaklığının etkisi $p<0.01$ düzeyinde önemli çıkmıştır.

Çizelge 4.31' de verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi' ne göre en yüksek b* değeri Fethiye yöresinden; en düşük ise Yatağan yöresinden temin edilen çam ballarında tespit edilmiştir. Depolama sıcaklığı bakımından incelendiğinde en yüksek b* değeri 37°C' de, en düşük 25°C' de belirlenmiştir. Depolama başlangıcında b* değeri en düşük ortalamada bulunmuşken, en yüksek 8. ay sonunda tespit edilmiştir

Çizelge 4.35. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının b* değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

	b*		
V.K	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	398.92	380.68**
Sıcaklık (B)	2	1561.81	1490.42**
Süre (C)	6	1496.40	1428.00**
AxB	12	394.96	376.90**
AxC	36	135.04	128.87**
BxC	12	458.95	437.97**
AxBxC	72	30.24	28.85**
Hata	147	1.05	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Yörelere göre b* değeri ortalamalarının depolamaya bağlı değişimi ise şöyle gözlenmiştir (Çizelge 4.36):

Datça yöresinden elde edilen çam balında depolama başlangıcında yapılan kontrol analizlerinde b* değeri 68.44 olarak tespit edilmiştir. 25°C' de 12 ay depolama sonunda bu değer 82.20, 30°C 'de 86.03, 37°C' de 74.11 olarak belirlenmiştir.

Muğla Merkezden tespit edilen çam balı örneğinde depolama başında 55.86 olarak bulunan b* değeri, bir yıllık depolama tamamlandığında 25°C' de 78.69, 30°C' de 93.81, 37°C' de 88.02 olarak ölçülmüştür.

Yatağan bölgesinden elde edilen örnekte yapılan ilk kontrol analizlerinde b* değeri 60.28 olarak belirlenmiştir. 25°C' de 12 aylık depolama tamamlandığında 61.45, 30°C' de 85.17, 37°C' de 79.08 olarak bulunmuştur.

Milas yöresinden elde edilen çam balı örneğinde depolama başlangıcında 55.58 olarak tespit edilen b* değeri depolama süresi dolduğunda 25°C' de 71.36, 30°C' de 88.83, 37°C' de 85.23 olarak belirlenmiştir.

Marmaris bölgesinden elde edilen çam balında b* değeri ilk kontrol analizlerinde 74.41 olarak ölçülmüştür. Bu değer 25°C'de bir yıl depolama sonunda 84.63, 30°C' de 90.86, 37°C' de 67.45 olarak kaydedilmiştir.

Fethiye'den elde edilen örnekte b* değeri depolama başlangıcında 74.49 olarak ölçülmüştür. Üç farklı sıcaklıkta 12 ay depolama süresi tamamlandığında bu değerin, 25°C' de 83.92, 30° C' de 91.88, 37° C' de 59.40 olduğu görülmüştür.

Ortaca yöresinden elde edilen çam balı örneğinde ise b* değeri depolama başında 76.03 olarak belirlenmiştir. Depolama süresi dolduğunda ise 25°C' de 82.50, 30° C' de 81.75, 37° C' de 56.73 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.36. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin b*değerlerine ait ortalama sonuçlar

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	b*						
		Datça	**Merkez**	**Yatağan**	**Milas**	**Marmaris**	**Fethiye**	**Ortaca**
25	0. Ay	68.44±0.01	55.86±0.01	60.28±0.02	55.58±0.00	74.41±0.01	74.49±0.01	76.03±0.01
	2. Ay	71.84±0.02	60.73±0.02	62.77±0.01	58.68±0.09	75.45±0.31	76.60±0.05	76.18±0.16
	4. Ay	71.09±0.06	63.74±0.04	55.19±0.02	60.18±0.07	78.90±0.04	79.42±0.02	76.52±0.01
	6. Ay	75.48±0.14	70.94±0.01	70.12±0.11	65.43±0.05	73.32±11.21	81.82±0.01	79.86±0.03
	8. Ay	78.82±0.04	75.99±0.09	73.28±0.04	74.31±0.05	83.20±0.04	83.51±0.08	80.14±0.02
	10. Ay	80.46±0.12	77.41±0.05	71.98±0.04	74.73±0.27	82.76±1.10	84.23±0.16	82.63±0.01
	12. Ay	82.20±0.01	78.69±0.02	61.45±0.08	71.36±0.04	84.63±0.47	83.82±0.10	82.50±0.02
30	0. Ay	68.44±0.01	55.86±0.01	60.28±0.02	55.58±0.00	74.41±0.01	74.49±0.01	76.03±0.01
	2. Ay	75.23±0.09	67.68±0.01	69.38±0.02	57.19±0.00	78.90±0.10	80.07±0.03	77.42±0.38
	4. Ay	77.80±0.02	70.96±0.04	60.71±0.01	67.00±0.14	81.23±0.09	83.68±0.37	80.28±0.04
	6. Ay	81.90±0.03	78.60±0.06	82.25±0.23	80.31±0.03	86.07±0.05	85.27±0.01	83.33±0.03
	8. Ay	83.84±0.17	84.92±0.01	75.53±0.06	83.31±0.21	88.79±0.03	90.01±0.01	85.16±0.26
	10. Ay	84.72±0.01	89.62±0.01	72.07±0.05	83.35±0.18	88.45±0.06	90.64±0.01	84.80±0.03
	12. Ay	86.03±0.01	93.81±0.04	85.17±0.02	88.83±0.03	90.86±0.06	91.88±0.04	81.75±0.01
37	0. Ay	68.44±0.07	55.86±0.01	60.28±0.02	55.58±0.00	74.41±0.01	74.49±0.01	76.03±0.01
	2. Ay	78.93±1.76	77.24±0.08	80.37±0.05	74.64±0.01	85.07±0.01	86.19±0.01	82.29±0.02
	4. Ay	82.73±0.06	91.71±2.28	92.38±0.50	87.59±0.16	90.58±0.42	92.58±0.04	86.11±0.09
	6. Ay	87.76±0.01	98.70±0.05	97.69±0.01	94.78±3.55	89.80±0.03	90.36±0.03	81.17±0.09
	8. Ay	81.96±1.18	97.71±0.74	93.15±0.04	94.89±0.05	83.91±0.09	81.49±0.18	72.74±0.01
	10. Ay	79.54±0.08	93.74±0.12	87.58±0.00	91.26±0.05	76.25±0.50	73.36±0.19	67.20±1.48
	12. Ay	74.11±0.09	88.02±0.03	79.08±0.05	85.23±0.06	67.45±0.01	59.40±0.19	56.73±0.10

Tüm değerler “ortalama±standart sapma” yı ifade etmektedir.

Analiz sonuçları incelendiğinde genel olarak depolamayla çam ballarının b* değerlerinin yükseldiği bu artışın en çok 30°C' de depolanan çam ballarında olduğu gözlenmiştir. Ancak Marmaris, Fethiye ve Ortaca yörelerinden elde edilen çam balları örneklerinin 37°C'de depolandıklarında b* değerlerinin başlangıçtan daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Bulut (2007), balda depolama sırasında esmerleşme reaksiyonu kinetiğinin belirlenmesi amacıyla yaptığı çalışmada, bal örneklerinde depolama süresi arttıkça b* değerinin de azaldığını belirtmiştir. Bal örneklerinde depolama süresinde b* değerindeki azalmanın balların rengindeki sarı tonların azaldığını gösterdiği ve L* değerinde olduğu gibi sıcaklık yükseldikçe b* değerindeki azalmanın da daha fazla olduğunu bildirmiştir.

Karabagias ve ark. (2014) Yunan çam ballarının fizikokimyasal özelliklerini araştırdığı çalışmasında L* değerinin 60.78- 72.01, a* değerinin - 5.46 ile -1.95, b* değerinin ise 12.78 ile 30.30 arasında değiştiğini belirlemiştir.

Oğraşıcı (2010), ayva nektarında antioksidan aktivitenin depolamaya bağlı değişimini incelediği çalışmasında depolama başlangıcında 9.58 olan b* değerini 9 ay depolama sonunda 5°C, 20°C, 30°C ve 40 °C' de sırasıyla 10.07, 10.34, 11.19 ve 12.57 olarak belirlemiş ve depolama sonunda gözlenen artışın başlangıç değerine göre önemli düzeyde farklı olduğunu saptamıştır.

Uçkun (2011), narenciye ve geven ballarının aromatik bileşenleri üzerine yaptığı çalışmasında narenciye balının a* değerini -1.40, b* değerini 20.93, geven balının a* değerini -3.00, b* değerini ise 12.57 olarak belirlemiştir. a* pozitif ise kırmızı, negatif ise yeşil, b* pozitif ise sarı, negatif ise mavi renk bileşenini ifade etmektedir. Buna göre narenciye ve geven balları yeşil ve sarı bileşenlere sahip olduğunu vurgulamıştır.

Bertoncelj ve ark. (2007), Slovenya' da üretilen 7 bal örneğinin renk analizini L*, a*, b* değerlerine göre incelemişlerdir. Araştırma sonucunda L* değerleri 39.60-63.53 arasında değişirken, a* değerleri 2.82-10.14 arasında değiştiğini ve b* değerlerinin ise 17.95-46.45 arasında değiştiği bildirilmiştir.

4.1.2.4.4. hue (*h*) değeri sonuçları

CIELAB renk alanında *h* değeri açıyı ifade etmekte ve 0-360 arasında değer almaktadır. $0/360^{o}$ kırmızı, 90^{o} sarı, 180^{o} yeşil ve 270^{o} mavi rengi işaret etmektedir.

Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının *h* değerine ait Varyans Analizi Çizelge 4.37'de, Duncan çoklu karşılaştırma testi Çizelge 4.31'de, ortalamalara ait değerler ise Çizelge 4. 38' de yer almaktadır.

Çizelge 4.37. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının *h* değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

		h	
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	268.34	4985.30**
Sıcaklık (B)	2	1781.82	33102.63**
Süre (C)	6	523.68	9728.82**
AxB	12	7.42	137.81**
AxC	36	2.44	45.33**
BxC	12	166.12	3086.25**
AxBxC	72	1.22	22.63**
Hata	147	0.05	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.37' de verilen varyans analizine göre, 3 farklı sıcaklıkta depolanan çam ballarının *h* değerleri üzerine örnek çeşidi, depolama süresi ve depolama sıcaklığının etkisi p<0.01 düzeyinde önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.31'de verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre en yüksek *h* değeri Muğla merkezden; en düşük ise Ortaca yöresinden temin edilen çam ballarında tespit edilmiştir. Depolama sıcaklığı bakımından incelendiğinde en yüksek *h* değeri 25°C' de, en düşük 37°C' de belirlenmiştir. Depolama süresi boyunca belirlenen ortalamalar karşılaştırıldığında ise *h* değerinin ilk 2 ay yükseldiği sonra zamanla düştüğü tespit edilmiş ve depolama sonunda yani 12. ayda en düşük değere ulaştığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.38'de de görüldüğü gibi; *h* değerine ait ortalamalar incelendiğinde elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

Yapılan kontrollerde Datça yöresinden elde edilen çam balı örneğinde depolama başlangıcında *h* değeri 81.15 olarak belirlenmiştir. 12 aylık depolama tamamlandığında ise bu değerin 25ºC' de 77.11, 30ºC' de 73.91, 37ºC' de ise 62.53 olarak saptanmıştır.

Muğla Merkez'den elde edilen örnekte depolama başlangıcında 85.84 olarak bulunan *h* değeri depolama sonunda 25ºC' de 81.15, 30ºC' de 77.87, 37ºC' de 65.89 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.38. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin *h* değerlerine ait ortalama sonuçlar

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	*h*						
		Datça	**Merkez**	**Yatağan**	**Milas**	**Marmaris**	**Fethiye**	**Ortaca**
25	0. Ay	81.15±0.00	85.84±0.04	83.76±0.02	85.87±0.03	80.98±0.03	80.88±0.01	78.29±0.01
	2. Ay	80.53±0.00	85.22±0.01	82.60±0.02	84.68±0.00	80.75±0.01	80.40±0.00	78.21±0.01
	4. Ay	79.54±0.14	83.74±0.02	77.73±0.01	83.42±0.01	79.53±0.00	79.27±0.00	77.41±0.01
	6. Ay	78.39±0.01	83.32±0.01	80.31±0.01	82.33±0.00	80.37±2.78	78.40±0.00	76.60±0.00
	8. Ay	77.74±0.01	81.84±0.01	78.95±0.02	81.34±0.00	77.69±0.00	77.36±0.00	75.73±0.02
	10. Ay	77.40±0.01	81.13±0.01	78.09±0.08	80.67±0.03	77.03±0.05	76.91±0.01	75.01±0.01
	12. Ay	77.11±0.00	81.15±0.04	75.92±0.02	80.02±0.03	76.64±0.03	76.58±0.01	75.01±0.01
30	0. Ay	81.15±0.00	85.84±0.04	83.76±0.02	85.87±0.03	80.98±0.03	80.88±0.01	78.29±0.01
	2. Ay	79.44±0.00	84.38±0.01	82.12±0.01	82.92±0.03	79.55±0.00	79.45±0.01	77.66±0.04
	4. Ay	77.89±0.00	83.72±0.01	78.14±0.01	82.16±0.01	77.85±0.02	77.86±0.00	75.93±0.00
	6. Ay	77.19±0.01	80.39±0.01	77.96±0.04	79.14±0.01	76.59±0.00	76.58±0.00	74.95±0.01
	8. Ay	76.06±0.00	80.12±0.02	76.51±0.01	78.74±0.02	75.06±0.01	75.15±0.00	73.61±0.08
	10. Ay	74.93±0.02	78.84±0.00	74.68±0.01	77.94±0.01	74.16±0.01	74.18±0.01	72.64±0.01
	12. Ay	73.91±0.01	77.87±0.01	75.06±0.01	77.44±0.01	72.82±0.02	72.68±0.00	69.80±0.01
37	0. Ay	81.15±0.00	85.84±0.04	83.76±0.02	85.87±0.03	80.98±0.03	80.88±0.01	78.29±0.01
	2. Ay	77.89±0.37	83.06±0.01	81.10±0.00	82.72±0.01	78.29±0.01	77.90±0.01	76.35±0.01
	4. Ay	75.12±0.00	79.55±0.01	76.87±0.04	78.96±0.05	74.59±0.00	73.90±0.01	72.91±0.01
	6. Ay	72.15±00.01	75.99±0.00	73.17±0.01	75.09±0.01	70.22±0.01	69.38±0.00	67.79±0.01
	8. Ay	68.30±0.05	72.26±0.01	69.09±0.01	70.42±0.01	65.59±0.01	64.17±0.01	62.93±0.00
	10. Ay	65.73±0.03	69.11±0.01	65.66±0.00	67.60±0.01	61.74±0.01	60.13±0.01	58.73±0.03
	12. Ay	62.53±0.03	65.89±0.01	61.65±0.01	64.72±0.02	57.40±0.01	53.64±0.01	54.35±0.03

Tüm değerler "ortalama±standart sapma" yı ifade etmektedir.

Yatağan yöresinden elde edilen çam balı örneğinde *h* değeri yapılan ilk kontrol analizlerinde 83.76 olarak belirlenmiştir. 25ºC' de bir yıllık depolama periyodu tamamlandığında bu değerin 75.92'ye, 30º C' de 75.06'ya, 37ºC' de 61.65'e düştüğü gözlenmiştir.

Milas bölgesinden elde edilen numunede *h* değeri depolama başlangıcında 85.87 olarak tespit edilmişken bu değerin depolama sonunda 25ºC' de 80.02, 30ºC' de 77.44, 37º C' de 64.72 olduğu belirlenmiştir.

Marmaris yöresinden elde edilen çam balında ilk yapılan kontrol analizlerinde 80.98 olarak belirlenen *h* değeri, 25ºC' de bir yıl depolama sonunda 76.64, 30ºC' de 72.82, 37º C' de 57.40 olarak bulunmuştur.

Fethiye'den elde edilen çam balı örneğinde *h* değeri depolama başlangıcında 80.88 olarak tespit edilmiştir. 12 aylık depolama süresi boyunca bu değerin giderek azaldığı ve depolama süresi tamamlandığında 25º C' de yapılan ölçümlerde 76.58, 30º C' de 72.68, 37ºC' de 53.64'e düştüğü gözlenmiştir.

Ortaca yöresinden elde edilen örnekte de *h* değerinin depolamaya bağlı olarak tüm sıcaklık derecelerinde azaldığı belirlenmiştir. Depolama başında 78.29 olan *h* değerinin, depolama tamamlandığında 25ºC' de 75.01, 30ºC' de 69.80, 37ºC' de 54.35'e kadar düştüğü görülmüştür.

Yapılan kontrollerde *h* değerinin tüm çam balı çeşitlerinde depolamaya bağlı olarak düştüğü tespit edilmiştir. Bu azalmanın sıcaklık derecesi arttıkça arttığı, en çok azalmanın da 37ºC' de depolanan ballarda olduğu saptanmıştır.

Benzer şekilde Dindar Çapar (2010), yapmış olduğu araştırmada 2 yıl boyunca oda sıcaklığında depoladığı 15 farklı çam balı çeşidinde *h* değerinin 65.56 dan 36.88'e düştüğünü belirlemiştir.

4.1.2.4.5. Chroma (*C**) değeri sonuçları

Chroma değeri (*C**), rengin matlığını veya canlılığını ifade eden bir değerdir. *C** değeri CIE L*C*h* renk sisteminin yer aldığı küre üzerinde kürenin merkezindeki sıfır noktasından yani en düşük noktadan başlayarak, kürenin merkeze en uzak noktasındaki 100 ya da daha fazla bir değere yani en yüksek değere kadar devam etmektedir. Diyagramın merkezinden uzaklaştıkça 100'e veya daha fazla bir değere yaklaşır ve renk doygun, canlı hale gelir. Beyaz, siyah ve gri renklerinin *C** değeri 0'dır.

