ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

TÜRK ÇAM BALININ ANALİTİK ÖZELLİKLERİ

Serap BİLGEN ÇINAR

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2010

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

TÜRK ÇAM BALININ ANALİTİK ÖZELLİKLERİ

Serap BİLGEN ÇINAR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz EKŞİ

Türkiye çam balı üretilen başlıca ülkedir ve bu araştırma çam balının analitik özelliklerinin belirlenmesi için tasarlanmıştır. Bu amaçla farklı 3 hasat yılından (2006, 2007 ve 2008) ve 9 farklı yöreden toplam 100 çam balı örneği toplanmıştır. Bal örneklerinde 27 farklı analitik parametre belirlenmiştir.

Bulgulara göre başlıca analitik parametrelerden nem miktarı ortalama % 15.62, toplam asitlik 27.55 meq/kg, lakton 2.58 meq/kg, fruktoz % 32.57, glukoz % 27.36 sakaroz % 1.19, fruktoz/glukoz 1.20, kül % 0.53, potasyum 1910 mg/kg, sodyum 49.20 mg/kg, potasyum/sodyum 43.20, prolin 612 mg/kg, elektriksel iletkenlik 1.26 mS/cm, $\delta^{13}C_{bal}$ ‰ -24.80, $\delta^{13}C_{protein}$ ‰-25.00 ve C4 şeker % 2.3'tür.

Varyans analizi; hasat yılına göre lakton, glukoz, fruktoz/glukoz, potasyum/sodyum, elektriksel iletkenlik ve $\delta^{13}C_{protein}$ açısından bal örnekleri arasındaki farkların önemli ($p<0.01$) olduğunu göstermektedir. Hasat yöresine göre ise nem, prolin, fruktoz/glukoz, elektriksel iletkenlik, HMF ve diastaz sayısı farkları önemlidir ($p<0.01$).

Buna göre % 99 güven aralığı ise nem için % 15.48-15.76, toplam asit 26.47-28.63 meq/kg, fruktoz % 32.08-33.06, glukoz % 26.53-28.19, sakaroz için maksimum %1.44, fruktoz+glukoz için % 58.73-61.12, prolin 569.41-653.83 mg/kg, kül % 0.50-0.55, potasyum 1832.28-1988.66 mg/kg, sodyum 44.33-54.00 mg/kg, potasyum/sodyum 39.67-46.76, $\delta^{13}C_{bal}$ için ‰ -24.62 ile ‰ -25.05 ve C4 şeker için maksimum % 2.97'dir.

Mart 2010, 81 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bal, salgı balı, çam balı, bal kalitesi, Türk balı

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

ANALITICAL PROPERTIES OF TURKISH PINE HONEY

Serap BİLGEN ÇINAR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Depertmant of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Aziz EKŞİ

Turkey is the main country where the pine honey is produced and this research is designed so as to determine the analytical characteristics of pine honey. For this purpose, in total, one hundred pine honey samples were collected from three different harvest years (2006, 2007 and 2008) and from different nine regions. In these honey samples, different twenty seven analytical parameters were stated.

According to findings, in the main analytical parameters, the moisture content in average is 15.62 %, total acidity 27.55 meq/kg, lakton 2.58 meq/kg, fructose 32.57 %, glucose 27.36 %, sucrose 1.19 %, fructose/glucose 1.20, ash 0.53 %, potassium 1910 mg/kg, sodium 49.20 mg/kg, potassium/ sodium 43.20, proline 612 mg/kg, electrical conductivity 1.26 mS/cm, $\delta^{13}C_{bal}$ ‰ -24.80, $\delta^{13}C_{protein}$ -25.00 and C4 sugar is 2.3 %.

Analysis of variance, according to harvest year, shows that the difference between honey samples in terms of lakton, glucose, fructose/ glucose, potassium/sodium, electrical conductivity and $\delta^{13}C_{protein}$ is significant. Also, according to harvest region, moisture, proline, fructose/glucose, electrical conductivity, HMF and diastase number distinctness are substantial.

According to this, 99 % confidence bounds for moisture is 15.48-15.76 %, for total acid 26.47-28.63 meq/kg, for fructose %32.08-33.06, for glucose 26.53-28.19 %, for sucrose maximum 1.44 %, for fructose+glucose 58.73-61.12 %, for proline 569.41-653.83mg/kg, for ash 0.50-0.55%, for potassium 1832.28-1988.66 mg/kg, for sodium 44.33-54.00 mg/kg, for potassium/sodium 39.67-46.76, for $\delta^{13}C_{bal}$ both ‰-24.62 and ‰-25.05 and for C4 sugar it is maximum 2.97 %.

March 2010, 81 pages

Key Words: Honey, honeydew honey, pine honey, honey quality, Turkish honey

TEŞEKKÜR

Araştırmanın her aşamasında destek ve yardımlarını gördüğüm tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Aziz EKŞİ (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü)'ye, çalışmam süresince fikirleri ile destek olan Tez İzleme Komitesi üyeleri hocalarım Sayın Prof. Dr. Çetin FIRATLI (Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü) ve Sayın Prof. Dr. Nevzat ARTIK (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü)'a çam balı örneklerinin teminini sağlayan Muğla Arı Yetiştiricileri Birliği Başkanı Sayın Ziya ŞAHİN'e ve karbon analizi konusunda yardımcı olan Balparmak firması yetkililerine teşekkür ederim.

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

Serap BİLGEN ÇINAR
Ankara, Mart 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET……i
ABSTRACT……ii
TEŞEKKÜR……iii
SİMGELER DİZİNİ……vi
ŞEKİLLER DİZİNİ……vii
ÇİZELGELER DİZİNİ……viii
1.GİRİŞ……1
2.KAYNAK ÖZETLERİ……7
2.1 Balın Tanımı ve Çam Balı……7
2.2 Balın Fiziksel Özellikleri……8
2.2.1 Renk……8
2.2.2 Granülasyon (Kristallenme)……9
2.2.3 Viskozite……10
2.2.4 Özgül ağırlık……11
2.2.5 Optik aktivite……11
2.2.6 Elektriksel iletkenlik……11
2.2.7 Balın diğer fiziksel özellikleri……12
2.3 Balın Kimyasal Özellikleri……13
2.3.1 Briks derecesi……13
2.3.2 Balın nem içeriği……14
2.3.3 Asitlik ve pH değeri……17
2.3.4 Kül içeriği……19
2.3.5 Protein ve prolin içeriği……20
2.3.6 Enzim aktivitesi……22
2.3.7 Şeker profili……24
2.3.8 Hidroksimetil furfural……27
2.3.9 Mineral profili……28
2.3.10 Karbon izotop oranı……29
2.3.11 Antioksidan aktivite……34
3. MATERYAL VE YÖNTEM……35
3.1 Materyal……35
3.2 Yöntem……36
3.2.1 Nem içeriği tayini……36
3.2.2 pH değeri ve asitlik tayini……36
3.2.3 Şeker profilinin belirlenmesi……37
3.2.4 Kül miktarı tayini……38
3.2.5 Mineral madde dağılımı……38
3.2.6 Elektriksel iletkenlik tayini……39
3.2.7 Prolin tayini……39
3.2.8 Diastaz sayısı tayini……40
3.2.9 Hidroksimetil furfural tayini……42
3.2.10 Karbon izotop ($\delta^{13}C$) analizi ve %C4 şeker oranı……43
3.3 İstatistik Analiz……44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI……45
4.1 Türk Çam Balının Genel Analitik Özellikleri……45
4.2 Çam Balının Yıllara Göre Analitik Özellikleri……49