3 farklı sıcaklıkta depolanan çam ballarının C* değerlerine ait Varyans Analizi Çizelge 4.39'da, Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi 4.31'de, değerlere ait ortalama sonuçlar ise 4.40'da verilmiştir.

Çizelge 4.39. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının C* değerleri üzerine depolama süresi ve sıcaklığının etkisine ait varyans analizi sonuçları

	C*		
Varyans Kaynağı	**S.D**	**KO**	**F**
Lokasyon (A)	6	572.83	534.76**
Sıcaklık (B)	2	3379.95	3155.35**
Süre (C)	6	2307.26	2153.95**
AxB	12	349.92	326.67**
AxC	36	120.21	112.22**
BxC	12	334.74	312.50**
AxBxC	72	26.58	24.81**
Hata	147	1.07	

**p<0.01 düzeyinde önemli

Çizelgede verilen varyans analizinde de belirtildiği üzere, çam balı örneklerinin C* değerleri üzerine lokasyon, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin etkisi $p<0.01$ düzeyinde önemli tespit edilmiştir.

Çizelge 4.31' de verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi'ne göre ise en yüksek C* değeri Fethiye yöresinden elde edilen çam balı örneklerinde tespit edilmiştir. C* değeri ortalamalarının en yüksek bulunduğu sıcaklık derecesi de 37°C olarak gözlenmiştir. Depolama süresi bakımından yapılan karşılaştırmada da en yüksek C* değerine 8. aydaki depolama sonucunda rastlanırken, en düşük C* değerine ise depolama başlangıcında rastlanmıştır.

Çizelge 4.40. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin C*değerlerine ait ortalama sonuçlar

Sıcaklık (°C)	Depolama Süresi	C*						
		Datça	Merkez	Yatağan	Milas	Marmaris	Fethiye	Ortaca
25	0. Ay	69.27±0.00	56.02±0.01	60.66±0.02	55.73±0.01	75.35±0.01	75.45±0.01	77.66±0.01
	2. Ay	72.83±0.03	60.94±0.03	63.3±0.01	58.93±0.09	76.29±0.08	77.69±0.05	77.82±0.16
	4. Ay	72.29±0.06	64.27±0.18	56.48±0.02	60.58±0.06	80.23±0.04	80.84±0.02	78.41±0.01
	6. Ay	77.06±0.14	71.43±0.01	71.14±0.11	66.02±0.05	74.46±11.99	83.53±0.01	82.1±0.03
	8. Ay	80.66±0.04	76.77±0.08	74.67±0.04	75.16±0.05	85.16±0.04	85.58±0.08	82.69±0.03
	10. Ay	82.44±0.13	78.34±0.06	73.57±0.06	75.63±0.13	84.93±1.12	86.48±0.17	85.36±0.01
	12. Ay	84.32±0.00	79.63±0.01	63.36±0.08	72.45±0.04	86.99±0.49	86.18±0.09	85.41±0.02
30	0. Ay	69.27±0.00	56.02±0.01	60.66±0.02	55.73±0.01	75.35±0.01	75.45±0.01	77.66±0.01
	2. Ay	76.52±0.10	68.01±0.01	70.04±0.03	57.63±0.01	80.07±0.13	81.45±0.03	79.25±0.39
	4. Ay	79.57±0.02	71.39±0.04	61.99±0.06	67.63±0.14	83.24±0.12	85.31±0.03	82.76±0.04
	6. Ay	83.99±0.03	79.72±0.07	84.1±0.22	81.78±0.04	88.48±0.05	87.66±0.00	86.29±0.03
	8. Ay	86.39±0.18	86.2±0.01	77.67±0.06	84.95±0.21	91.89±0.03	93.12±0.01	88.76±0.24
	10. Ay	87.74±0.08	91.35±0.01	74.73±0.05	85.24±0.19	91.94±0.05	94.21±0.01	88.85±0.03
	12. Ay	89.54±0.01	95.96±0.04	88.14±0.01	91.01±0.03	95.11±0.06	96.24±0.04	87.1±0.01
37	0. Ay	69.27±0.00	56.02±0.01	60.66±0.02	55.73±0.01	75.35±0.01	75.45±0.01	77.66±0.01
	2. Ay	80.72±1.70	77.82±0.01	81.34±0.06	75.25±0.01	86.88±0.01	88.15±0.01	84.68±0.03
	4. Ay	85.61±0.06	91.58±0.06	94.86±0.50	89.26±0.16	93.96±0.43	96.35±0.04	90.09±0.09
	6. Ay	92.19±0.01	101.73±0.05	102.06±0.01	100.68±0.01	95.43±0.03	96.55±0.03	87.67±0.10
	8. Ay	88.21±1.24	102.59±0.78	99.71±0.04	100.71±0.04	92.15±0.09	90.52±0.20	81.69±0.01
	10. Ay	87.25±0.07	100.34±0.12	96.13±0.01	98.71±0.05	86.58±0.57	86.09±2.33	76.06±0.11
	12. Ay	83.53±0.08	96.44±0.02	89.86±0.05	94.27±0.05	80.07±0.01	73.76±0.24	69.82±0.09

Tüm değerler “ortalama±standart sapma” yı ifade etmektedir.

Çizelge 4.40' da farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarının C* değerine ait otalama sonuçlar yer almaktadır.

Çizelgede de görüldüğü üzere Datça yöresinden elde edilen çam balı örneğinde depolama başlangıcında 69.27 olarak ölçülen C* değeri, bir yıllık depolama tamamlandığında 25°C' de 84.32, 30° C' de 89.54, 37° C' de 83.53 olarak belirlenmiştir.

Muğla Merkez'den elde edilen örnekte yapılan ilk kontrol analizlerinde 56.02 olarak tespit edilen C* parametresi, depolama süresi dolduğunda 25°C' de 79.63, 30° C' de 95.96, 37° C' de 96.44 olarak bulunmuştur.

Yatağan bölgesinden elde edilen çam balında C* değeri depolama başında 60.66 olarak belirlenmiştir. 12 aylık depolama süresi tamamlandığında ise C* değerinin 25°C' de 63.36, 30° C' de 88.14, 37° C' de 89.86 olduğu tespit edilmiştir.

Milas'tan elde edilen örnekte ilk yapılan kontrol analizlerinde C* değeri 55.73 olarak ölçülmüştür. Bu değerin 25°C' de bir yıl depolama sonunda 72.45, 30°C' de 91.01, 37°C' de 94.27 olduğu gözlenmiştir.

Marmaris bölgesinden elde edilen çam balı örneğinde depolama başında C* değerinin 75.35 olduğu, bu değerin üç farklı sıcaklıkta bir yıl depolaman sonunda ise 25°C' de 86.99, 30°C' de 95.11, 37°C' de 80.07'e ulaştığı belirlenmiştir.

Fethiye'den elde edilen örnekte C* değeri ilk kontrol analizlerinde 75.45 olarak belirlenmiştir. 12 aylık depolama sonlandığında ise bu değerin 25°C' de 86.18, 30°C' de 96.24, 37°C' de 73.76 olduğu saptanmıştır.

Ortaca yöresinden elde edilen çam balı örneğinde depolama başlangıcında 77.66 olarak belirlenen C* değeri, 12 aylık depolama periyodu tamamlandığında 25°C' de 85.41, 30° C' de 87.10, 37° C' de 69.82 olarak ölçülmüştür.

Örneklere ait sonuçlar incelendiğinde; bütün örnek çeşitlerinde 25 ve 30°C' de C* değerinin yükseldiği saptanmıştır. 37°C' de depolanan örneklerde ise Muğla merkez'den temin edilen çam balı örneği dışındaki örneklerin 6. aya kadar yükseldiği fakat 6. aydan sonra düştüğü tespit edilmiştir. Muğla Merkez'den elde edilen örnekte ise düşme 8. aydan sonra başlamış ve 12. aya kadar devam etmiştir.

Geçmişte yapılan çalışmalara bakıldığında, Dindar Çapar (2010) da oda sıcaklığında iki yıl depoladığı çam ballarının C* değerlerinin yükseldiğini bildirmiştir.

4.1.3. Farklı sıcaklıklarda depolamanın kinetik parametreler üzerine etkisi

25, 30 ve 37°C' lerde 12 ay boyunca depolanan çam balı örneklerinin HMF değerlerine ait kinetik parametrelerin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri hesaplanmış ve Çizelge 4.41'de verilmiştir.

Çizelge 4.41. Farklı sıcaklıklarda depolanmış çam balı örneklerinin HMF değerlerine ait kinetik parametreler

Örnek Lokasyonu	Sıcaklık (°C)	Hız Sabiti (k)	R^2	Q_{10} 25C°-37C°	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol°K)
Datça	25	0.522	0.9434	12.57	196.20
	30	1.432	0.9871		
	37	10.886	0.9094		
Merkez	25	0.252	0.9578	9.61	173.49
	30	0.842	0.9662		
	37	3.802	0.9071		
Yatağan	25	0.513	0.9656	15.66	210.75
	30	2.280	0.8664		
	37	13.931	0.9129		
Milas	25	0.555	0.9839	16.41	215.07
	30	2.253	0.9007		
	37	15.934	0.9223		
Marmaris	25	1.245	0.9557	12.27	192.97
	30	4.216	0.9207		
	37	25.234	0.9199		
Fethiye	25	1.745	0.954	12.58	196.30
	30	4.781	0.9336		
	37	36.442	0.9128		
Ortaca	25	2.016	0.9361	7.41	155.40
	30	4.394	0.9882		
	37	22.307	0.9529		

Depolama süresince HMF değerleri, depolama süresine karşı grafiğe geçirilerek herbir grafiğe ait regresyon katsayıları ile determinasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Buna göre çam balı örneklerinin çoğunda HMF oluşumu sıfırıncı dereceden kinetik modele uyduğundan bütün hesaplamalar sıfırıncı dereceden kinetik modele göre yapılmıştır. Çizelge 4.41'de de görüldüğü gibi, tüm örneklerde sıcaklığın artmasıyla birlikte reaksiyon hız sabiti değerleri de artmaktadır. Söz konusu 3 sıcaklıkta hesaplanan k değerleri, HMF oluşum hızının sıcaklığa bağlı olarak arttığını göstermektedir. En yüksek hız sabiti (k) değeri tüm örneklerde 37°C' de depolanan çam balı örneklerinde hesaplanmıştır. Hesaplanan k değerleri incelendiğinde en yüksek

HMF oluşum hızının Fethiye yöresinden elde edilen ve 37°C' de depolanan çam balı örneğinde görüldüğü tespit edilmiştir.

Bir tepkimenin oluşabilmesi için gerekli en düşük enerjiye "eşik enerjisi" denir. Kimyasal bir reaksiyonda, parçacıkların tepkimeyi oluşturabilmeleri için sahip olmaları gereken en düşük kinetik enerji "aktivasyon enerjisi" olarak adlandırılır. Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi değerinin yüksek olması demek, bu reaksiyonun sıcaklık değişimine oldukça duyarlı olması demektir (Tunç Dede, 2015).

Aktivasyon enerjisi değerleri (Ea) sıcaklığın reaksiyon hızına etkisini gösterirken, Q_{10} değerleri her 10°C' lik sıcaklık artışının reaksiyon hızını ne oranda etkilediğini göstermektedir. Bir başka değişle, hesaplanan Ea değerleri 25°-37°C arasındaki sıcaklığın reaksiyon hızı üzerine etkisini ifade ederken, Q_{10} değerleri 25°-30°C ve 300°-37°C gibi daha dar sıcaklık aralıklarının etkisini ifade etmektedir.

Sıcaklığın kimyasal bir reaksiyonun oluşum hızına etkisi yaygın olarak Arrhenius eşitliği ile belirlenmekte ve bu eşitliğe göre reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi (Ea) hesaplanabilmektedir. Aktivasyon enerjisinin bilinmesi ile herhangi bir sıcaklıkta reaksiyon hızı hakkında bilgi edinilmekte ve böylece gıda için en uygun depolama süresi belirlenebilmektedir (Ibarz ve ark., 1990).

Yapmış olduğumuz çalışmada en düşük aktivasyon enerjisi (Ea) Muğla Merkez'den elde edilen çam balı örneğinde hesaplanmışken (173.49 kJ/mol°K) , en yüksek aktivasyon enerjisi de Milas yöresinden elde edilen örnekte hesaplanmıştır (215.07 kJ/mol°K). Hesaplanan Q_{10} değerleri incelendiğinde ise 25-37°C arasında Datça, Merkez, Yatağan, Milas, Marmaris, Fethiye, Ortaca yörelerinden elde edilen çam balı örneklerinde sırasıyla 12.57; 9.61; 15.66; 16.41; 12.27; 12.58; 7.41 olarak tespit edilmiştir.

4.1.3.1. Raf ömrü (t_s) sonuçları

Raf ömrü gıda ürünlerinin güvenli kaldığı, arzu edilen duyusal, kimyasal, fiziksel, mikrobiyolojik karakteristiklerin bulunduğundan emin olunan, besin içeriği ile etiket bilgilerinin uyumlu olacağı depolama zamanı olarak tanımlanır (Kilcast ve Subramaniam, 2000).

Yaptığımız çalışmada 25, 30 ve 37°C' de 12 ay depolanan çam balı örnekleri raf ömrü testine tabi tutulmuştur. Raf ömrü testinde bal için Türk Gıda Kodeksinde balda bulunmasına izin verilen maksimum HMF miktarı olan 40 mg/kg değeri sınır değer

olarak kabul edilmiştir. Buna göre 7 farklı yöreden elde edilen çam balı örneklerine ait raf ömrü değerleri Çizelge 4. 42'de verilmiştir.

Çizelge 4.42. Farklı sıcaklıklarda depolanan çam ballarına ait hesaplanmış raf ömrü değerleri (ay)

Örnek	Raf Ömrü (Ay)		
	25C°	**30C°**	**37C°**
Datça	76.63	27.93	3.67
Merkez	158.98	47.49	10.52
Yatağan	77.93	17.54	2.87
Milas	72.07	17.75	2.51
Marmaris	32.12	9.49	1.59
Fethiye	22.92	8.37	1.10
Ortaca	19.85	9.10	1.79
Ortalama	65.79	19.67	3.44
Genel Ortalama		**29.63**	

Raf ömrü testinde hesaplanan verilere göre Datça yöresinden elde edilen çam balı örneği 25°C' de muhafaza edildiğine 76.63 ayda sınır değer olan 40 mg/kg'ı aşacağı görülürken; 30°C' de muhafaza edildiğinde bu süre 27.93'aya; 37°C' de ise 3.67 aya düşmektedir.

Muğla Merkez'den elde edilen çam balı örneğinin 25°C' de muhafaza edildiğinde 158.98 ay sonunda, 30°C' de 47.49 ay; 37°C' de ise 10.52 ay sonunda sınır değeri aşacağı hesaplanmıştır.

Yatağan yöresinden elde edilen çam balı örneğinin HMF değerinin raf ömrü testine göre 25°C' de 77.93 ayda; 30°C' de 17.54 ayda; 37°C' de ise 2.87 ayda sınır değeri aşacağı tespit edilmiştir.

Milas yöresinden elde edilen çam balı örneğinin 25°C' de muhafaza süresinin 72.07 ay; 30°C' de 17.75 ay; 37C' de 2.51 ay olacağı belirlenmiştir.

Marmaris yöresinden elde edilen örneğe ait HMF değerini 25°C' de muhafaza edildiğinde 32.12 ay; 30°C' de 9.49 ay; 37°C' de ise 1.59 ay sonunda sınır değeri aşacağı hesaplanmıştır.

Fethiye'den elde edilen çam balı örneği 25°C' de muhafaza edildiğine 22.92 ayda sınır değer olan 40 mg/kg'ı aşacağı görülürken; 30°C' de muhafaza edildiğinde bu süre 8.37 aya; 37°C' de ise 1.10 aya düşmektedir.

Ortaca'dan elde edilen çam balı örneğinin 25°C' de muhafaza edildiğinde raf ömrünün 19.85 ay; 30°C' de 9.10 ay; 37°C' de ise 1.79 ay olacağı belirlenmiştir.

Aritmetik ortalamalar hesaplandığında 25°C' de muhafaza edilen bal örneklerinin 65.79 ay; 30°C' de muhafaza edilen bal örneklerinin 19.67 ay; 37°C' de muhafaza 3.44 ay raf ömrüne sahip olacağı söylenebilir.

Yapılan raf ömrü testi sonuçlarına göre bütün yörelerden elde edilen çam balı örneklerinde en uzun raf ömrünün 25°C' de depolanan örneklerde olacağı belirlenmiştir. Yine tüm örneklerde 37°C' de depolanan balların muhafaza süresinin diğer depolama sıcaklıklarına göre çok daha kısa olacağı tespit edilmiştir. Ancak aynı sıcaklıkta depolanan balların raf ömürleri balların elde edildikleri yörelere göre de önemli düzeyde farklılık göstermiştir. Bu farklılığın balların bileşiminin yörelere göre farklılık arz etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada Muğla İli Arı Yetiştiricileri Birliği vasıtasıyla Muğla yöresinden elde edilen 7 farklı çam balı örneği 25, 30 ve 37°C sıcaklıkta 12 ay boyunca depo edilmiştir. Depolama periyodu boyunca sıcaklığın etkisiyle çam balı örneklerinin HMF, antioksidan kapasitesi, toplam fenolik madde miktarı, protein, elektriksel iletkenlik, pH, titrasyon asitliği, toplam şeker gibi kimyasal özellikler ile su miktarı, suda çözünür kuru madde miktarı, viskozite, L*, a*, b*, C* ve *h* reflektans renk değerleri gibi bazı fiziksel özelliklerindeki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır.