4.2 Çam Balının Yörelere Göre Analitik Özellikleri.…….……..…..…….…55
5. TARTIŞMA VE SONUÇ……..…….....66
KAYNAKLAR…….…….....73
EKLER…….....78
EK 1 Şeker standartları ve bal örneğinin kromatogramları…….…….....79
EK 2 HMF standardı ve bal örneğinin kromatogramları…….……...…..…….80
ÖZGEÇMİŞ…….……..…….....81

SİMGELER DİZİNİ

HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromotografisi
HMF	Hidroksimetil furfural
ICP	Inductively Coupled Plasma
$\delta^{13}C_{protein}$	Baldan izole edilen proteinin C13/C12 oranı
$\delta^{13}C_{bal}$	Balın C13/C12 oranı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Hidroksimetil furfural……...……....24
Şekil 2.2 Calvin-Benson döngüsü (C3 döngüsü)…….....28
Şekil 2.3 Slack döngüsü (C4 döngüsü)……...…….....28

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Türkiye'nin yıllara göre bal üretimi……...….1
Çizelge 1.2 Yıllar itibariyle Türkiye'nin toplam bal ihracatı…….....2
Çizelge 1.3 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre
Türk ballarının genel özellikleri……..…4
Çizelge 2.1 Polonya salgı ballarının fiziksel ve kimyasal özellikleri……..…....10
Çizelge 2.2 Çam balının fiziksel ve kimyasal özellikleri…….....14
Çizelge 2.3 Avrupa'daki bal tiplerinin fizikokimyasal özellikleri…….....16
Çizelge 2.4 Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden toplanan
balların kimyasal kompozisyonu……..19
Çizelge 2.5 Hatay yöresi ballarının kimyasal bileşimi……..……...……20
Çizelge 2.6 İsrail ballarının fiziko-kimyasal özellikleri……...…...23
Çizelge 2.7 Muğla ili Ula yöresi çam ballarının kimyasal özellikleri…….....25
Çizelge 2.8 İspanya salgı ballarının şeker profili……..…26
Çizelge 2.9 Saf bala ilave edilen %C4 şeker, bal ve protein
δ‰ değeri ve hesaplanan %C4 şeker tablosu……..…….....…33
Çizelge 3.1 Bal numunelerinin kodları ile yıllara yörelere göre dağılımı…….…...35
Çizelge 3.2 12 adet örneğin aynı anda çözümlenmesi için
belirlenen mikrodalga programı…….....….....….....38
Çizelge 3.3 Bal çözeltisi ve reaktif hacimleri ile karşılık gelen
diastaz sayısı……..…....42
Çizelge 4.1 Çam balının doğal analitik özellikleri…….....46
Çizelge 4.2 2006 yılına ait çam balının analitik özellikleri……...……..…….51
Çizelge 4.3 2007 yılına ait çam balının analitik özellikleri……...……..…….52
Çizelge 4.4 2008 yılına ait çam balının analitik özellikleri……...……..…….53
Çizelge 4.5 Muğla(Merkez) yöresi çam balı örneklerinin
analitik özellikleri…….....56
Çizelge 4.6 Söke yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri.....……..57
Çizelge 4.7 Bodrum yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri.....……..58
Çizelge 4.8 Datça yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri.....…59
Çizelge 4.9 Marmaris yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri.....60
Çizelge 4.10 Köyceğiz yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri.....……61
Çizelge 4.11 Ula yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri.....…….62
Çizelge 4.12 Ortaca yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri.....……..63
Çizelge 4.13 Fethiye yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri.....……..64
Çizelge 5.1 Kristallenme görülen ballar ve glukoz/su oranları……68
Çizelge 5.2 Çam balının tanı değerleri (%99 güven aralığında)……..…….....71

1.GİRİŞ

Türkiye zengin bitki örtüsü, uygun ekolojisi ve koloni varlığı açısından arıcılıkta önemli bir yere sahiptir.

Ülkemizde arıcılık, arılı kovan sayısı bakımından son yıllarda büyük artışlar göstererek dünya sıralamasında üst noktalara gelmiştir. FAO verilerine göre 2006 yılı itibariyle dünyada yaklaşık 74 milyon arı kovanı bulunmakta ve bunlardan yaklaşık 1,4 milyon ton bal üretilmektedir. Çin 7,4 milyon arı kovanı ile dünyanın en çok arı kovanı sahibi olan ve en çok bal üreten ülkesidir. 2008 yılı bal üretiminde Çin'i Türkiye, Arjantin, Ukrayna ve ABD izlemektedir (Anonymous 2010). Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre ise Türkiye'nin 2008 yılı bal üretimi 81.364 tondur (Çizelge 1.1).

Çizelge1.1 Türkiye'nin yıllara göre bal üretimi (Anonim 2008a)

ÜRETİM YILI	YENİ KOVAN (adet)	ESKİ KOVAN (adet)	BAL (ton)
2000	4 067 514	199 609	61 091
2001	3 931 301	184 052	60 190
2002	3 980 660	180 232	74 554
2003	4 098 315	190 538	69 540
2004	4 237 065	162 660	73 929
2005	4 432 954	157 059	82 336
2006	4 704 733	146 950	83 842
2007	4 690 278	135 318	73 935
2008	4 750 998	137 963	81 364

Dünyada ve Türkiye'de kırsal kalkınma açısından önemli olan arıcılık faaliyeti çok sayıda üretici için son yıllarda ana gelir kaynağı olmaya başlamıştır. Buna bağlı olarak dünya ölçeğinde bal ticareti gelişmekte ve rekabet artmaktadır. Dünya bal ihracatında en önemli

ülkeler Arjantin ve Çin'dir. En fazla bal ithalatı AB ülkelerince yapılmakta olup, dünya ithalatındaki payı yaklaşık %50 dolayındadır. En fazla bal tüketilen ülkeler ise Çin, ABD, Almanya ve Türkiye'dir (Günaydın 2009). Türkiye'de üretilen balların önemli bir miktarı başta Almanya olmak üzere birçok Avrupa ülkesine, Suudi Arabistan, K.K.T.C., Amerika Birleşik Devletleri, Irak ve Kuveyt ile son yıllarda da İtalya ve İspanya'ya ihraç edilmektedir. Fakat 2004 yılı bal ihracatı 5685 ton iken 2008 yılında bal ihracatı 397 ton'a düşmüştür (Çizelge 1.2).