Ayrıca bal için kritik parametre olan HMF değeri üzerinden kinetik hesaplamalar yapılmış ve örneklerin depolama sıcaklıklarındaki raf ömürleri tespit edilmiştir.

Tüm örneklerde depolama periyodu boyunca her 3 sıcaklık derecesinde de HMF değerinin yükseldiği belirlenmiştir. Sıcaklık derecesi yükseldikçe HMF değerlerindeki artış miktarı da yükselmiştir. Türk Gıda Kodeksinde balda bulunmasına izin verilen HMF miktarı olan 40 mg/kg değeri baz alındığında 37°C' de depolanan tüm çam balı çeşitlerinin HMF miktarının bir yıllık depolama neticesinde sınır değeri aştığı tespit edilmiştir. 30°C' de depolamada ise yalnızca Fethiye ve Ortaca yörelerinden elde edilen çam balı örneklerinin 12. ay sonunda sınır değeri aştığı görülmüştür. 25°C' de depolanan çam balı örneklerinde ise hiçbir örnek çeşidinin bir yıllık depolama süresi içinde sınır değeri aşmadığı belirlenmiştir.

Maillard reaksiyonu sırasında oluşan bileşiklerin antioksidan özellik göstermesi nedeniyle depolama neticesinde balda bulunan antioksidan miktarlarının artış gösterdiği tespit edilmiştir. Fenolik madde miktarında ise depolama sonucunda düşüş olduğu belirlenmiştir.

Maillard reaksiyonunda proteinler ile karbonhidratlar tepkimeye girdiğinden depolanan örneklerin protein miktarlarının da azaldığı görülmüştür.

Depolama periyodu boyunca pH ve serbest asitlik parametrelerindeki değişim incelendiğinde ise tüm sıcaklık derecelerinde depolama süresi sonunda pH değerlerinin düştüğü ve buna paralel olarak serbest asitlik miktarlarının yükseldiği gözlenmiştir.

Örneklerin su miktarı ve suda çözünür kuru madde miktarlarında ise depolama süresi bitiminde başlangıç miktarlarına oranla çok fazla değişim olmadığı belirlenmiştir.

Yine Maillard reaksiyonunun bir sonucu olarak tüm çam balı çeşitlerinde depolama boyunca her üç sıcaklık derecesinde de L* değerinin düştüğü yani örnek renginin koyulaştığı tespit edilmiştir. Depolama sıcaklığı arttıkça da L* değerindeki azalma daha da fazlalaşmıştır.

Farklı sıcaklıklarda depolamaya bağlı olarak HMF oluşum kinetiği incelendiğinde 0. derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. 0.derece kinetik modelden elde edilen HMF oluşum değerlerine ait kinetik parametreler incelendiğinde ise tüm örnek çeşitlerinde depolama sıcaklığı yükseldikçe k (hız sabiti) değerinin yükseldiği görülmüştür. En yüksek hız sabiti Fethiye yöresinden elde edilen çam balı örneğine ait olup, bu değer 25°C' de 1.745; 30°C' de 4.781; 37 ° C' de ise 36.442 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre sıcaklık artışıyla hız sabitlerinin değerinin yükselmesi HMF oluşumuna sebep olan Maillard reaksiyonun da hızlandığını göstermektedir.

HMF oluşum reaksiyonunun aktivasyon enerjisi denemede uygulanan 3 sıcaklık (25, 30 ve 37ºC) ile elde edilen hız sabitleri kullanılarak hesaplanmış ve en düşük aktivasyon enerjisi Ortaca yöresinden temin edilen çam balı örneğinde (155.40 kJ/mol°K), en yüksek ise Milas yöresinden elde edilen çam balı örneğinde (215.07 kJ/mol°K) olduğu tespit edilmiştir.

Depolanan çam balı örneklerinde yapılan raf ömrü testinde kritik parametre olarak yine HMF alınmıştır. Raf ömrü testinde sıcaklık derecesi arttıkça çam balları için raf ömrünün azaldığı tespit edilmiştir. 25ºC' de depolanmış çam balı örneklerinde raf ömrü 19.85 ay ile 158.98 ay arasında tespit edilmişken bu sonuçlar 30ºC' de 8.37 ile 47.49; 37ºC' de ise 1.10 ile 10.52 ay arasında belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre 25ºC' de depolanan çam ballarının raf ömrünün diğer sıcaklıklarda depolananlara kıyasla çok daha uzun olduğu görülmüştür. Aynı sıcaklıkta depolanan çam ballarının raf ömürlerinin değişik aralıklarda çıkmasının nedeninin ise farklı yörelerden elde edilen çam ballarının bileşimlerinin de farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.2. Öneriler

Gıdaların, besin değerleri ve kalite özellikleri bozulmadan uzun süre muhafaza edilebilmeleri için depolama koşullarına çok dikkat edilmesi gerekir. Çünkü uygun şartlarda depolanmayan gıda maddelerinin renk, tat, koku, besin değeri gibi birçok özelliği olumsuz yönde etkilenmekte ve gıdalar çok daha çabuk bozulabilmektedir. Depolamada en önemli faktör sıcaklıktır. Bu çalışmada da sıcaklığın çam balı örneklerinin depolanma kalitesi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Depolama sürecinde 3 farklı sıcaklık derecesinde gerçekleştirilen analizler neticesinde düşük sıcaklıklarda depolanan çam balı örneklerinin kalite özelliklerini daha iyi koruduğu tespit edilmiştir. Özellikle insan sağlığı açısından çok önemli bir parametre olan HMF miktarının depolama sıcaklığı yükseldikçe hızlı bir şekilde arttığı belirlenmiştir.

Depolanan çam ballarında tüm kimyasal ve fiziksel değişimler incelendiğinde en uygun depolama sıcaklığının 25° C olduğu görülmüştür. Bir yıllık depolama süresi bitiminde 25°C'de hiçbir örneğin HMF bakımından yasal sınırları aşmadığı tespit edilmiş ve yine yapılan raf ömrü testinde de denemede kullanılan tüm çam balı örneklerinde en uzun raf ömrünün 25°C' de depolanan ballara ait olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmadan yola çıkarak çam balı için 25°C' de depolamada raf ömrü yaklaşık olarak 24 aydır denilebilir. Ancak raf ömrü belirlenirken bölgesel farklılıklar da göz önünde bulundurulmalı ve sıcaklık dalgalanmalarında raf ömrünün kısaldığı da unutulmamalıdır. Bununla birlikte son kullanma tarihi belirlenirken ürünlerin ambalajlama tarihi değil üretim tarihi dikkate alınmalıdır. Bu hususta balların ambalajlanmalarından önceki depolanma koşulları da çok önemli olup eğer ambalajlanmadan önce HMF oluşumu tespit edilmişse raf ömrü testinde bu durum da hesaba katılmalıdır.

Tüm bu sonuçlardan yola çıkılarak çam ballarının depolama esnasında uzun süre özelliğini kaybetmeden saklanabileceği sıcaklık derecesi olarak 25°C tavsiye edilebilir. Bu sıcaklık derecesinde muhafaza edilen çam balları hem marketlerde raflarda daha uzun süre kalabilir hem de evsel kullanımda besin değeri ve kalite özellikleri bozulmadan daha uzun süre güvenle tüketilebilir.

KAYNAKLAR

Abu-Jdayil, B., Ghzawi A. A., Al-Malah KIM. and Zaitoun S., 2002, Heat effect on reology of light-and dark- colored honey, *Journal of Food Engineering,* 51, 33-38

Ahmed, J., Prabhu, S.T., Raghavan, G.S.V. and Ngadi, M., 2007, Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey, Journal of Food Engineering, 79, 1207–1213.

Ajlounı, S. and Sujırapınyokul, P., 2010, Hydroxymethylfurfuraldehyde and amylase contents in Australian honey, *Food Chemistry*,119, 1000-1005.

Akbulut, M. and Çoklar, H., 2008, Physicochemical and rheological properties of sesame pastes (tahin) processed from hulled and unhulled roasted sesame seeds and their blends at various levels, *Journal of Food Process Engineering,* 31, 488-502.

Akbulut, M., Özcan, M. M. and Çoklar, H., 2009, Evaluation of antioxidant activity, phenolic, mineral contents and some physicochemical properties of several pine honeys collected from Western Anatolia, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60(7), 577–589.

Aljadi, A. M. and Kamaruddin, M. Y., 2004, Evaluation of the phenolic contents and antioxidant capacities of two malaysion floral honeys, *Food Chemistry*, 85, 513–518.

Al-Mamary, M., All Meeri, A. and Al Habori, M., 2002, Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey, *Nutrition Resourch*, 22, 1041-1047.

Altuğ, T., 2002, Introduction to toxicology and food, *CRC Press*, Florida, 25.

Alvarez-Suarez, J,M., Tulipani, S., Diaz, D., Estevez, Y., Romandini, S., Giampieri, F., Damiani, E., Astolfi, P., Bompadre, S. and Battino, M., 2010, Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds, *Food and Chemical Toxicolog,*. 48, 2490–2499.

Anam, O.O. and Dart, R.K., 1995, Influence of metal ions on hydroxymethylfurfural formation in honey. *Analytical. Proceeding including Analytical. Communications,* 32, 515–517.

Anonim, 1988, Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Arıcılık Kitabı, Ankara.

Anonim, 2009, Çam balı üretimi http://www.maybir.org.tr/viewpage.

Anonim, 2009, Muğla İli Arı Yetiştircileri Birliği Dergisi.

Anonim, 2010, TSE 3036 Bal Standardı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Anonim, 2012, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Bal Tebliği. Tebliğ No:2012/58. Resmi Gazete 27.07.2012/28366.

Anonymous, 1968, Determination of soluble solids. IFJU Analyses, 8, 1-4.

Anonymous, 1975, Agricultural food products- general directions for the determination of nitrogen by the Kjeldahl Method.

Anonymous,1990, Association of official analytical chemists (AOAC), *Official Methods of Analysis 15th edn. Arlington: Association of Official Analytical Chemists. Inc.*

Anonymous, 1993, Fructose, glucose and saccharose, Liquid chromatographic determination in fruit and vegetable products,NMKL 148.

Anonymous 2001, Codex standard for honey, *Codex Alimentarius International Food Standards,* Italy.

Anupama, D., Bhat, K.K. and Sapna, V.K. 2003, Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. Food Research International, 36, 183-191.

Aruoma, O. I., 1994, Nutrition and health aspects of free radicals and antioxidants, *Food and Chemical Toxicology,* 32, 671-683.

Apaydın, E., 2008, Nar suyu konsantresi üretim ve depolama sürecinde antioksidan aktivitedeki değişimler, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 42.

Aslanova D., 2005, Reçel üretimi ve depolanması sürecinde HMF oluşum kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 31-33.

Azeredo, L.C., Azeredo, M.A.A., De Souza, S.R. and Dutra, V.M.L. 2003, Protein contents and physicochemical properties in honey samples of Apis *mellifera* of different floral origins, *Food Chemistry*, 80, 249-254.

Baldwin, A.J. and Ackland, J.D., 1991, Effect of preheat treatment and storage on the properties of whole milk powder, changes in physical and chemical properties, *Netherland Milk Dairy Journal,* 45, 169-181.

Batista, V., Rodrigues, E. and Vilas-Boas, M. 2008, A first to the characterization of Portuguese honeydew honeys, *1st World Honeydew Honey Symposium,* Tzarevo, Bulgaria, 18-19.

Bayrambaş, K., 2012, Türkiye' de üretilen balların bazı fizikokimyasal özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Samsun, 34-37.

Belay, A., Solomon, W.K., Bultossa, G. and Melaku, S., 2013, Physicochemical properties of the harenna forest honey, Bale, Ethiopia, *Food Chemistry,* 141, 3386–3392

Belitz, H.D., Grosch, W., and Schieberle, P., 2004, *Food Chemistry*, Springer Press, Berlin, 888-889.

Beretta, G., Granata, P., Ferrero, M., Orioli, M. and Maffei Facino, R., 2005, Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric/fluorimetric assays and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 533, 185–191.

Bertoncelj J, Dobersek U, Jamnik M, Golob T., 2007, Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey, *Food Chemistry* 105, 822–828.

Bhandari, B., D'Arcy, B. and Kelly, C. 1999, Rheology and crystallization kinetics of honey: present status. *International Journal of Food Properties*, 2(3), 217-226.

Bilgen Çınar, S., 2010, Türk çam balının analitik özellikleri, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara, 66-72.

Bogdanov, S., 1984, Characterization of antibacterial substances in honey, Lebensmittel
Wissenschaft und Technologie 17(2), 74–76.

Bogdanov, S., Bieri, K., Figar, M., Figueiredo, V., Iff, D., Kanzig, A., Stöckli, H. and Zurcher, K., 1995, Miel:definition et directives pour I2analyse et I'appreciation. In Livre suisse des denrees alimentaires (pp.1 26). OCFIM., Honigdiastase. *Gegenüberstellung verschiedener Bestimmungsmethoden. Mitt Geb Lebensmittunders Hyg*, 75, 214-220.

Bogdanov, S., Vit, P. and Kilchenmann, V., 1996, Sugar profiles and conductivity of stingless bee honeys from Venezuela, *Apidologie,* 27, 445–450.

Bogdanov S. and Martin P., 2002, Honey authenticity: a review, Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 93, 232–254.

Bogdanov, S., Ruoff, K. and Oddo, L. P. 2004, Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys. *Apidologie,* 35, 4-17.

Bogdanov, S. and Haldimann, M., 2006, Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects, *Journal of Apicultural Res*, 46, 269-275.

Bogdanov S., 2008, Storage, cristallisation and liquefaction of honey. *Bee Product Science,* www.bee-hexagon.net; [Ziyaret Tarihi:4 Eylül 2014].

Boranbayeva, T., 2011, karadut suyunda biyoaktif bileşikler ve antioksidan aktivitenin depolamada değişimi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 53.

Bozkurt, H., Göğüş, F. ve Eren, S., 1996, Pekmezde maillard esmerleşme reaksiyonlarının kinetik modellenmesi, Tr. J. of *Engineering and Environmental Science*, 22, 455-460.

Börekçioğlu, N., 1987, Süzme balların cam kavanozda değişik şartlarda saklanması sırasında şekerlerde meydan gelen değişmeler, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü,* İzmir, 49.

Bradbear, N., 2009, Definition and uses of honey in bees and their role in forest livelihoods. FAO, Rome, Italy, URL ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/012/i0842e/ i0842e10. pdf. [Ziyaret tarihi: 20.03.13].

Brudzynski K. and Kim L., 2011, Storage-induced chemical changes in active components of honey de-regulate its antibacterial activity, *Food Chemistry,* 126, 1155–1163.

Bulut, L., 2007, Balda Depolama sırasında esmerleşme reaksiyonu kinetiğinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 29-31.

Burdurlu, H.S. ve Karadeniz, F., 2002, Gıdalarda Maillard reaksiyonu, *Gıda*, 27 (2), 77-82.

Burdurlu, H. S. and Karadeniz, F., 2003, Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates, *Food Chemistry*., 80, 91–97.

Carabasa- Giribet, M. and Ibarz - Ribas, A., 2000, Kinetics of colour development in aqueous glucose systems at high temperatures, *Journal of Food Engineering*, 44, 181-189.

Castro, R.M., Escamilla, M.J. and Reig, R. B., 1992, Evaluation of color of some Spanish unifloral honey types as a characterization parameter, *Journal of the AOAC International*, 75(3), 537 – 542.

Cavia, M.M., Fernandez-Muino, M.A., Gömez-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.

Cavia MM, Fernandez-Muino M.A, Alonso- Torre S.R, Huidobro J.F. and Sancho M.T., 2007, Evolution of acidity of honeys from continental climates: Influence of induced granulation, *Food Chemistry;* 100, 1728–1733.

Cemeroğlu, B., 2004, Meyve ve sebze işleme teknolojisi 1. Cilt, *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları* No: 35, Ankara, 77-88.

Cemeroğlu, B., 2007, Gıda analizleri, *Gıda Teknolojisi Yayınları*, No: 34, Ankara.

Chirife, J., and Buera, M.P., 1997, Asimple model for predicting the viscosity of sugar and olgosaccharide solutions, *Journal of Food Engineering*, 33, 221-226.

Cohen, I. and Weihs, D., 2010, Rheology and microrheology of natural and reduced-calorie Israeli honeys as a model for high-viscosity Newtonian fluids, *Journal of Food Engineering*, 100, 366–371.

Conti, M.E. 2000, Lazio region honeys: a survey of mineral content and typical parameters, *Food Control*, 459-463.

Crane, E., 1975, Honey: A compherehensive survey, morrision and gibb. *London,* 608 .

Crane, E., 1979, A comprehensive survey honey, Printed and Bound in Great Britain by Morrison and Gibb Ltd. London Edinburg, 608.

Crane, E. 1990, Bees and beekeeping, *Science, Practice and World Resources*. New York: Cornell University Pres, 593.

Çoklar, H. 2013, İyon değiştirici ve adsorban uygulaması ile beyaz ve kırmızı üzüm sularından üretilen pekmezlerde maillard reaksiyonunun kontrol altına alınması ve depolamadaki değişimin belirlenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, 118-120.

Dalgıç, R. 1994, Türkiye Ege (Akdeniz) Bölgesi Ballarının Biyokimyasal ve Palinolojik Yönden İncelenmesi, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.

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.

D'Arcy, B., 2007, High-power ultrasound to control of honey crystallisation, Rural Industries Research and Development Corporation, Australia, 140.

Davis EA, 1995, Functionality of sugars: physicochemical interactions in foods. *Journal of the American. Chemical. Nutrition*, 62 supplement, 170-177.