Çizelge 1.2 Yıllar itibariyle Türkiye'nin toplam bal ihracatı(Anonim 2008b)

Yıl	2004	2005	2006	2007	2008
Miktar (ton)	5685	2142	1916	397	397
Değer (bin $)	16329	6564	5499	1758	2286

Balın kalitesi esas olarak, bitkisel kaynağı ve kimyasal bileşimi ile değerlendirilmektedir. Farklı bölgelerde üretilen ve farklı bitkisel orijinli balların bileşimi farklıdır. Piyasada saf balların yanında oldukça fazla tağşiş edilmiş bal bulunmaktadır. Taklit ve tağşiş uluslararası pazarların ve küresel rekabetin açılmasından kaynaklanan ve giderek artan bir olaydır. Bunun başlıca nedeni kolay kazanç sağlamasıdır. Yasal olmayan bu olaya endüstrinin de göz yumduğu bilinmektedir. Günümüzde, bu sahteciliği sınırlamak ve risklerini azaltmak için gıdaların uygun yöntemlerle etkili bir şekilde kontrol edilmesi zorunludur (Cotte vd. 2003).

Sanayileşme, tarımda pestisitlerin yaygın kullanımı, meraların tahrip edilmesi ve iklim değişiklikleri, doğal florada önemli zararlara yol açmaktadır. Bu nedenle üreticiler, özellikle ana nektar akımı dönemlerinde doğal floradan yeteri kadar bal alamadıkları durumlarda arılara şeker şurubu vererek bal üretmektedirler (Karkacier vd. 2000).

Bunun yanı sıra piyasada, farklı çeşitteki balların karıştırılmasından kaynaklanan orjinal adının özelliklerini taşımayan, şeker şuruplarına aroma ve boya ilave edilen ve doğal

ballara çeşitli şeker şurupları, su, nişasta gibi maddeler katılmak suretiyle elde edilen ballar bulunmaktadır. Baldaki tağşişin saptanması için bal tiplerinin doğal bileşimlerinin çok iyi tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla; balın bitkisel kaynağının belirlenmesi için polen analizi yapılırken, gerçeklik kontrolü için kimyasal özellikleri belirlenmektedir (Sunay 2003, Cotte vd. 2003).

Çam balı, arıların çiçek nektarı yerine bir aracı böceğin salgısını kullanarak ürettiği bir baldır. Çam balı üretiminde, çam pamuklu böceği (*Marchalina hellenica*) veya halk arasında Basra böceği denilen böceğe gereksinim duyulmaktadır. Bu böcek sadece kızılçam, karaçam ve halep çamında yaşamakta ve çamın öz suyunu emerek beslenmektedirler (Anonim 2009). Ülkemiz bitki zenginliği ve çeşitliliği ile dünyanın önemli bal üreticisi ülkeleri arasında yer almaktadır. Türkiye'de üretilen balın yaklaşık %40'ını çam balı oluşturmaktadır. Çam balı üretiminde ise yıldan yıla değişiklik göstermekle beraber ortalama 20.000 ton ile ülkemiz dünya birincisidir ve çam balının çok önemli bir kısmı ihraç edilmektedir (Sunay vd. 2004, Sunay 2008).

Dünyada çam balının %90'ı Türkiye'de, %10'u ise Yunanistan'da üretilmektedir. Türkiye çam balı üretiminin %75-80'i Muğla'daki kızılçam ormanlarından karşılanmaktadır ve çam balı üretim alanının %80'ni de Muğla ilindedir (Tananaki vd. 2007, Anonim 2009 a, b). Üretimin kısıtlı olmasına karşılık talebin yıldan yıla artması çam balında da hile olasılığını gündeme getirmekte ve bu durum ihracatı da olumsuz etkilemektedir. Bir balın hileli olup olmadığı öncelikle gıda kodeksine uygunluğu veya aykırılığı ile değerlendirilmektedir.

Türkiye'de 17 Aralık 2005 tarih ve 26026 sayılı Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren Türk Gıda Kodeksi 2005/49 sayılı Bal Tebliği'nde piyasaya sunulan veya insan tüketimi amacıyla herhangi bir gıda maddesinde bileşen olarak kullanılan balın taşıması gereken özellikler Avrupa Birliği mevzuatına uyum kapsamında belirlenmiştir. Çizelge 1.3'de Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre Türk ballarının genel özellikleri verilmiştir (Anonim 2005).

Çizelge 1.3 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre Türk ballarının genel özellikleri (Anonim 2005)

Bileşim öğesi	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Nem (en fazla)	% 20 % 23 (püren-*Calluna* ballarında)	% 20	% 20	% 23 % 25 (püren- *Calluna* kaynaklı fırıncılık ballarında)
Sakkaroz (en fazla)	5 g/100g 15 g/100g (Yalancı akasya –*Robina psedoacacia*, adi yonca-*Medicago sativa, Banksia meziesii* çiçek balı, tatlı yonca-*Hedysarum*, kırmızı okaliptüs-*Eucalyptus camadulensis*, meşin ağacı-*Eucryhia lucida-Eucyrphia milliganii*, narenciye ballarında) 10 g/100g (Lavanta çiçeği-*Lavandula spp., Boraga officinalis* ballarında)	5 g/100g 10 g/100g (Kızıl çam *Pinus brutia* ve fıstık çamlarından *Pinus pinea* elde edilen salgı ballarında)	5 g/100g	5 g/100g
Fruktoz +Glukoz (en az)	100g'da 60 gram	100g'da 45 gram	100g'da 45 gram	-
Fruktoz / Glukoz	0,9 – 1,4	1,0 - 1,4	1,0 - 1,4	-
Suda çözünmeyen madde (en fazla)*	0,1 g/100g	0,1 g/100g	0,1 g/100g	0,1 g/100g
Serbest asitlik (en fazla)	50 meq/kg	50 meq/kg	50 meq/kg	80 meq/kg
Elektriksel iletkenlik	En fazla 0.8 mS/cm (Kocayemiş-*Arbutus unedo*, çan otu-*Erica,* okaliptüs, ıhlamur-*Tilia spp.*, süpürge çalı-*Calluna vulgaris*, okyanus mersini-*Leptospermum* ve çay ağacı-*Melaleuca spp'* den elde edilenler hariç olmak üzere) En az 0.8 mS/cm (Kestane balında)	En az 0.8 mS/cm	En fazla 0.8 mS/cm En az 0.8 mS/cm (kestane balı ve salgı balı karışımlarında)	En fazla 0.8 mS/cm

Çizelge 1.3 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre Türk ballarının genel özellikleri (Anonim 2005) (devam)

Bileşim öğesi	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Diastaz sayısı (en az)	8 3 (Narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim bulunan ve doğal olarak HMF miktarı 15 mg/kg'dan fazla olmayan balda)	8	8	-
HMF (en fazla)**	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg	-
Balda protein ve ham bal delta Cl3 değerleri arasındaki fark	-1.0 veya daha pozitif	-1.0 veya daha pozitif –1,6 veya daha pozitif (Kızılçam *Pinus brutia* ve fıstık çamlarından *Pinus pinea* elde edilen salgı ballarında)	-1.0 veya daha pozitif	-1.0 veya daha pozitif
Balda protein ve ham bal delta Cl3 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı (en fazla)	%7	%7 %10 (Kızılçam *Pinus brutia* ve fıstık çamlarından *Pinus pinea* elde edilen salgı ballarında)	%7	%7
Prolin miktarı (en az)	180 mg/kg	180 mg/kg	180 mg/kg	180 mg/kg
Naftalin miktarı (en fazla)	10 ppb	10 ppb	10 ppb	10 ppb

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

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

Çam balı, dünyada neredeyse sadece Türkiye'de üretilmesine ve ülkemiz için önemli bir ihracat ürünü olmasına rağmen, fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkındaki bilgiler yeterli değildir. Bu nedenle çalışmamızda Türk çam balının analitik özelliklerinin farklı yöre ve farklı hasat yılları gibi faktörler dikkate alınarak belirlenmesi ve böylece kalite ve gerçeklik kontrolüne katkıda bulunulması amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Balın Tanımı ve Çam Balı

Bal; bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı (*Apis mellifera)* tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğratılan, su içeriği düşürülen ve petekte depolanarak olgunlaştırılan doğal üründür (Anonim 2005).

Ballar arıların kullandığı kaynağa göre çiçek ve salgı balı olarak sınıflandırılır.
Çiçek balı; arıların bitki çiçeklerindeki nektarlardan yaptıkları baldır (Anonim 2002). (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; bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarından elde edilen baldır (Anonim 2002, Anonim 2005). (Bu grubun tipik örnekleri ise; çam balı, meşe balı, köknar balı ve yaprak balıdır).

Üretim veya pazara sunuş şekline göre ise, petekli bal, süzme bal, petekli süzme bal, sızma bal, pres balı ve filtre edilmiş bal gibi sınıflardan söz edilmektedir. Bunların dışında kalan ve kendine özgü doğal koku ve tada sahip olmayan veya fermantasyon başlamış veya fermente olmuş veya yüksek sıcaklıkta işlem görmüş, endüstriyel amaçlı kullanıma uygun veya diğer gıda maddelerinin üretiminde bileşen olarak kullanmaya uygun bala da "fırıncılık balı" denilmektedir (Anonim 2005).

Bal ülkemizde daha çok doğrudan tüketilmektedir. Bunun yanı sıra çeşitli gıdaların üretiminde bir bileşen olarak da kullanılmaktadır. Bu nedenle gıda endüstrisinde geniş bir uygulama alanı vardır (Güler 2005).

1960'lı yıllara kadar bazı Avrupa'lı arı yetiştiricileri salgıların böceklerden geldiğine inanmasa da, daha 1696 yılında Van Leeuwenheok salgıların böcekler tarafından üretildiğini belirtmiş, Ehrenfels (1829) ise salgıların bitkilerden kaynaklandığını düşünmüştür. Salgıların böceklerden kaynaklandığı daha sonra Stern (1841), Stoehr (1842), Noerdlinger (1854) ve Buechen (1891) tarafından da belirtmiştir (Pechhacker 2008).

Çam ağaçlarında elde edilen salgı, hem Yunanistan ve hem de Türkiye'de aynı böcek (*Marchalina hellenica*) tarafından üretilmektedir (Tananaki vd. 2007). *Marchalina hellenica* mart ortalarından sonra çam ağaçlarında görülmeye başlanmakta ve her yıl bir nesil üremektedir. Ağaç kabuklarının altında ve küçük oyuklarda salgıladığı pamuk gibi bir örtü ile kendini saklamakta, çam ağacını emerek beslenmekte, pembemsi kırmızımsı ve tatlı salgı damlacıkları oluşturmaktadır. Arı tarafından çam balına dönüştürülen işte bu damlacıklardır (Hatjına ve Bouga 2009).

2.2 Balın Fiziksel Özellikleri

Balın kalite düzeyini tanımlamada kullanılan başlıca fiziksel özellikleri; renk, granülasyon ya da kristalleşme, viskozite, yoğunluk ve özgül ağırlık ve elektriksel iletkenliktir.

2.2.1 Renk

Balın sınıflandırılmasında önemli kalite kriterlerinden biri de renktir (Castro vd. 1992). Balın rengi, nektar kaynağına bağlı olduğu kadar coğrafik ve mevsimsel koşullara da bağlıdır (Anupama vd. 2003).

Açık renkli balda, suda çözünen renk pigment miktarı, yağda çözünenlerden daha fazladır. Koyu renkli bal da ise durum tamamen tersinedir. Yağda çözünen renk maddeleri karotenoidlerden oluşmaktadır. Ayrıca polenden ekstrakte edilen flavonoidler

pigment ve karbonil-amino reaksiyonu sonucunda oluşan melanoidinler de balın rengine katılmaktadır (Ötleş 1995). Balın depolanması sırasında renk değişiklikleri 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 belirtilmektedir (Gonzales vd. 1999).

Koyu renkli ballarda aminoasitler ve şekerler arasında yoğun bir etkileşim olduğu öne sürülmektedir. Ayrıca balın rengi ile içerdiği kül miktarı arasında pozitif bir korelasyon bulunmaktadır (Tolon 1999, Şahinler 2001). Balın rengi kökeni ile de ilgilidir. Mladenovic vd. (2008)'e göre Sırbistan'daki, Manzanores vd. (2008)'e göre Kanarya Adaları'ndaki, Perez vd. (2008)'e göre İspanya'daki salgı balları, nektar ballarına göre daha koyu renklidir. Balın rengi genellikle "pfund skalası"na göre mm olarak belirtilmektedir. Avrupa'daki bal tipleri üzerine yapılan bir araştırmaya (Oddo 2004) göre, en açık renkli olan 12.9 mm pfund değeri ile akasya balı, en koyu renkli olan ise 86.6 ve 87.9 mm pfund değeri ile salgı balı ve kestane balıdır.

2.2.2 Granülasyon (Kristallenme)

Normal koşullarda çözelti halinde bulunan bir karışımdaki çözünen madde konsantrasyonu arttığında karışım önce doygun çözeltiye dönüşmekte daha sonra çözünen madde sıvıdan ayrılarak kristalleşmektedir (Ötleş 1995). Balın kristalizasyonu ve kristallerin büyüklüğü ısıl işlem uygulanıp uygulanmadığına, sıcaklık dalgalanmasına su içeriğine ve fruktoz/glukoz oranına bağlıdır (Tosi 2002).