Dennis, B.P. 2005, Extracting honey. http://www.bbka.org.uk/freefiles/extracting honey.pdf. [Ziyaret Tarihi: 20.12.2014]

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

Dindar Çapar, D., 2010, Muğla ilinde üretilen çam ballarının fizikokimyasal özellikleri ve mineral içeriklerinin belirlenmesi ve depolamadaki değişimleri, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya,22-38.

Doğan, M., 2013, Ege bölgesinde üretilen hayıt ve çam ballarında ısıtmanın ve depolama süresinin hidroksimetilfurfural miktarı ve diastaz sayısı üzerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Aydın, 52-53.

Doğaroğlu, M. ve Özdemir, D., 1993, Farklı ısıtma ve depolama yöntemlerinin ayçiçeği balında diastaz etkinliği ve HMF içeriği üzerine etkilerini belirleme çalışmaları, Tekirdağ Üniversitesi, Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 2(1), 99-105.

Doğaroğlu, M., 1999, Modern arıcılık teknikleri, Anadolu Matbaa, İstanbul, 296.

Dumronglert, E., 1983, A follow-up study of chronic wound healing dressing with pure natural honey, *Journal of National Research. Council*. 15, 39-66.

Dustmann, J.H., 1993, Honey, quality and its control. American Bee Journal, 133, 648-651.

Düzgüneş, O., Kesici, T., Kavuncu, O. ve Gürbüz, F., 1987, Araştırma ve deneme metotları, *Ankara Üniv. Zir. Fak. Yay. No: 295*, Ankara.

Edwards, W.P., 2000, The Maillard Reactions. In: The Science of sugar confectionery, Edited by W.P. Edwards, *Royal Society of Chemistry Publication*, Cambridge, pp. 9–13.

Erlinghagen, F., 2001, Portrait of an insect: Marchalina hellenica Genn. (Sternorrhyncha: Coccina: Margarodidae), important producer of honeydew in Greece, Apiacta, 36, 131-137.

Etzold E. and Lichtenberg-Kraag B., 2007, Determination of the botanical origin of honey by Fourier-Transformed İnfrared Spectroscopy: An approach for routine analysis, *European Food Research and Technology,* 227 (2), 579-586.

Fallico, B., Zappala, M., Arena, E. and Verzera, A., 2004, Effect of conditioning on HMF content in unifloral honeys, *Food Chemistry*, 85, 305-313.

Farooqui, T. And Farooqui, A. A., 2011, Health Benefits of Honey: Implications for treating cardiovascular diseases, *Current Nutrition and. Food Science,* 7, 232.

Feas, X., Pires, J., Iglesias, A. And Estevinho, M. L., 2010, Characterization of artisanal honey produced on the Northwest of Portugal by melissopalynological and physico-chemical data, *Food and Chemical Toxicology*, 48, 3462-3470.

Ferrer, E., Alegria, A., Farre, R., Abellan, P. and Romero, F., 2002, High-performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant formulas. Change during heat treatment and storage, *Journal of Chromatography* A, 947, 1, 85-95.

Frankel, S., Robinson, G.E. and Berenbaum, M.R., 1998, Antioxidant capacity and correlated characteristics of 14 unifloral honeys, *Journal of Apicultural Research*, 37 (1), 27-52.

Friedman, M., 2005, Chemistry and safety of acrylamid in food, 561, Friedman, M., Mottram, D. (Edt), *Springer Science and Business Media, Inc.*, United States of America, 135-156.

Ghazali, H. M. and Sin, M. K., 1986, Coconut honey: The effect of storage temperature on some of its physico-chemical properties, *Journal of. Apicultural Research,* 25(2), 109-112

Gheldof, H. and Engeseth, N.J., 2002, Antioxidant capacity of honeys from various floral sources based on the determination of oxygen radical absorbance capacity and inhibition of in vitro lipoprotein oxidation in human serum samples, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (10), 3050-3055.

Gheldof, H., Wang, X. and Engeseth, N.J., 2002, Identification and quantification of antioxidant component of honeys from various floral sources, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (21), 5870-5877.

Gidamis, A. and Shayo, B., 2004, Quality evaluation of honey harvested from selected areas inTanzania with special emphasis on HMF levels, *Plant Foods for Human Nutrition*, 59, 129-132.

Gonzales, A. P., Burin, L. And Buera, M. P., 1999, Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color, *Food Research International*, 32, 185-191.

Göğüş, 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.

Güler, Z., 2005, Doğu Karadeniz bölgesinde üretilen balların kimyasal ve duyusal nitelikleri, *Gıda,* 30 (6), 379-384.

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

Han, J.G., Kim, D.Y. and Lee, S.K., 1985, Composition, changes of diastase activity and HMF content during storage of various honey samples, Korean Journal of Food Science and Technology, 17 (3), 115-162.

Haroun, M.I., 2006, Türkiye'de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarının fenolik asit ve flavonoid profilinin belirlenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.,* Ankara, 15.

Hase, S., Suzuki, O., Odate, M. and Suzuki, S., 1973, Changes in honey quality caused by heating and storage, I. Changes in HMF content of honey. *Journal of Food Science. and Technology,*. 20(6), 248-256.

Hatjına, F. and Bouga, M., 2009, Portraıt of *Marchalina Hellenica* gennadius (Hemiptera: *Margarodidae*), the main producing insect of pine honeydewbiology, genetic variability and honey production, *Uludağ Bee Journal*, 9(4), 162-167.

Hermosin, I., Chicon, R.M. and Cabezudo, M.D., 2003, Free amino acid composition and botonical origin of honey, *Food Chemistry*, 83, 263-268.

Hışıl, Y., 1984, Baldaki şekerlerin yüksek basınç sıvı kromotoğrafisi (HPLC) ile ayrımı, *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi* B. 2(1), 1-16.

Hidalgo, F.J., and Zamora, R., 2000, The role of lipids in nonenzymatic browning. *Grasas Y Aceites,* 5, 35-49.

Holland, M., 2002, Guide to citing Internet sources [online], Poole, Bournemouth University,http://www.bournemouth.ac.uk/library/using/guide_to_citing_internet_sourc.html [Ziyaret Tarihi: 4 Kasım 2002].

Ibarz, A., Gonzales, C., Esplugas, S. and Miguelsanz, R., 1990, Non-enzymaticbrowning kinetics of clarified and peach juice at different temperatures, *Confructa*, 34, 152-159.

Isengard, H.D. and Schulthei, D., 2003, Water determination in honey-Karl Fischer titration, an alternative to refractive index measurements, *Food Chemistry*, 82, 151-154.

Ivanov, T., 2008, Chemical composition and characteristics of Bulgarian honeydew honey, *1st World Honeydew Honey Symposium*, 11-12, Tzarevo, Bulgaria.

Janzowskı, C., Glaab, V., Samimi, 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.

Junzheng P. and Changying J., 1998, General rheological model for natural honeys in China, *Journal of Food Engineering* , 36, 165–168.

Juszcak, L. and Fortuna, T., 2006, Rheology of selected Polish honeys, *Journal of Food Engineering,* 75, 43–49.

Kaakeh, W. and Gadelhak, G.G., 2005, Sensory Evaluation and Chemical Analysis of Apis mellifera Honey from the Arab Gulf Region, *Journal of Food and Drug Analysis*, No. 4, 331-337.

Kahraman, S.D., 2012, Süzme ballarda muhafaza sıcaklığının hmf değeri ve diastaz aktivitesi üzerine etkisi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü,* Ankara, 11-12.

Kalaycıoğlu, L., Serpek, B., Nizamlıoğlu, M., Başpınar, N. ve Tiftik, M.A., 2006, *Biyokimya,* 3. Basım, Nobel Yayın, Ankara, 373.

Karabagias, I,K., Badekaa, A., Kontakos, S., Karabournioti, S. and Kontominas, M., 2014a, Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics, *Food Chemistry,* 146, 548–557.

Karabagias, I,K., Badekaa, A., Kontakos,S., Karabournioti, S., Kontominas, M.,2014b, Botanical discrimination of Greek unifloral honeys with physico-chemical and chemometric analyses, *Food Chemistry* 165, 181–190.

Karabournioti, S. and Zervalaki, P., 2001, The effect of heating on honey HMF, *Apiacta*, 36, 177-181.

Kaskoniene, V. and Venskutonis, P. R., 2010, Carbohydrate composition and electrical conductivity of different origin honeys from Lithuania*, Food Science and Technology,* 43, 801–807.

Kayacıer A. ve Karaman S., 2008, Balların reolojik karakterizasyonu , Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum, 285-288.

Keskin, H. 1982*, Besin Kimyası*, Fatih Yayınevi, İstanbul, 450.

Khalil M.I,. Sulaiman S.A,. Gan S. H., 2010, High 5-hydroxymethylfurfural concentrations are found in Malaysian honey samples stored for more than one year, *Food and Chemical Toxicology,* 48, 2388–2392.

Kilcast, D. and Subramaniam, P., 2000, Leatherhead food research association, Editors by Kilcast, D., Subramaniam P., The stability and shelf-life of food, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Boca Raton Boston, New York, Washington.

Kirs, E., Pall, R., Martverk K., and Laos, K., 2011, Physicochemical and melissopalynological characterization of Estonian summer honeys, *Procedia Food Science,* 1, 616-624.

Klimczak, I., Malecka, M., Szlachta, M. and Gliszczynska-Swiglo A., 2007, Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices, *Journal. of Food Composotion and Analysis*., 20, 313–322.

Kneifel, V. W., 1989, Storage stability of full-cream milk powder with special regard to vitamin content, I. Physico-chemical parameters and results from provocation tests *Milchwissenchaft*, 44, 10, 607-611.

Korkmaz, A., 2006, Bal, Samsun valiliği tarım il müdürlüğü çiftçi eğitimi ve yayım Şubesi Yayınları, Samsun, 6-8 .

Krell, R., 1996, Value-added products from beekeeping, Fao Agricultural Services Bulletin No. 124, Chapter 3.

Kropf, U., Korosec, M., Bertoncelj, J., Ogrınc, N., Necemer, M., Kump, P. And Golob, T., 2010, Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey, *Food Chemistry*, 121, 839-846.

Kus, P. M. , Congiu, F. ,Teper, D. , Sroka, Z., Jerkovi, I. and Tuberoso, C.I.G.,2013, Antioxidant activity, color characteristics, total phenol content and general HPLC fingerprints of six Polish unifloral honey types, *LWT - Food Science and Technology,* 55, 124-130.

Labuza, T.P., 1984, Application of chemical kinetics to deterioration of foods, J*ournal of Chemical Education*, 61, 348-358.

Lachman, J., Kolihova, D., Miholova, D., Kosata, J., Titera and Kult, K., 2007, Analysis of minority honey components: Possible us efor the evaluation of honey quality, *Food Chemistry,* 101, 973-979.

Lawless, H.T., Horne, J. and Giasi, P., 1996, Asteringency of organic acids in related pH, *Chemical Senses,* 21, 397–403.

Lazaridou, A., Biliaderis, C.G., Bacandritsos, N. and Sabatini, A. G., 2004, Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *Journal of Food Engineering*, 64, 9–21.

Lupano C.E., 1998, DSC Study of honey granulation stored at various temperatures, *Food Research International*, 30 (9), 683-688.

Lynn, E.G., Englis, D.T. and Milum, V.G., 1936, Effect of processing and storage on composition and color of honey, *Food Research* 1, 23–27.

Machlin, L.J., 1995, Critical assessment of the epidemiological data concerning the impact of antioxidant nutrients on cancer and cardiovascular disease, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 35, 41-50.

Manikis, I. and Thrasivoulou, A., 2001, The relation of physicochemical characteristics of honey and the crystallisation sensitive parameters, *Apiacta,* 36, 106-112.

Manzanares, B.A., Garcia, H., Z. Galdon, R.B., Rodriguez, R.E. and Romero, D.C., 2014, Physicochemical characteristics of minor monofloral honeys from Tenerife, Spain, *Food Science and Technology,* 55, 572-578.

Marghitaş, L.A., Dezmirean, D., Popescu, O., Maghear, O., Moise, A. and Bobiş, O.
2008, Correlation between ash content and electrical conductivity in honeydew honey from Romania, *1st World Honeydew Honey Symposium*, Tzarevo, Bulgaria, 30.

Martins, S.I.F.S., Jongen, W.M.F. and Van Boekel, M.A.J.S., 2001, A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling, *Trends in Food Science and Technoloyg,* 11, 364-373.

Meda, A., Lamien, C.E., Romito, M., Millogo, J. and Nacoulma, O. G., 2005, Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Fasan honeys, as well as their radical scavenging activity, *Food Chemistry*, 91, 571–577.

Molan, P.C., 1996, Authenticity in honey, in PR Ashurst & MJ Dennis (ed.), Food authentication, *Blackie Academic and Professional*, London.

Molan, P.C., Krishnamorthy, L. and Harding, K. G., 2001, Manuka honey used to heal a recalitant surgical wound. *European Journal of Clinical Microbiology*, 32, 758-759.

Morales, F.J. and Jimenez-Perez, S., 2001, 5-Hydroxymethylfurfural determination in infant milk based formulas by micellar electrokinetic capillary chromatography, *Food Chemistry*, 72, 4, 525-531.

Mossel, B., Bhandari, B., D'Arcy, B. and Caffin, N., 2000, Use of an Arrhenius model to predict rheological behaviour in some Australian honeys. LWT — *Food Science and Technology*, 33, 545–552.

Munroe J.A., 1943, The viscosity and thixotropy of honey. *Journal of the. Enthomological Researc Society,* 36, 769- 777.

Nagai,T., Sakai, M., Inoue, H. and Suzuki, N., 2001, Antioxidative activities of some commercially honeys, royal jelly and propolis, *Food Chemistry*, (75), 237– 240.

Nicholls, J. and Miraglio, A. M., 2003, Honey and healthy diets, *Cereal Foods World*, 48(3), 116-119.

Nizamlıoğlu, N.M. ve Nas, S., 2010, Meyve ve Sebzelerde Bulunan Fenolik Bileşikler; Yapıları ve Önemleri, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi,* 5, 20-35.

Nombre I., Schweitzer P., Boussim J. I. and Rasolodimby J. M., 2010, Impacts of storage conditions on physicochemical characteristics of honey samples from Burkina Faso. *African Journal of Food Science,* 4(7), 458 – 463.

Obrien, J., 1986, Stability of trehalose, sucrose and glucose to nonenzymatic browning in model systems, *Journal of Food Science,,* 61(4), 679-682.

Oddo L. P., Piazza M. G., Sabatini A. G. and Accorti M., 2004, Characterization of unifloral honeys, *Apidologie,* 26, 453-485.

Oğraşıcı, E., 2010, Ayva nektarında biyoaktif bileşenler ve antioksidan aktivitenin depolamada değişimi, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara, 44-45.

Oroian, M., Amariei, S., Escriche, I. and Gutt, G., 2012, A viscoelastic model for honeys using the time–temperature Superposition Principle (TTSP). *Food and Bioprocess Technology*, 6, 2251-2260.

Oroian, M., 2013, Measurement, prediction and correlation of density, viscosity, surface tension and ultrasonic velocity of different honey types at different temperatures*, Journal of Food Enfineering,* 119, 167-172.

Ouchemoukh, S., Louaileche, H. and Schweitzer, P., 2005, Physicochemical characteristic and polen spectrum of some Algerian honeys, *Food Control*, 18,(1), 52-58.

Ouchemoukh S., Schweitzer P., Bey M. B., Djoudad-Kadji H. and Louaileche H., 2009, HPLC sugar profiles of Algerian honeys, *Food Chemistry* 121, 561–568.

Öder, E., 1981, Bal içerisindeki maddeler ve bunların balın özelliklerine etkileri, *Gıda,* 6 (5), 31-38.

Ölmez, Ç., 2009, Türkiye'de üretilen farklı çiçek ve salgı bal çeşitlerinin bazı kalitatif ve besinsel özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, 23.

Ötleş, S., 1995, Bal ve bal teknolojisi (kimyası ve analizleri) Alaşehir Meslek Yüksekokulu Yayınları, Yayın No:2.

Özdemir, F., Karkacıer, M. ve Gürel. F., 2000, Identification of different honeys using sugar composition determined by HPLC, *Gıda*, 25 (1), 69-73.

Özhan, N.B., 2008, Depolama süresince keçiboynuzu pekmezinde enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 25.

Özkan, M. 1996, Gıdalarda sülfit uygulamaları, Seminer*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara,20.

Özkök, A., 2009, Muğla bölgesinde üretilen çam balı ve propolisin mikroskobik, organoleptik ve kimyasal analizi, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 42.

Öztan,, A., 1989, Kalite kontrol ve mevzuat. H.Ü. Gıda Müh. Böl. Ders Notları.

Perez, A.C., Conchello, P., Arino, A., Juan, T. and Herrera, A., 1994, Quality evaluation of Spanish rosemary (Rosmarinus officinalis) honey, *Food Chemistry*, 51, 207- 210.

Piazza, M.G., Accorti, M. and Persano Oddo, L., 1991, Electrical conductivity, ash, colour and specific rotatory power in Italian unifloral honeys, Apicoltura, 7, 51-63.

Polat, G., 2007, Farklı lokasyon ve orijinlere sahip balların reolojik, fizikokimyasal karakteristikleri ve mineral içeriklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 17-19.

Pulcini, P., Allegrini, F. and Festuccia, N., 2006, Fast spe extraction anda LC-ESI-MS-MS analysis of flavonoids and phenolic acids in honey, *Apiacta*, 41, 21-27.

Pyrzynska, K., Biesaga, M., 2009, *Trends in Analytical. Chemistry,* 28, 893.

Raminez Cervantes, M.A., Gonzales Novelo, S. A. and Saur Duch, E., 2000, Effect of the temporary thermic treatment of honey on variation of the quality of the same during storage, *Apiacta*, 35, (4), 162–170.