Ülkemizde genellikle balın petek yüzeylerinin 1/2-2/3'ü sırlanması ve balın yeteri kadar olgunlaşmadan hasat edilmesi çok su içermesine, dolayısıyla erken kristalleşmesine ve fermantasyonuna neden olmaktadır (Tolon 1999). Kristalizasyon, kristal tanesinin inceliği ve sağlamlığı ile tanımlanır. Isıtılmamış bir bal, genelde doğal olarak içerdiği kristal yapıların sayısına bağlı olarak ince tanelidir. Fermantasyondan ve granülasyondan korunmak için ısıtılan balda daha az fakat daha büyük kristal

oluşmaktadır (Ötleş 1995). Balın granül yapısı ticarette önemli bir kalite kriteridir ve kristalizasyonun birçok dezavantajı vardır. En önemli dezavantajı balın işlenmesindeki ve akışkanlığındaki güçlüktür. Bu nedenle dolum ve ambalajlama makinelerinin verimli çalışması engellenmekte ve ayrıca balın görünüşü de değişmektedir. Çoğu tüketici ise kristallenmiş baldan hoşlanmamaktadır (Tosi 2002).

2.2.3 Viskozite

Viskozite bir maddenin akmaya karşı direnci olarak tanımlanmaktadır. Yoğun balların viskoziteleri yüksek ve akışları yavaştır. Ayrıca viskozite balın kompozisyonuna, özellikle nem içeriğine bağlıdır (Ötleş 1995). Viskozitesi yüksek olan balların süzülmesi sırasında petek gözlerinden ayrılması oldukça güçtür. Balın yüksek viskoziteye sahip olması, şeker konsantrasyonu yüksek bir çözelti olmasından kaynaklanmaktadır (Azeredo vd. 2003). Anupama vd. (2003) Hindistan'da piyasada satılan balların viskozitelerini 1.79 ile 13.8 mPa.s aralığında ölçmüşlerdir. Polonya'daki salgı ballarının viskozitesi ise ortalama 1.586 mPa.s olarak saptanmıştır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Polonya salgı ballarının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Popek 2002)

Özellikler	Değerler
Asitlik (meq/kg)	3.53±0.31
Toplam kül(%)	0.5609±0.0615
İndirgen şeker (%)	69.07±2.73
Toplam şeker(%)	73.19±2.99
Sakkaroz (%)	3.89±0.33
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	0.997±0.60
Viskozite (mPa. s)	1.586±0.042

2.2.4 Özgül ağırlık

Bir maddenin yoğunluğu, birim haciminin ağırlığıdır. Özgül ağırlık bir maddenin belirli bir sıcaklıktaki, birim hacim ağırlığının, aynı hacimdeki suyun ağırlığına oranıdır. Balın özgül ağırlığı, nem miktarı ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir ve 20 ^{o}C'de ortalama 1.4225 g/mL 'dir (Ötleş 1995, Tolon 1999). Balın yüksek yoğunluğu, şeker içeriğinin yüksek olmasından dolayıdır (Azeredo vd. 2003).

2.2.5 Optik aktivite

Mono ve oligosakkaritler asimetrik karbon atomu içerdikleri için optikçe aktiftir. Başka bir deyişle polarize ışığı sağa (+) veya sola (-) doğru çevirmektedir. Balın içerdiği monosakkaritlerden β- D fruktozun spesifik çevirme derecesi -133.5, α- D glukozunki +52.7 ve bir disakkarit olan sakkarozunki ise +66.5'tir (Telefoncu 1993, Saldamlı 1998). Balın polarize ışığı çevirmesi bal tiplerine göre değişmektedir. Salgı balları polarize ışığı sağa çevirmektedir başka bir deyişle spesifik optik çevirmesi pozitiftir (Tolon 1999, Ivanov 2008) ve Oddo vd. (2004)'in bulgularına göre çevirme derecesi ortalama +13.9'dur.

2.2.6 Elektriksel iletkenlik

Ballarda elektriksel iletkenlik balın botanik orjininin belirlenmesinde önemli bir kriterdir. Elektriksel iletkenlik salgı balları için önemli bir karakteristiktir ve çoğunlukla salgı ve çiçek ballarının birbirinden ayırt edilmesi için kullanılır (Marghitaş 2008). Genellikle çiçek ballarının elektriksel iletkenliği salgı ballarından daha düşüktür (Bogdanov 1996). Crane (1975)'e göre elektriksel iletkenlik organik asitler, proteinler, şekerler, ve minerallere bağlıdır (Sigh ve Bath 1997, Terrab vd. 2003). Dolayısıyla balların elektriksel iletkenliği ile kül içeriği arasında lineer bir ilişki bulunmaktadır (Piazza vd. 1991).

Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2005)'ne göre çiçek balları için elektriksel iletkenlik en fazla 0.8 mS/cm, salgı balları için ise en az 0.8 mS/cm olmalıdır.

Açelya benzeri çiçeklerin balları ile narenciye ballarının elektriksel iletkenliği düşüktür. Kestane balı ve salgı balı koyu renklidirler ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler (Oddo 1995). İspanya'daki salgı ballarında elektriksel iletkenliğin nektar ballarına göre daha yüksek olduğu ve bu nedenle salgı balının orjinini belirlemede en iyi kriterlerden birisinin de elektriksel iletkenlik olabileceği belirtilmektedir (Perez vd. 2008).

Sanz vd. (2005) İspanya ballarının ortalama elektriksel iletkenliğini 0.513 mS/cm ve Manzanares vd.(2008) ise İspanya'nın Kanarya Adaları'ndan toplanan salgı ballarının elektriksel iletkenliğini 1.334 mS/cm olarak bildirmektedir. Ayrıca İspanya'nın Madrid yöresi salgı ve nektar ballarının elektriksel iletkenliği 0.119 mS/cm- 1.515 mS/cm arasında değişmektedir (Soria vd. 2004).

Batista vd. (2008)'in Portekiz salgı ballarında belirlediği elektriksel iletkenlik değerleri oldukça yüksektir ve 0.8-1.2 mS/cm arasındadır. Portekiz'in Luso bölgesi ballarının elektriksel iletkenliği ise ortalama 419.6 µS/cm olarak saptanmıştır (Silva vd. 2009). İrlanda'da iki farklı hasat döneminde toplanan bal örneklerinde saptanan elektriksel iletkenlik ortalama 0.3 mS/cm'dir (Downey vd. 2005). Mladenovic vd. (2008) ise Sırbistan'ın güney ve kuzeyinden toplanan salgı ballarının elektriksel iletkenliğini ortalama 1.077 mS/cm olarak belirlemiştir.

2.2.7 Balın diğer fiziksel özellikleri

Bir maddenin higroskopik özelliği, o maddenin havadan nemi ayırma yeteneği olarak bilinir. Balın nem içeriğindeki artış, balın fermente olmasına yol açacağından, bu özelliğin bilinmesi çok önemlidir (Ötleş 1995). Bal, ısıya karşı duyarlı bir gıdadır. % 14 nemdeki balın özgül ısısı 20^{o}C'de 0.54 cal/g/^{o}C'dir. Balın yüzey gerilimi 45-50 Dyn/cm (20^{o}C'de) ve kalori değeri 304 cal/100g'dır (Ötleş 1995).

2.3 Balın Kimyasal Özellikleri

Bal genellikle içerdiği kimyasal bileşiklerin analizi ile tanımlanmaktadır. Balın depolama kalitesi, granülasyonu, viskozitesi, lezzetine besin kalitesi de bu bileşiklere bağlı olduğu için endüstri açısından oldukça önemlidir (Joshi 2000). Bal kalitesi coğrafik şartlara bağlı olarak ülkeden ülkeye hatta aynı ülkede bölgeden bölgeye büyük farklılık göstermektedir.

Gelişen teknoloji sayesinde balların nitelikleri detaylı bir biçimde belirlenmektedir (Güler 2005). Balın kimyasal bileşimi ve özellikleri arıların ziyaret ettiği bitkilere, dolaylı olarak toprağa ve iklim koşullarına da bağlıdır (Perez vd. 2008). Bu nedenle piyasaya sunulan balların kalitesi Anupama vd. (2003)'e göre coğrafik bölgeye, iklim koşullarına, nektar kaynağına, uygulanan prosese ambalajlama tekniğine ve depolama süresine bağlı olarak farklılık göstermektedir.

Balın tanımlanmasında kullanılan başlıca kimyasal özellikler; nem içeriği, pH değeri ve asitlik, kül içeriği ve mineral madde profili, protein ve prolin miktarı, karbon izotop oranı, enzim aktivitesi, hidroksi metil furfural içeriği ve antioksidan aktivitesidir.

2.3.1 Briks derecesi

Briks derecesi, ağırlıkça suda çözünen maddelerin yüzdesidir ve balın briksi daha çok içerdiği şekerlerden kaynaklanmaktadır (Cavia vd. 2002). Hileli balın briks değeri ve şeker içeriği doğal balınkinden farklı olabilmektedir. Balın doğal briks derecesinin % 78.8- 84.0 arasında ve ortalama 81.9 dolayında olduğu belirtilmektedir. Ayrıca nem ve şeker içeriği arasında da bir ilişki bulunmaktadır (Conti 2000). Anupama vd. (2003) Hindistan'da piyasada satılan balların briks değerlerinin 76 ile 81.5 aralığında olduğunu saptamıştır. Portekiz'in Luso bölgesi ballarının briks değerinin ise % 80.7 olduğu belirtilmiştir (Silva vd. 2009).

Haroun (2006)'un bulgularına göre çam balının briks derecesi % 81.34-83.35 arasında değişmektedir (Çizelge 2.2).

ÇİZELGE 2.2 Çam balının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Haroun 2006)

Analitik Değerler	**Ortalama**	**Değişim Aralığı**
Nem (%)	16.90	14.90- 15.78
Briks (%)	82.45	81.34- 83.35
pH Değeri	4.36	3.95- 4.95
Serbest asit (meq/kg)	27.16	20.50- 32.20
Lakton (meq/kg)	3.18	1.70-4.50
Toplam asitlik (meq/kg)	30.84	22.20-36.20
Protein (µg/g bal)	853.86	717.00- 1122.00
Fruktoz (%)	30.61	27.24- 35.06
Glukoz (%)	23.51	19.98- 28.10
Sakkaroz (%)	3.02	1.59- 4.76
F/G	1.31	1.12- 1.43
Glukoz/nem	1.49	1.25- 1.85
Diastaz sayısı	13.85	8.5-21.40

2.3.2 Balın nem içeriği

Petekteki balın nemi, arı tarafından nektarın olgunlaştırılmasından sonraki 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 vd. 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 2001).

Balın nem içeriği balın depolanması sırasında granülasyonu ve fermantasyonunun stabilitesi için önemli bir faktördür (Sigh ve Bath 1997). Ayrıca balın kalitesinin önemli bir göstergesidir (Messallam ve El Shaarawy 1987). Farklı bal tiplerinin nem içerikleri önemli farklılıklar gösterir (Sigh ve Bath 1997). Balın nem oranının yüksek olması, hem mikrobiyel bozulmaya hem de kristalizasyona neden olduğu için raf ömrünü kısıtlamaktadır (Tosi vd. 2002, Rodriguez vd. 2004). Fazla nemin balın maya fermantasyonu sonucu bozulmasına ve buna bağlı olarak tat ve aroma değişimine neden olabileceği de belirtilmektedir (Costa vd. 1999, Lazaridou vd. 2004).

Avrupa'da yapılan bir çalışmada nem içeriğinin ayçiçeği balında % 17.8, salgı balında % 16.1, narenciye balında % 16.6, kestane balında % 17.5 olduğu saptanmıştır (Çizelge 2.3) (Oddo 2004). Anupama vd. (2003)'in bulgularına göre Hindistan piyasasındaki balların nem içeriği % 17 ile % 22.6 arasında değişmektedir. Brezilya'nın değişik bölgelerinde satılan farklı bitki kaynaklı balların nem içeriği % 20'nin altında bulunmuştur (Azerodo vd. 2003).

Haroun (2006)'a göre Türkiye'deki çam ballarının nem içeriği % 14.90 ile % 16.90 arasında ve ortalama % 15.78'dir (Çizelge 2.2). Marinova vd. (2008) ise Bulgaristan'ın Strandja bölgesindeki salgı ballarının nem içeriğini % 15.24 ile % 17.88 aralığında bulmuştur. Mladenovic vd. (2008)'in, güney ve kuzey Sırbistan'dan toplanan salgı ballarında belirlediği nem oranı % 16.26'dır.

İspanya'daki yapılan bir çalışmada balların nem içeriği ortalama % 16.22 bulunmuştur (Sanz vd. 2005). İspanya'da yapılan başka bir çalışmada ise Madrid kentinden toplanan salgı ve çiçek ballarının nem içeriğinin % 13.0 ile % 18.7 aralığında olduğu saptanmıştır (Soria vd. 2004). Downey vd. (2005), İrlanda adasındaki üreticilerden arka arkaya iki hasat döneminde toplanan toplam 50 adet bal örneği de nem içeriği % 15.6- 20.6 aralığında ortalama % 17.6 bulunmuştur. Popek (2002) Polonya'daki bal tiplerinin tanımlanması üzerine yapmış olduğu çalışmada salgı ballarının nem içeriğini ortalama % 16.10 bulmuştur (Çizelge 2.1). Portekiz'in Luso bölgesine ait balların nem miktarı ise ortalama 16.65 olarak belirtilmektedir (Silva vd. 2009).