Rizelio, V. M., Tenfen, L., Silveira, R., Gonzaga, L.V., Costa, A.C.O. and Fett, R., 2012, Development of a fast capillary electrophoresis method for determination of carbohydrates in honey samples, *Talanta,* 93: 62-66.

Russel, K.M.,1983, The antibacterial properties of honey, M.Sc. Thesis, University of Waikato, New Zealand.

Rüegg, M. and Blane, B., 1981, The water activity of honey and related sugar solutions, *Lebensmittel Wissenschaft. und.Technologie,* 14, 1-6.

Sancho,M. T., Muniategui, S., Huidobro, J.F. and Lozano, J.S., 1992, Aging of honey, *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 40, 134-138.

Sanz ML, Dolores Del Castillo M, Corzo N,Olano A., 2003, 2-Furoylmethyl amino acids and Hydroxymethylfurfural as indicators of honey quality, *Journal of Agriculture Food Chemistry* 51, 4278-4283.

Sanz, M.L., Gonzales, M., Lorenzo, C., Sanz, J. and Martinez-Castro, I. 2005, A contribution to the differentiation between nectar honey and honeydew honey, *Food Chemistry,* 91, 313-317.

Saxena, S., Gautam, S. and Sharma, A., 2010, Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys, *Food Chemistry*, 118, 391-397.

Schramm, D. D., Karim, M., Schrader, H. R., Holt, R. R., Cardetti, M. and Keen, C. L., 2003, Honey with high levels of antioxidants can provide protection to healthy human subjects, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51,(6), 1732-1735.

Singh, N. and Bath, P. K., 1997, Quality evaluation of different types of Indian honey. *Food Chemistry*, 58, (2) 129-133.

Singleton, V.L., and Rossi, J. A., 1965, Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, *American. Journal of. Enology and Viticulture.,* 16, 144-58.

Smanalieva, J., and Senge, B., 2009, Analytical and rheological investigations into selected unifloral German honey, *European Food Research and Technology*, 229, 107–113.

Sopade, P.A., Halley, P., Bhandari, B., D'Arcy, B., Doebler, C. and Caffin, N., 2002, Application of the Williams-Landel-Ferry model to the viskosity-temperature relationship of Austrialian honeys, *Journal of Food Engineering*, 56, 67-75.

Soria A. C, Gonzales M., De Lorenzo C. and 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 Chemistry*, 85, 121-130.

Spano, 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, A., E. And Boyacıoglu, D., 2008, Determination of origin in honey, Apimondia International Honey Commission 1st World honeydew honey Symposium, Tzarevo, Bulgaria.

Şahin, A., 2000, Marmaris, Muğla yöresinde üretilen çam ballarının mikroskobik analizi ve organoleptik özelliklerinin saptanması, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 28.

Şahinler, N., Şahinler, S. ve Gül, A., 2001, Hatay yöresi ballarının bileşimi ve biyokimyasal analizi, *NKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6(1-2),93-108.

Şahinler, N. and Gül, A. 2004, Biochemical composition honey from sunflower, cotton, orange and pine produced in Turkey, *European Conference of Apidology*, 136, Udine-Italy.

Terrab, A., Diez, M. and Heredia, F.J., 2002, Characterization of Moraccon unifloral honeys by their physicochemical characteristics, *Food Chemistry*, 79, 373-379.

Terrab, A., Diez, M. J. and Heredia, F.J., 2003, Palynological, physico-chemical and colour characterization of Moroccan honeys: I. River red gum (Eucalyptus camaldulensis Dehnh) honey, *International Journal of Food Science and Technology*, 38, 379-386.

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.

Thrasyvoulou, A., ve Bladenopoulou, S., 1984, A comparative study of Greek pine and blossom honey, In Proceedings of B' National Beekeeping Gongress, Athens,72–79.

Thrasyvoulou, A., 1986, The use of HMF and diastase as criteria of quality of greek honey, *Journal of Apicultural Research*, 25(3), 186–195.

Tolon, B., 1999, Muğla ve yöresi çam ballarının biyokimyasal özellikleri üzerine bir araştırma, Doktora tezi, *Ege Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü*, 117.

Toribio, J. L., Lozano, J. E., 1984, Nonenzymatic browning in apple juice concentrate during storage. *Journal of. Food Sciences*, 49, 889-892.

Tosi, E., Ciappini, M., Re, E. and Lucero, H., 2002, Honey thermal treatment effect on hydroxymedhylfurfural content, *Food Chemistry*, 77, 71-74.

Tosi, E. A., Re, E., Lucero, H. and Bulacio, L., 2004, Effect of honey high temperature short-time heating on parameters related to quality, crystallisation phenomena and fungal inhibion, Lebensm.-Wiss. u.-Technol, 37, 669-678.

Tosun, İ., 1998, Böğürtlenin bileşimi ve böğürtlen reçellerinde renk üzerine depolamanın etkisi, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü,* Samsun, 47.

Tsigouri A., Paassaloglou-Katrali M,, Sabatakou O., 2004, Palynological characteristics of different unifloral honeys from Greeee, *Grana*,43, (2), 122- 128.

Tunç Dede, Ö., 2015, Reaksiyon Kinetiği, Giresun Üniversitesi Gıda Müh. Böl. Ders Notları.

Turgay, Ö., 2009, Characteristic Properties of Kahramanmaraş Honey Samples. *KSU Journal of National. Sciences,* 12, 21-25.

Turhan, İ., Tetik, N., Karhan, M., Gürel, F., Tavukcuğlu, R., 2007, Quality of honeys influenced by thermal treatment, *LWT* 41 (2008) 1396–1399.

Türkmen, N., Sarı, F., Poyrazoğlu, E. S. and Velioğlu, Y. S, 2006, Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey, *Food Chemistry* 95, 653-657.

Uçkun, O., 2011, Narenciye ve geven ballarının aroma ve aroma aktif bileşiklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 36.

Ünlütürk, A. ve Turantaş, F., 1998, Gıda Mikrobiyolojisi, Mengi Tan Basımevi, İzmir, 605.

Wang, H., Qian, H. and Yao, W., 2011, Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity, *Food Chemistry,* 128, 573-584.

White, J.W., Riethof, M. L. ve Kushnir, I., 1960, Composition of honey. VI. The effect of storage on carbonhydrates, acidity and diastase content, J. Food. Sci. 26(1), 63-71.

White, J.W., Kushnır, I. and Subers, M.H., 1964, Effect of storage and processing temperatures on honey quality, *Food Technology*, 18 (4), 153-156.

White, J.W., 1975, Composition of honey, In Crane, E (ed) honey: a comperhensive survey, Heinemann, London, UK, 157–206.

White, J.W., 1978, Honey, *Advances in Food Research*, 24, 288–354.

White, J.W., 1979, Spectrophotometric method for hydroxymethyl furfural in honey, *Journal of the Association. of Official. Analytical. Chemists,* 62, 509–514.

Winkler, O., 1955, Detection and determination of hydroxy-methylfurfural in honey, *Z. Lebensm. unters Forsch*, 102, 161-167.

Witczak, M., Juszczak, L. and Gałkowska, G., 2011, Non-Newtonian behaviour of heather honey, *Journal of Food Engineering*, 104(4), 532.

Yanniotis S., Skaltsi S. and Karaburnioti S., 2006, Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperature, *Journal of Food Engineeering* 72, 372-377.

Yetişmeyen, A. and Uraz, T., 2000, Determination of properties of milk powder produced from cow, sheep and goat milk, *Milchwissenchaft,* 55, 270-272.

Yıldız, O., Şahin, M., Kara, M., Aliyazıcıoğlu, R.,Kolaylı, S., 2010, *Akademik Gıda* 8(6), 44-51.

Yılmaz, H., 1994, Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi ballarının kimyasal bileşimlerinin araştırılması, Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 39-40.

Yılmaz, H. and Küfrevioğlu, İ., 2001, Composition of honeys collected from eastern and south-eastern anatolia and effect of storage on hydroxymethylfurfural content and diastase activity, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry,* 25, 47-349.

Yücel, Y. and Sultanoğlu, P., 2013, Characterization of honeys from Hatay Region by their physicochemical properties combined with chemometrics, *Food Biossciencel*, 1, 16-25.

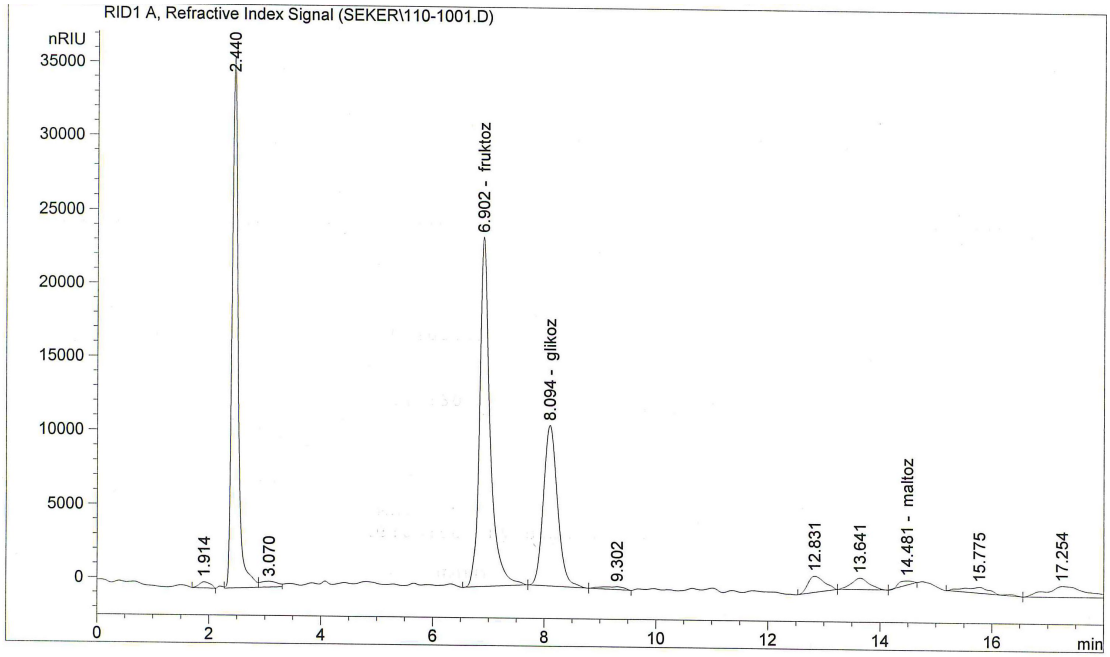
Zor, M., 2008, Depolamanın ayva reçelinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile antioksidan aktivitesi üzerine etkisi, Yüksek lisans tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 23.

EKLER

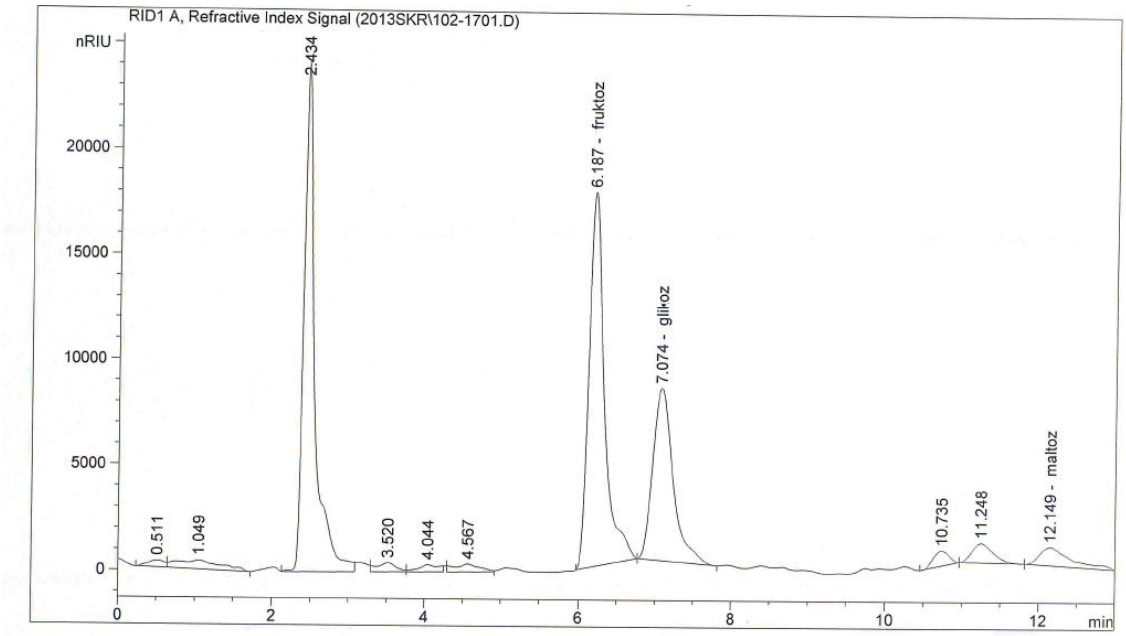
EK-1.

LOKASYONLARA GÖRE ŞEKER PROFİLİ HPLC KROMATOGRAMLARI

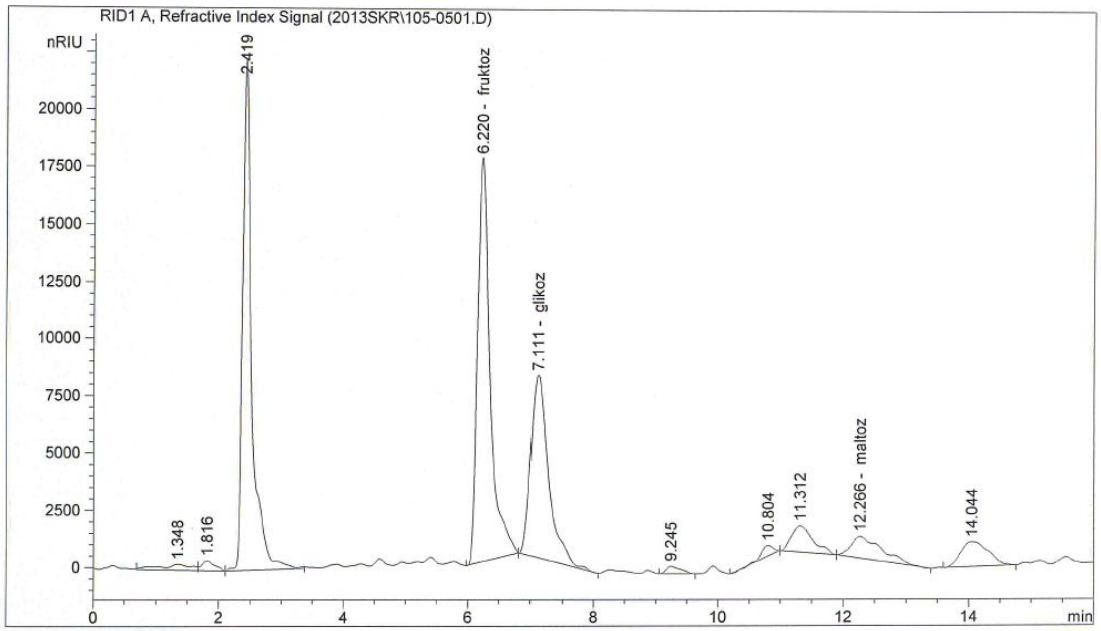
1. Datça Yöresinden elde edilen çam balı örneklerine ait şeker profili değişimleri



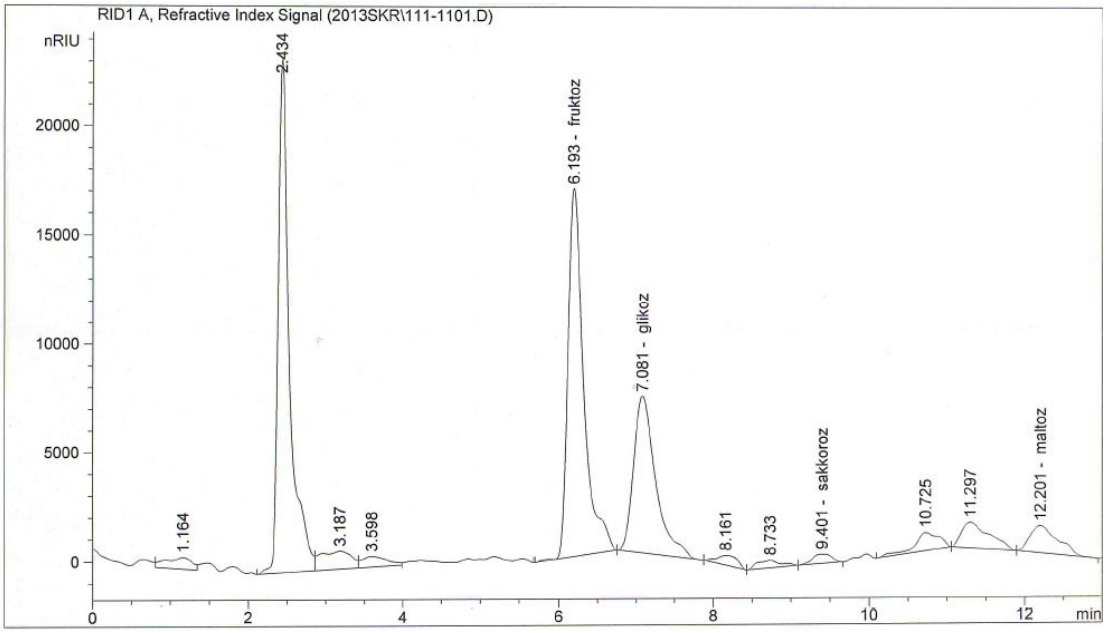
Şekil 1. Depolama başlangıcında (0. ay) çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı



Şekil 2. 20 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

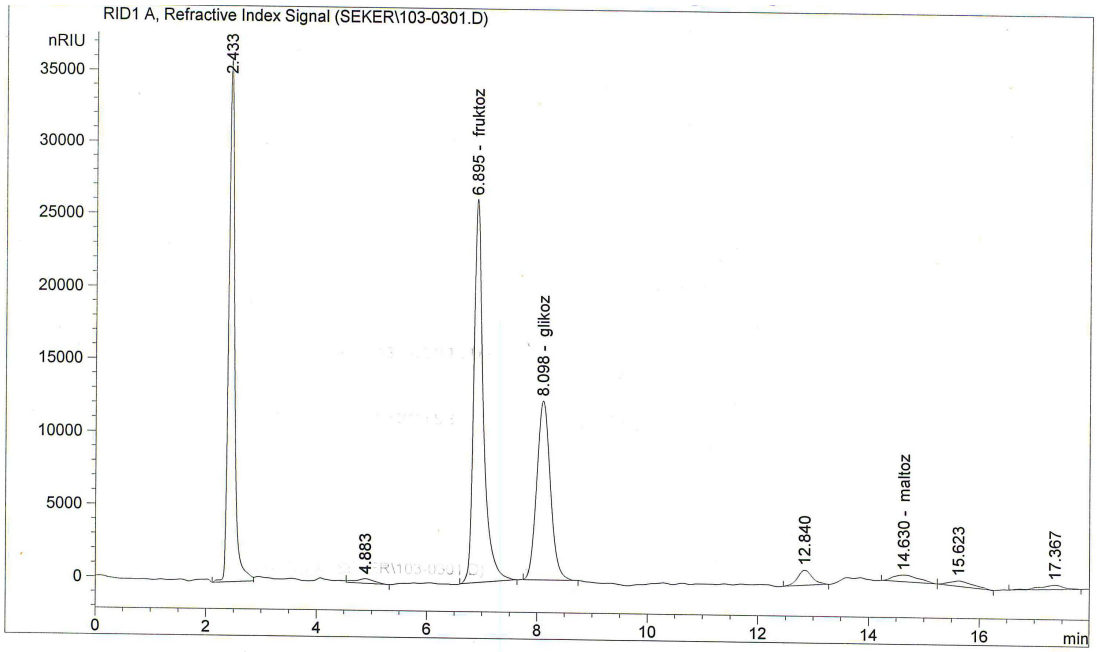


Şekil 3. 30 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

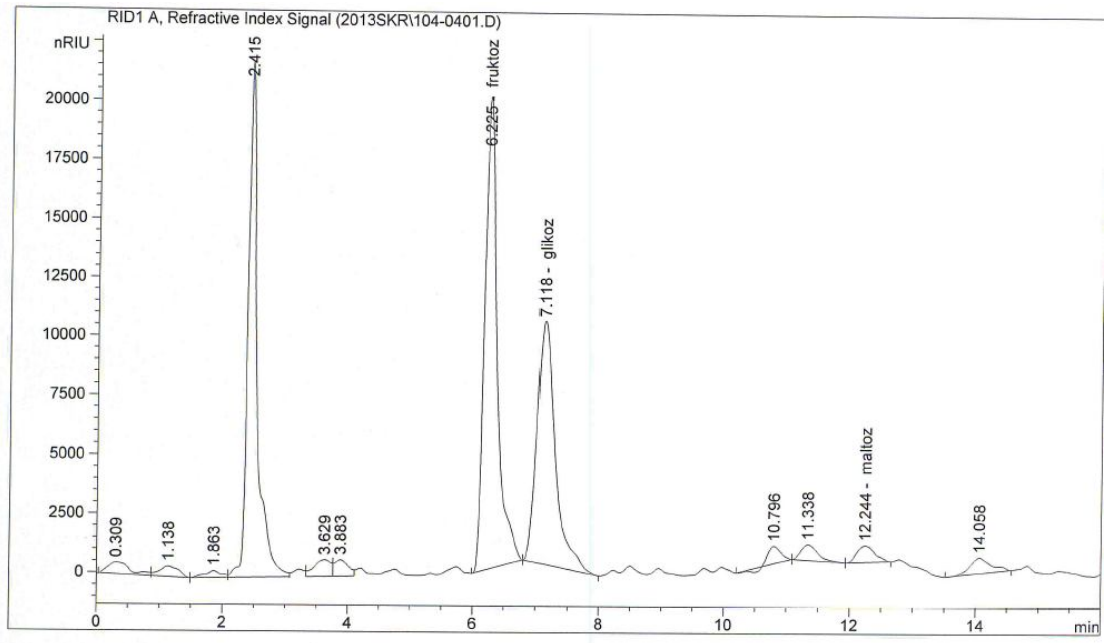


Şekil 4. 37 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

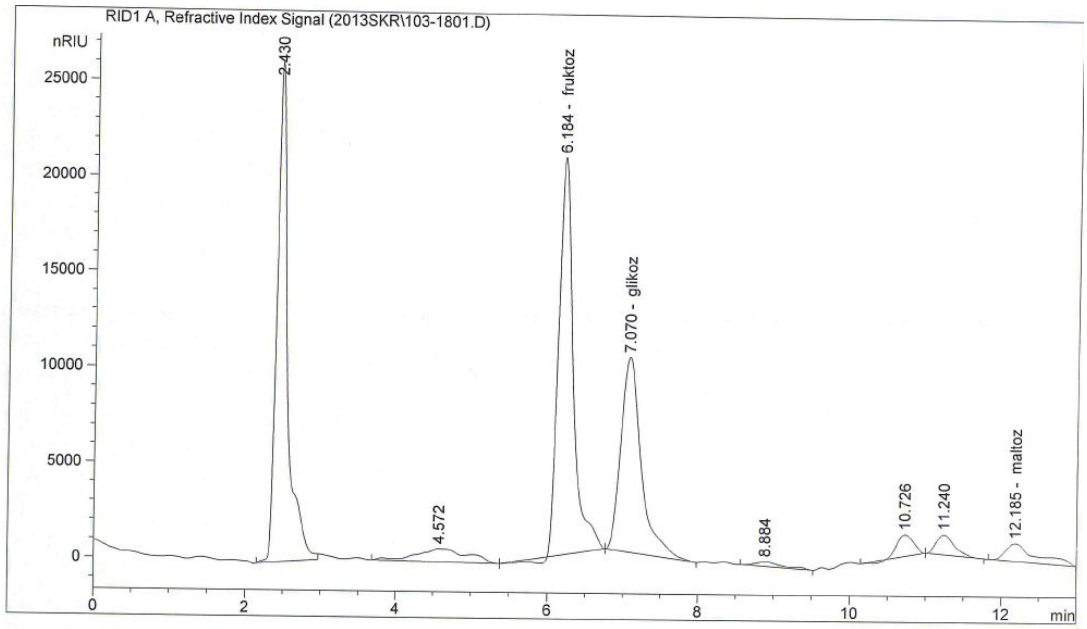
2. Muğla Merkezden elde edilen çam balı örneklerine ait şeker profili değişimleri



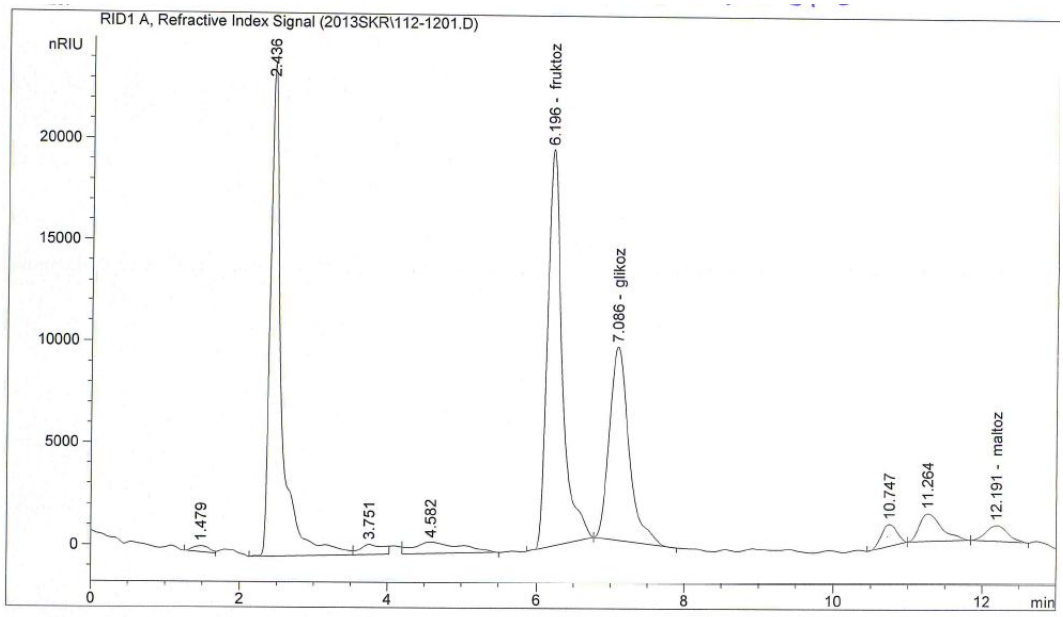
Şekil 5. Depolama başlangıcında (0. ay) çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı



Şekil 6. 20 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

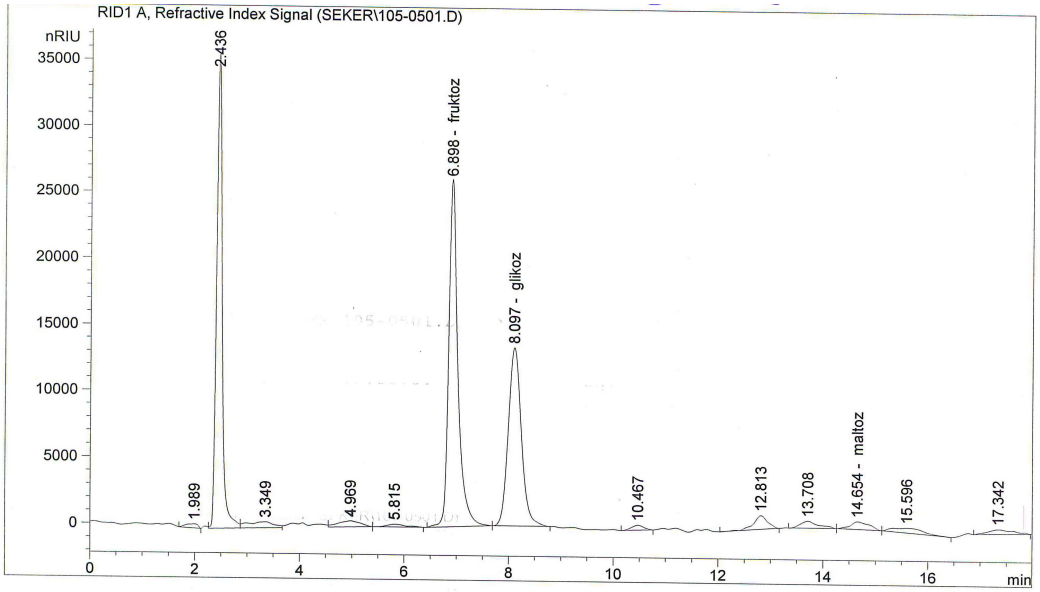


Şekil 7. 30 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

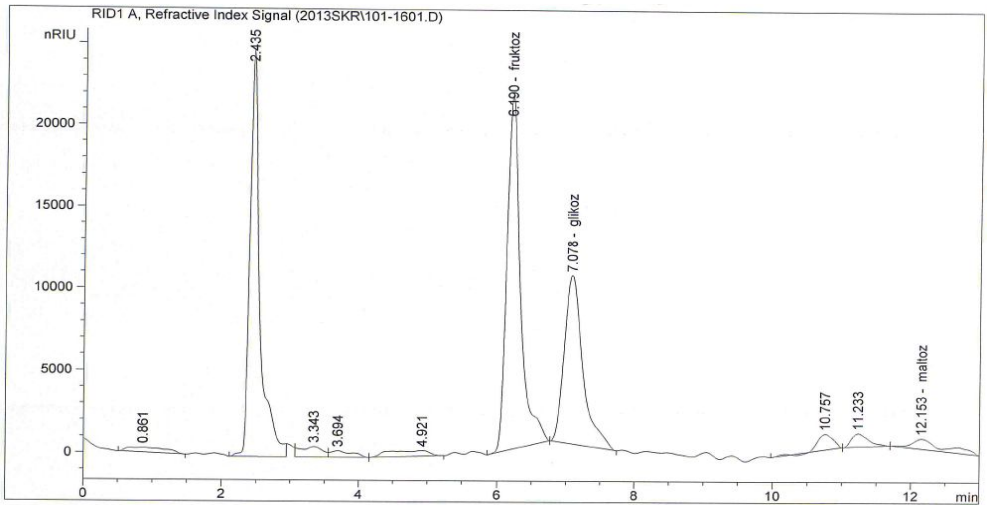


Şekil 8. 37 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

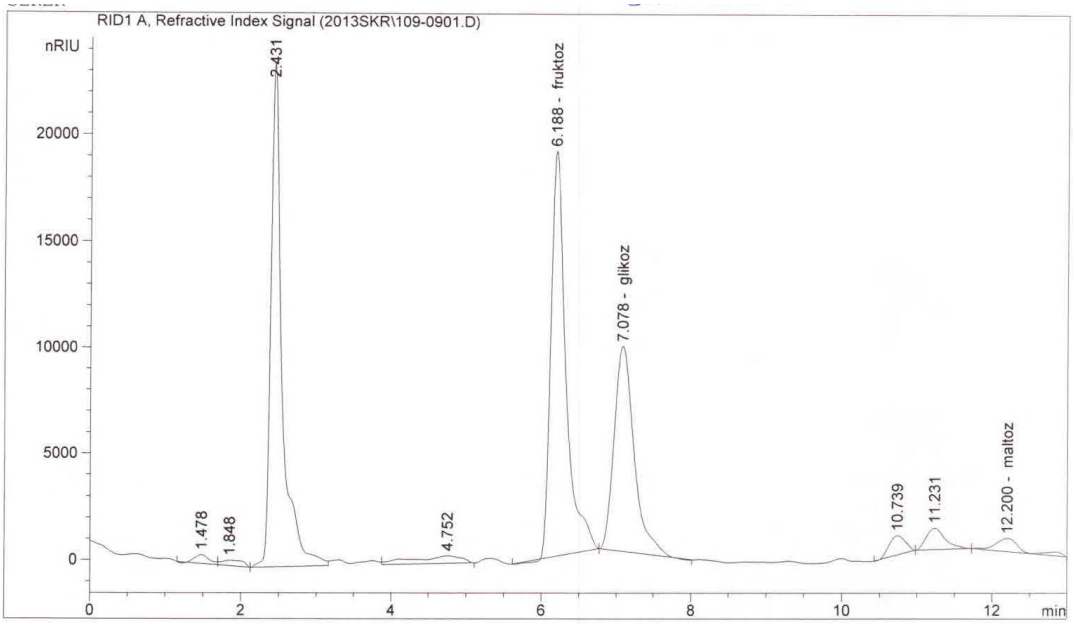
3. Yatağan Yöresinden elde edilen çam balı örneklerine ait şeker profili değişimleri



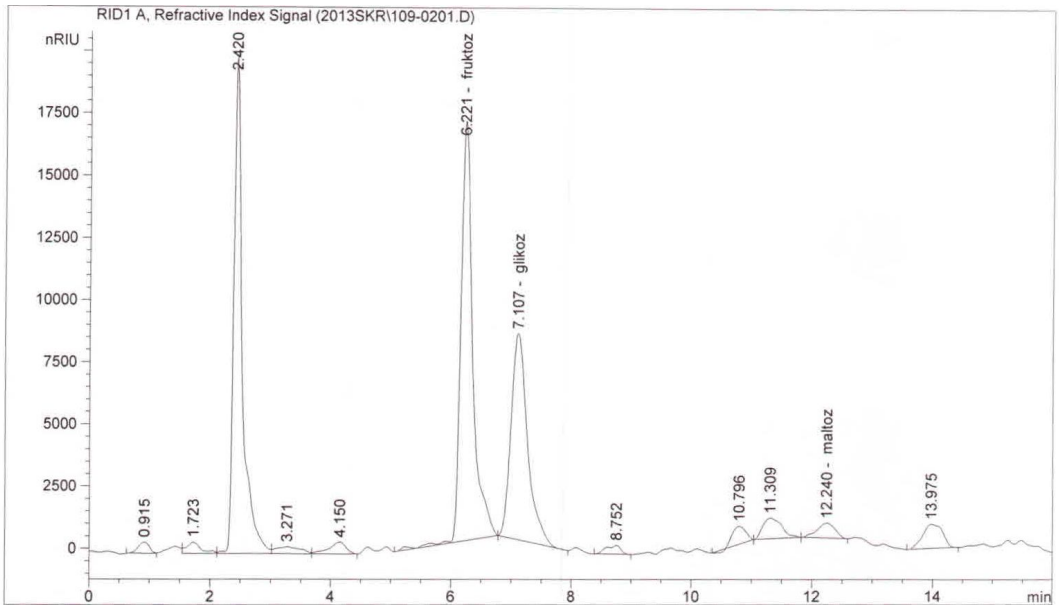
Şekil 9. Depolama başlangıcında (0. ay) çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı



Şekil 10. 20 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

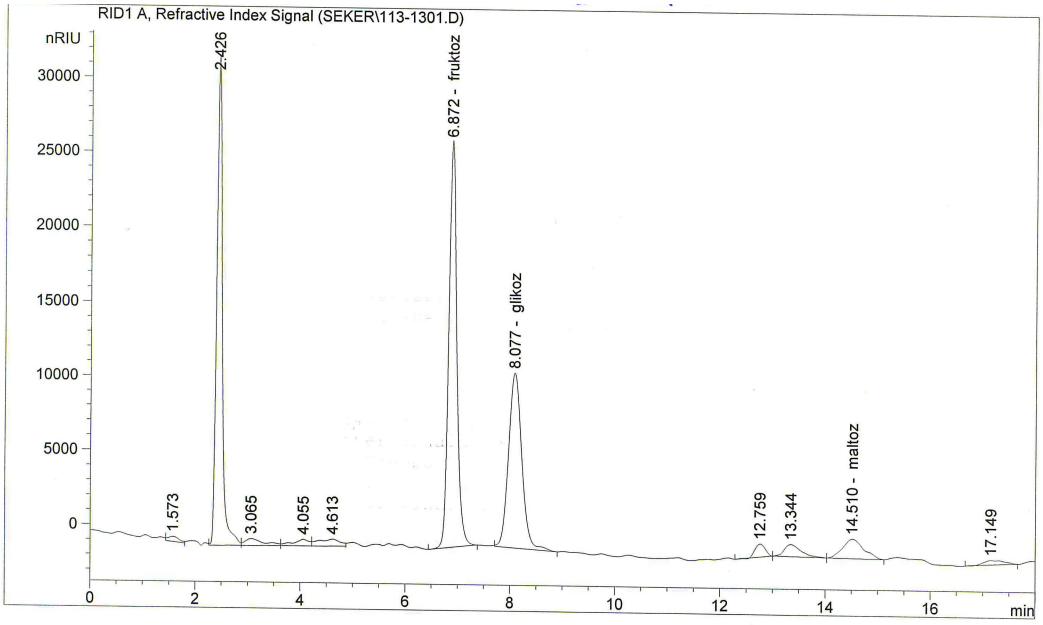


Şekil 11. 30 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

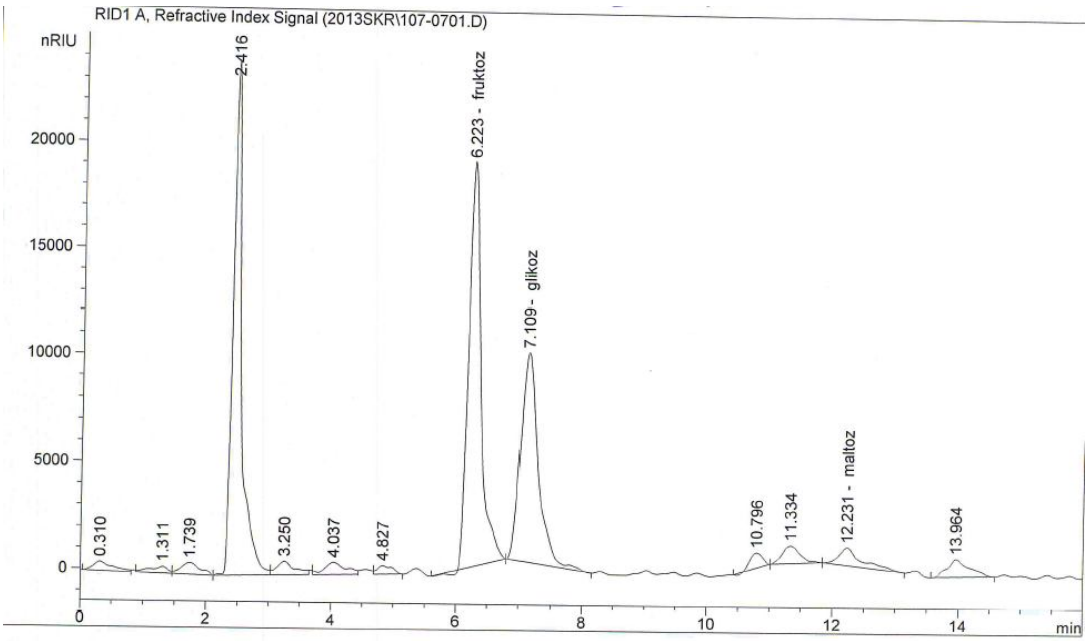


Şekil 12. 37 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

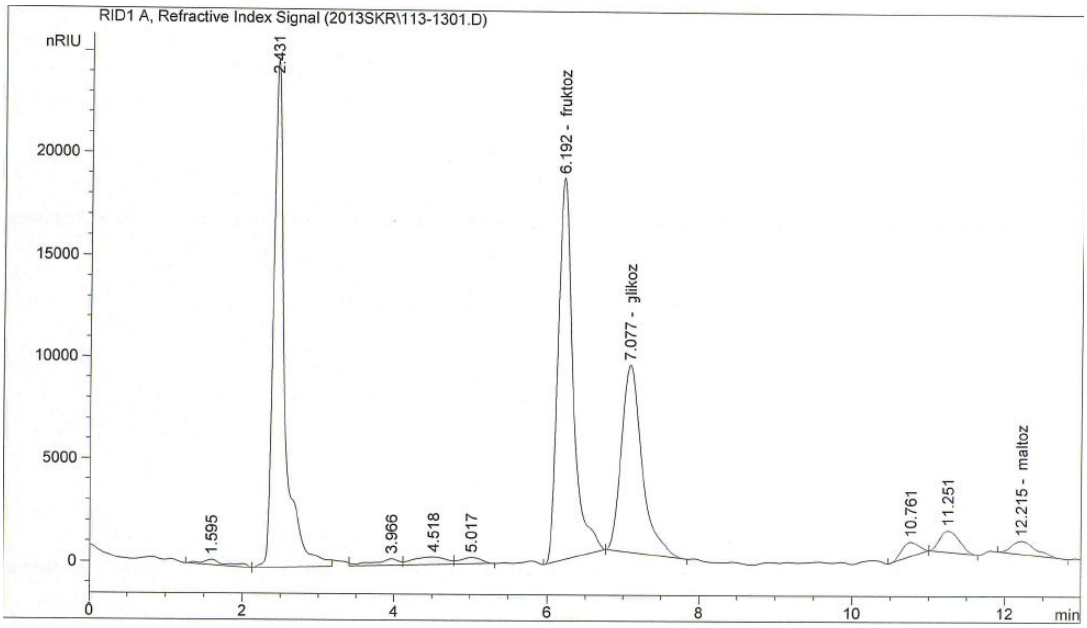
4. Milas Yöresinden elde edilen çam balı örneklerine ait şeker profili değişimleri



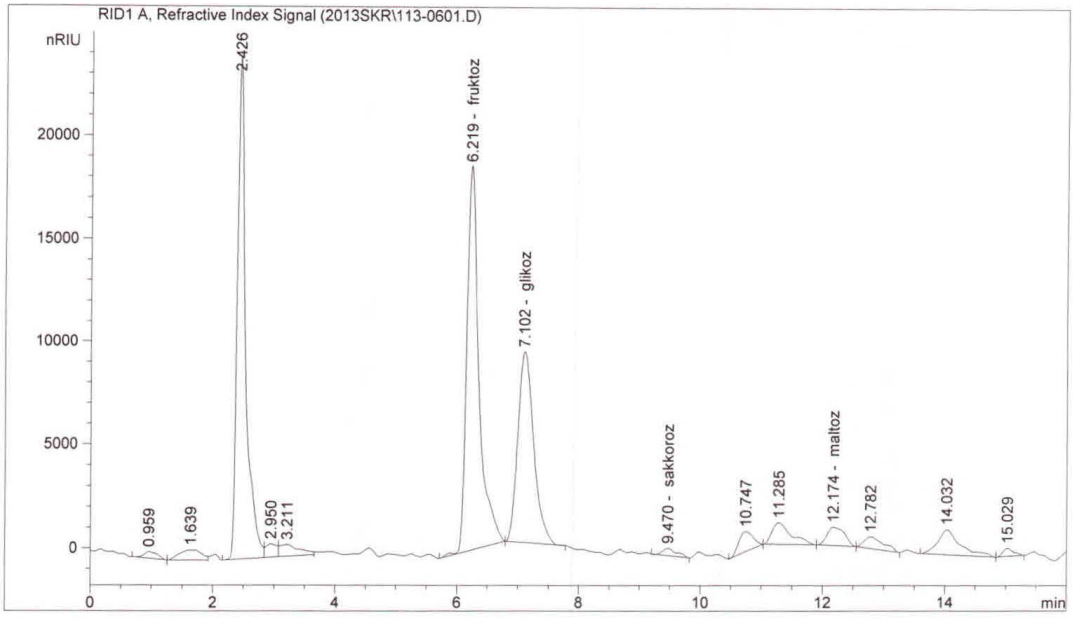
Şekil 13. Depolama başlangıcında (0. ay) çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı



Şekil 14. 20 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

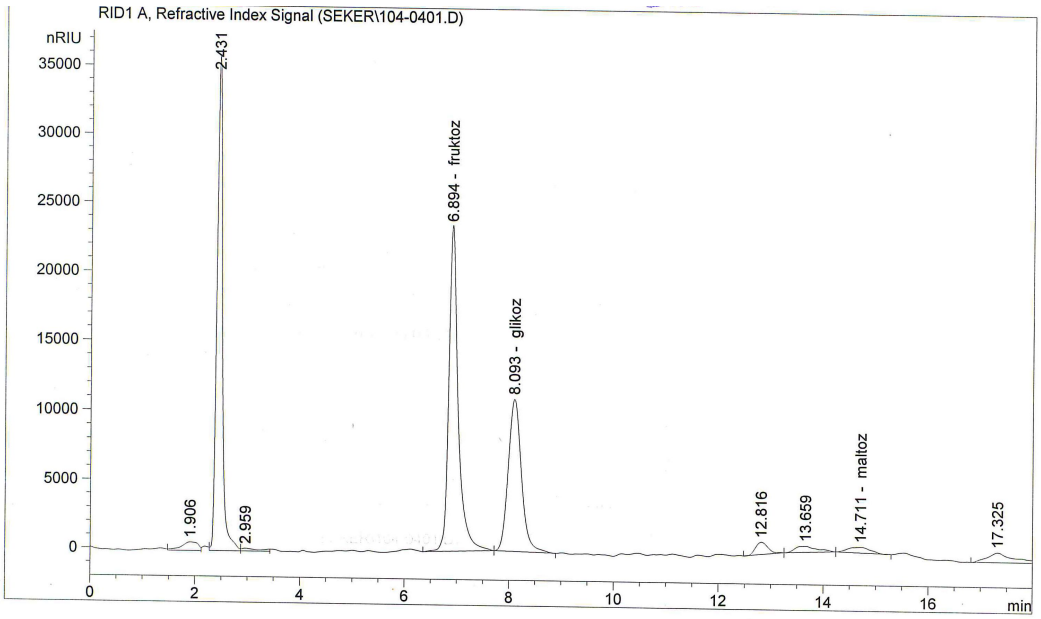


Şekil 15. 30 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

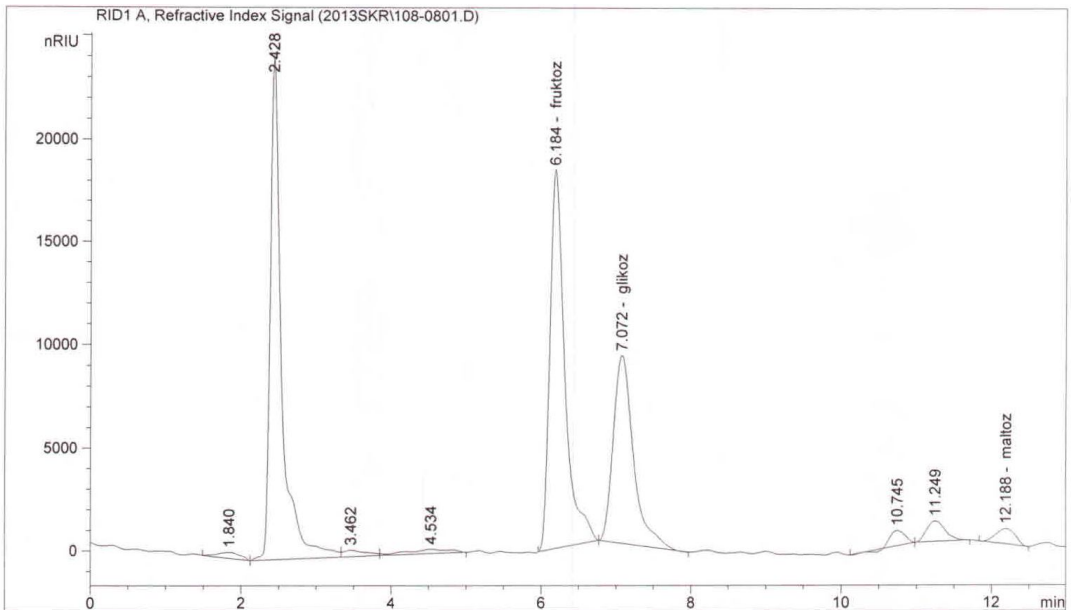


Şekil 16. 37 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

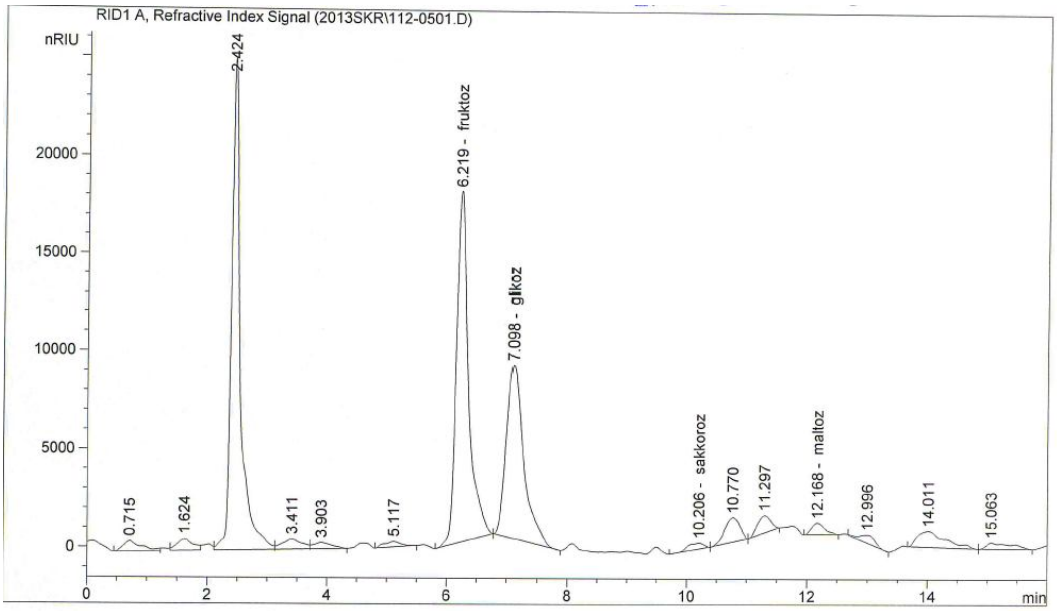
5. Marmaris Yöresinden elde edilen çam balı örneklerine ait şeker profili değişimleri



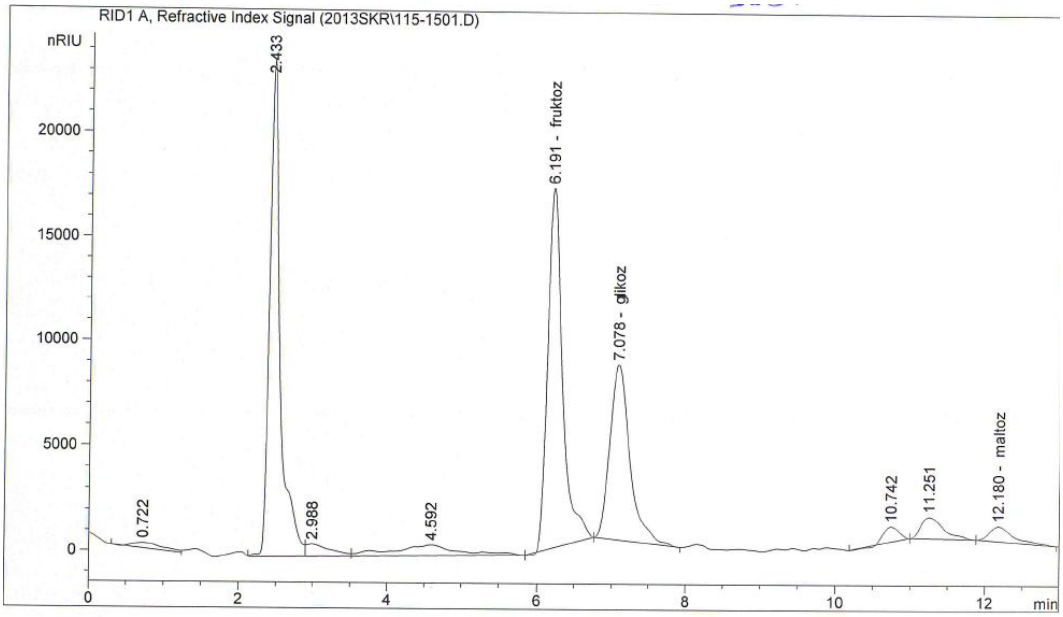
Şekil 17. Depolama başlangıcında (0. ay) çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı



Şekil 18. 20 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

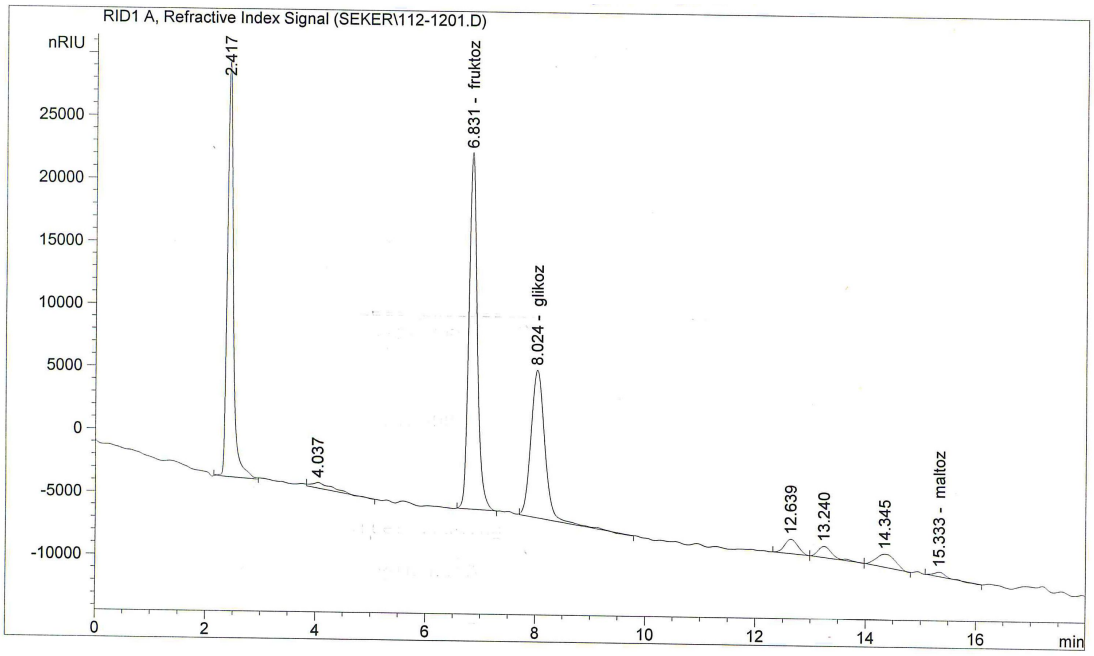


Şekil 19. 30 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

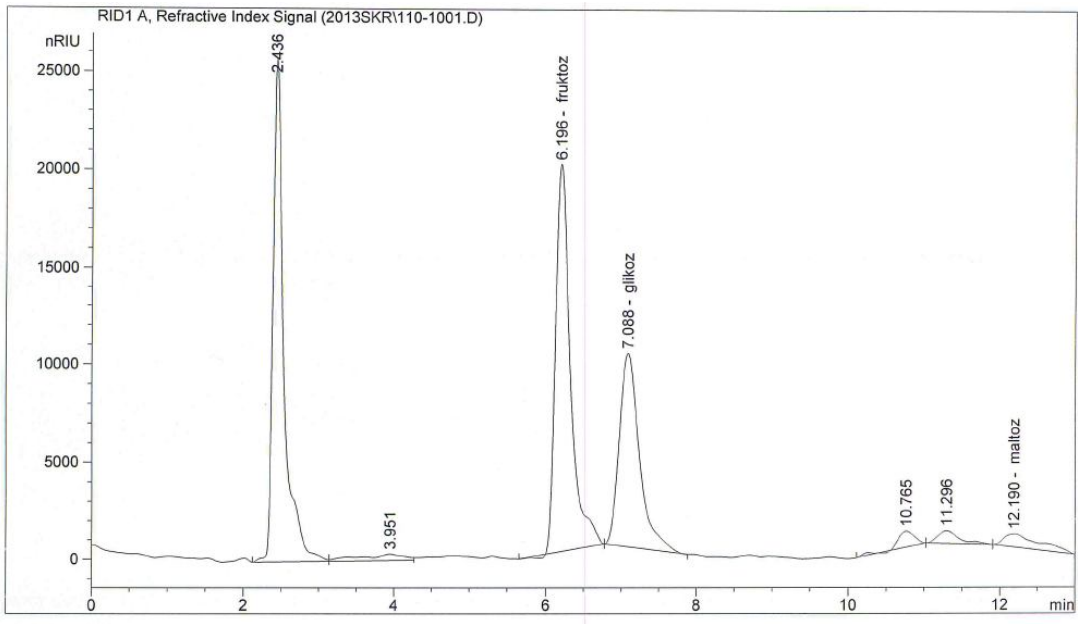


Şekil 20. 37 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

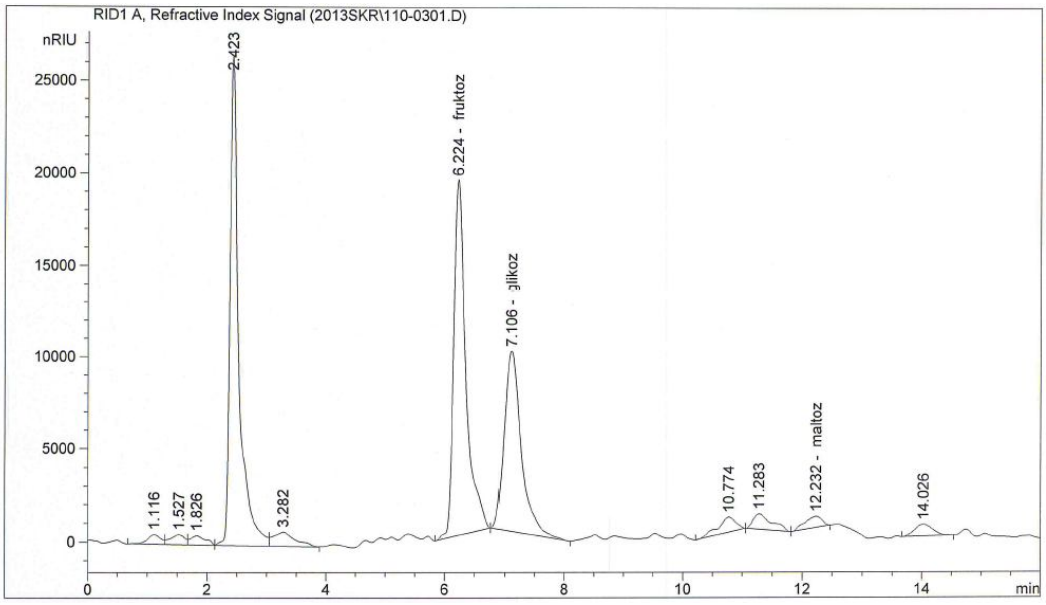
6. Fethiye Yöresinden elde edilen çam balı örneklerine ait şeker profili değişimleri



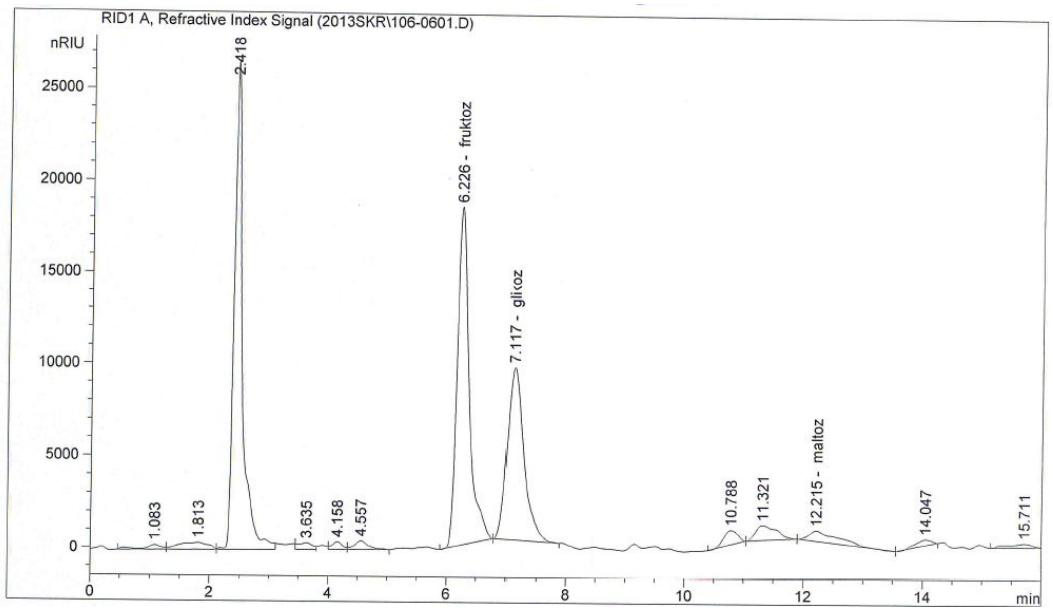
Şekil 21. Depolama başlangıcında (0. ay) çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı



Şekil 22. 20 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

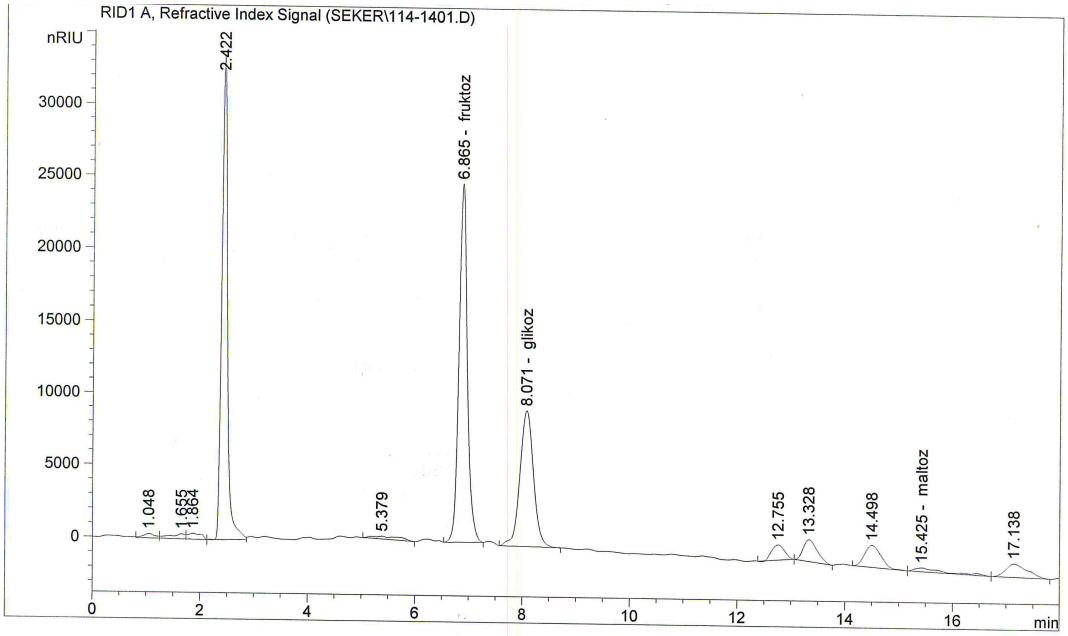


Şekil 23. 30 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

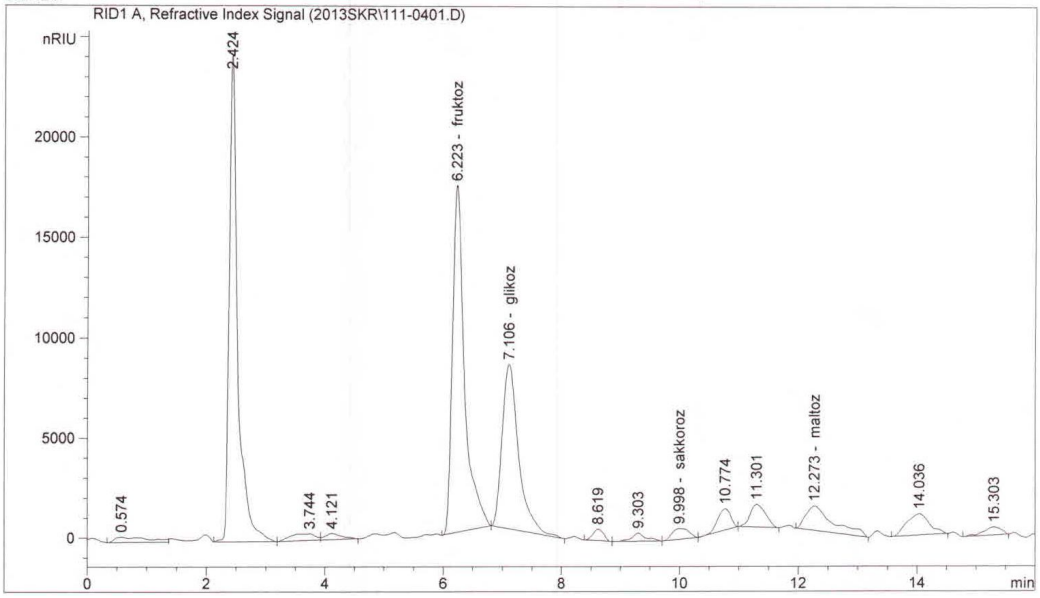


Şekil 24. 37 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

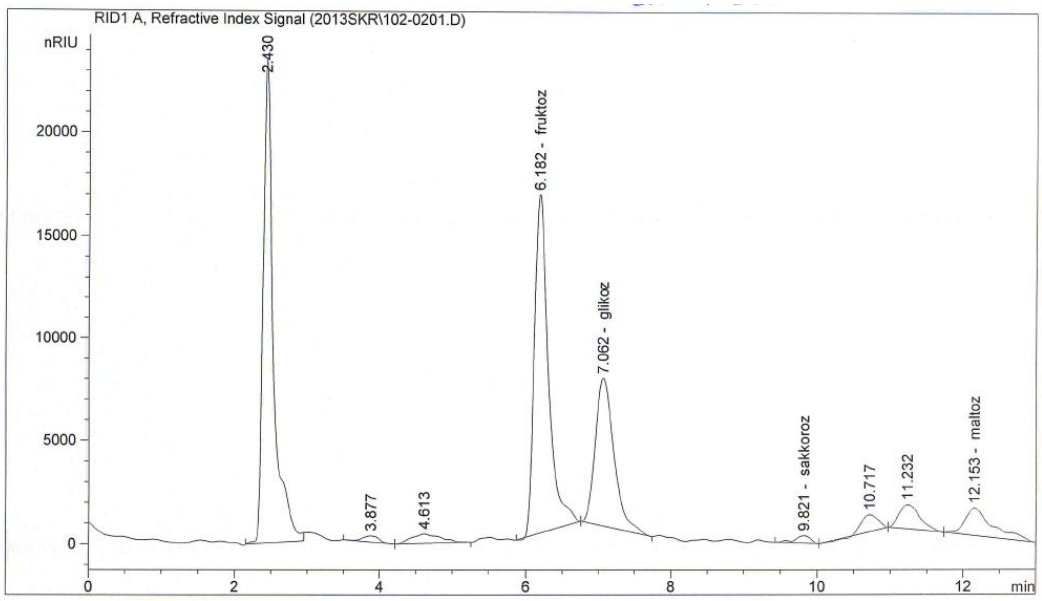
7. Ortaca Yöresinden elde edilen çam balı örneklerine ait şeker profili değişimleri



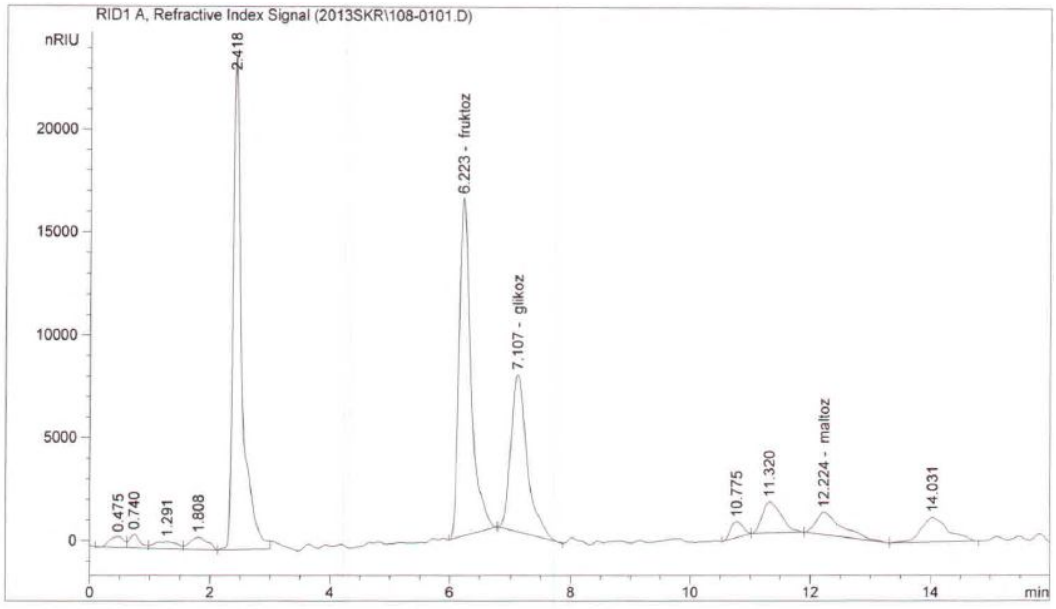
Şekil 25. Depolama başlangıcında (0. ay) çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı



Şekil 26. 20 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı



Şekil 27. 30 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı



Şekil 28. 37 °C de 12 ay depolanan çam balına ait şeker profili HPLC kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Filiz SAĞLAM
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 09.11.1981
Telefon : 0 332 617 28 00
Faks : 0 332 617 31 58
e-mail : fsaglam@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Atatürk Kız Lisesi, Selçuklu, KONYA	1999
Üniversite	:	Ankara Ünv. ,Ziraat Fak., Gıda Müh. Böl. Dışkapı, ANKARA	2003
Yüksek Lisans	:	Selçuk Ünv. Fen Bilimleri Ens. Gıda Müh. Ana Bilim Dalı, Selçuklu, KONYA	2007
Doktora	:	Selçuk Ünv. Fen Bilimleri Ens. . Gıda Müh. Ana Bilim Dalı, Selçuklu, KONYA	2015

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2003-2005	Atarlar Gıda A.Ş.	Gıda Müh.
2005-2011	Konya Ticaret Borsası	Gıda Müh.
2011-	Selçuk Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

UZMANLIK ALANI: Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi

YABANCI DİLLER: İngilizce