Çizelge 2.3 Avrupa'daki Bal Tiplerinin Fizikokimyasal Özellikleri (Oddo 2004)

	Bal Tipleri									
Fizikokimyasal parametreler	Kolza Balı (n=715)	Akasya Balı (n=715)	Biberiye Balı (n=515)	Salgı Balı (n= 721)	Süpürge otu balı (n=219)	Kestane balı (n=495)	Narenciye Balı (n=299)	Okaliptus Balı (n=208)	Ayçiçeği Balı (n=358)	Lavanta Balı (n=261)
Renk(mm Pfund)	26.2	12.9	15.0	86.0	76.9	87.9	15.0	54.2	52.4	33.3
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	0.19	0.16	0.15	1.20	0.73	1.38	0.19	0.48	0.34	0.21
Spesifik rotasyon $[\alpha]^{20}_{D}$	-	-16.6	-6.1	13.9	-	-16.7	-13.4	-13.3	-17.5	-8.3
pH Değeri	4.1	3.9	4.0	5.1	4.2	5.3	3.8	4.0	3.8	3.8
SerbestAsitlik (meq/kg)	10.3	11.2	11.5	26.0	32.1	13.0	14.3	19.4	23.1	17.3
Lakton (meq/kg)	6.3	2.8	4.2	2.8	-	3.1	3.3	3.3	10.1	9.7
Toplam Asitlik (meq/kg)	16.3	13.4	15.7	28.4	-	16.1	17.6	22.0	32.1	26.3
Su (g/100g)	17.0	17.1	16.4	16.1	18.5	17.5	16.6	16.0	17.8	16.7
Diastaz (DN)	26.9	10.5	9.7	22.6	23.4	24.3	9.6	25.5	20.8	14.1
İnvertaz (U/kg)	103.7	45.5	56.4	139.0	97.6	152.3	40.0	155.3	117.0	106.5
Prolin (mg/kg)	235	222	271	468	646	585	-	528	562	-
Fruktoz (%)	38.3	42.7	38.4	32.5	40.8	40.8	38.7	39.1	39.2	36.0
Glukoz (%)	40.5	26.5	33.1	26.2	32.5	27.9	31.4	33.0	37.4	30.6
Sakkaroz (%)	0.3	2.1	1.3	0.8	1.4	0.2	1.2	1.1	0.3	5.7
Fruktoz+ Glukoz (%)	78.7	69.2	71.5	58.7	73.4	68.7	70.1	72.0	76.7	66.6
Fruktoz/Glukoz	0.95	1.61	1.16	1.25	1.26	1.48	1.24	1.19	1.05	1.18
Glukoz/ su	2.37	1.57	2.06	1.61	1.76	1.62	1.92	2.14	2.10	1.88

16

2.3.3 Asitlik ve pH değeri

Balın önemli kalite kriterlerinden biriside asitliktir. Balın asitliğini belirleyen başlıca faktörler organik asitler ve mineral maddelerin yanı sıra aminoasitler, peptitler ve karbonhidratlardır (Ötleş 1995). Crane (1975), balda bulunan enzimlerin asit oluşturduğunu ve yüksek düzeyde enzim içerin balların daha fazla asit içerebileceğini belirtmiştir.

Anupama vd. (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 ballarının kimyasal özellikleri incelenmiş ve ortalama pH 3.65, ortalama asitlik ise 34.3 meq/kg olarak hesaplanmıştır (Azeredo vd. 2003).

Perez vd. (2008) İspanya'daki salgı ballarının Ivanov (2008) ise Bulgaristan salgı ballarının nektar ballarına göre daha düşük pH ve daha fazla asit içerdiğini bildirmiştir. İspanya'daki nektar, salgı ve karışık ballar üzerinde yapılan bir çalışmada pH değeri 3.29 ile 4.88, serbest asitlik 11.2 ile 53.5 meq/kg, lakton değeri 0.0 ile 11.83meq/kg ve toplam asitlik 11.2 ile 57.3 meq/kg arasında belirlenmiştir (Sanz 2005). Manzanares vd. (2008) ise Kanarya Adaları'nın farklı yerlerinden topladıkları 21 adet salgı balında serbest asitlik değerini 35.6 meq/kg, pH değerini ise 4.67 olarak saptamıştır. Yine İspanya'nın Madrid kentinde yapılan başka bir çalışmada ise, bu bölgeden toplanan salgı ve çiçek ballarının pH değeri 3.63-5.01, serbest asitlik, laktonik asitlik ve toplam asitlik değerleri ise sırasıyla 13.1-51.2 meq/kg, 0.00-13.9 meq/kg, 14.5-59.6 meq/kg arasında bulunmuştur (Soria vd. 2004).

Downey vd. (2005) tarafından İrlanda adasında üreticilerden sağlanan ballarda pH değeri ortalama 4.1, serbest asitlik 32.7 meq/kg, laktonik asit 3.4 meq/kg ve toplam asitlik ise 36.1 meq/kg olarak belirlenmiştir. Bulgaristan'daki salgı balları genellikle Strandja bölgesinde üretilmektedir. Bu bölgeden toplanan 27 adet salgı balında yapılan analizler sonucu serbest asitlik değerlerinin 16.09 ile 53.93 meq/kg aralığında olduğu

bulunmuştur (Marinova vd. 2008). Polonya ballarını tanımlamak için yapılan bir araştırmada ise salgı ballarının asitliği ortalama 3.53 meq/kg'dır (Çizelge 2.1) (Popek 2002) .

Batista vd. (2008) Portekiz salgı balları ile yaptıkları çalışmada pH değerini 4.7- 5.2, serbest asitlik değerini ise 25-39 meq/kg aralığında saptanmıştır. Yine Portekiz'in Luso bölgesi ballarının pH değeri 3.83, serbest asitliği 21.5 meq/kg, laktonik asitliği 9.6 meq/kg ve toplam asitliği 31.2 meq/kg'dır (Silva vd. 2009). Mladenovic vd. (2008) Sırbistan'ın güney ve kuzeyinden elde ettiği salgı ballarında pH değerini ortalama 4.29 olarak belirlenmiştir. Avrupa'daki bal tipleri üzerine yapılan çalışmada en yüksek pH değeri kestane balında 5.3 olarak ikinci en yüksek değer ise salgı balında 5.1 olarak bulunmuştur (Çizelge2.3) (Oddo 2004).

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 (Çizelge 2.4). Türkiye'deki çam ballarında ise ortalama pH değeri 4.36, serbest asitlik 27.16 meq/kg, lakton değeri 3.18 meq/kg ve toplam asitlik ise 30.84 meq/kg olarak bulunmuştur (Çizelge 2.2) (Haroun 2006).

Çizelge 2.4 Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinden toplanan balların kimyasal kompozisyonu (Yılmaz ve Küfrevioğlu 2001)

Analitik Değerler	Ortalama	Değişim Aralığı
Nem (%)	16.0	14.6 – 19.4
İnvert şeker (%)	70.3	67.6 – 75.3
Sakkaroz (%)	1.8	0.4 – 4.5
Kül %	0.1	0.02 -0.43
pH değeri	3.8	3.2 – 4.3
Diastaz sayısı	14.6	9.0 – 26.1
HMF (mg/kg)	3.3	0.0 – 11.5
Serbest asit (meq/kg)	22.3	14.0 – 30.5
Lakton (meq/kg)	7.4	4.0 – 10.5
Prolin (mg/100g)	53.0	30.0 – 86.0

2.3.4 Kül içeriği

Balın rengi ile içerdiği kül miktarı arasında pozitif bir korelasyon bulunmakta ve genellikle koyu renkli ballarda kül oranı daha fazla olmaktadır (Şahinler 2001). Kül içeriği yüksek olan koyu renkli balların tadı da genellikle acıdır (Güler 2005).

Balın kül içerikleri de arıların yararlandığı floranın çeşitliliğine bağlı olarak değişim göstermektedir (Abu-Tarboush vd. 1993, Singh ve Bath 1997). Yapılan çalışmalar, en yüksek külün çam ballarında bulunduğunu göstermektedir (Crane 1975).

Şahinler vd. (2001) Hatay yöresinden toplanan bal örneklerinde kül değerlerinin % 0.1 ile % 1.7 arasında değiştiğini ve ortalama % 0.32 olduğunu saptamıştır (Çizelge2.5). İrlanda adasında birbirini izleyen iki hasat döneminde üreticilerden sağlanan balların kül içeriği ortalama % 0.2 olarak bulunmuştur (Downey vd. 2005). Marinova vd. (2008)

Bulgaristan'ın Strandja bölgesinden toplanan 27 adet salgı balı ile yaptıkları çalışmada kül içeriklerini % 0.365-% 0.709 aralığında bulmuştur. Ayrıca Ivanov (2008) ise, Bulgaristan salgı ballarının nektar balına göre daha fazla kül içerdiğini bildirmiştir. Sanz vd. (2005) İspanya'daki nektar, salgı ve karışık ballar ile yapmış olduğu çalışmada kül miktarını ortalama % 0.29 bulmuştur. Ayrıca İspanya'nın Madrid kentinden toplanan 49 adet salgı ve nektar balında kül içeriğinin % 0.003-% 0.990 arasında değiştiği saptanmıştır (Soria vd. 2004).

Popek (2002) Polonya salgı ballarının toplam kül miktarının %0.561 olduğunu bildirmiştir (Çizelge 2.1). Portekiz'in Luso bölgesinden toplanan 38 adet bal örneğinde kül miktarı ortalama %0.35 olarak bulunmuştur (Silva vd. 2009).

Çizelge 2.5 Hatay yöresi ballarının kimyasal bileşimi (Şahinler 2001)

Bileşenler	**Ortalama** ($\bar{x} \pm S_{\bar{x}}$)	**Maksimum**	**Minimum**
Kül (%)	0.318 ± 0.045	1.7	0.1
Nem (%)	16.094 ± 0.196	19.7	13.0
Asitlik (meq/kg)	40,408 ± 1,276	60.48	26.5
Diastaz sayısı	10.318 ± 0.967	23.0	1.0
HMF (mg/kg)	10.713 ± 1.785	58.94	0.58
İnvert Şeker (%)	57.83 ± 1.098	77	33
Sakkaroz (%)	2.37 ± 0.38	5.4	0.9
pH değeri	4.126 ± 0.0915	6.6	3.04
Protein (%)	0.7638 ± 0.0313	1.19	0.33

2.3.5 Protein ve prolin içeriği

Bal, çok az da olsa protein içermektedir ve genellikle % 0.5'ten düşüktür. Protein içeriği, balın doğal veya yapay olup olmadığının saptanması açısından olduğu kadar beslenme yönünden de önemlidir (Tolon 1999).

Baldaki protein arıdan veya bitkiden kaynaklanmaktadır ve miktar balın cinsine bağlı olarak değişmektedir. (Ötleş 1995). Hermosin vd. (2003)'e göre protein ve aminoasitlerin başlıca kaynağı polen olmakla birlikte, hayvansal veya bitkisel kaynaklı da olabilmektedir.

Balın protein içeriği genellikle prolin miktarı ile belirtilmektedir. Çünkü aminoasitlerin % 50-85'ini prolin oluşturmaktadır (Bogdanov 2002, Hermosin vd. 2003) ve prolin içeriği bal çeşitleri arasında oldukça farklılık göstermektedir (Meda vd. 2005).

Prolin, nektarın bala dönüşmesi sırasında arı tarafından bala katılan tek aminoasittir. Von der Ohe vd. (1991) baldaki prolin miktarı arıya bağlı olan diğer bileşenlerle birlikte, sakaraz ve glikozoksidaz aktiviteleri gibi balın olgunluk düzeyini yansıtan bir indikatördür (Hermosin vd. 2003). Prolin ayrıca balda gerçeklik kriteri olarak da önemlidir. Amino asitlerinin esas kaynağı polen olduğu için, balın aminoasit profili botanik kaynağının da bir karakteristiğidir (Hemosin vd. 2003).

Balda, prolin dışında 26 amino asit daha saptanmıştır ve bunların oranı balın kaynağına (nektar ya da salgı) göre değişmektedir (Hermosin vd. 2003).

Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2005)'ne göre balda prolin miktarının, en az 180 mg/kg olması gerekmektedir (Çizelge 1.3). Hermosin vd. (2003) ise balın prolin miktarının 200 mg/kg'dan fazla ve toplam serbest aminoasitlerin en az % 66'sı (genellikle %80-90 arasında) olması gerektiğini belirtmektedir.

Oddo vd. (2004) Avrupa'daki 721 adet salgı balı örneğinde prolin miktarını ortalama 468 mg/kg olarak saptamıştır (Çizelge 2.3). Burkina Faso ballarındaki prolin içeriği ise 437.8 ile 2169.4 mg/kg aralığında bulunmuştur (Meda vd. 2005). İspanya'nın beş farklı botanik bölgesinden toplanan 31 adet bal örneğinde başlıca amino asitlerin prolin, fenilalanin, trozin, lisin, arginin, glutamik asit, histidin ve valin olduğu saptanmıştır (Hermosin vd. 2003).

Şahinler (2001)'e göre, Hatay yöresi ballarında protein içeriği % 0.33-% 1.19 arasındadır (Çizelge 2.5). Haroun (2006) tarafından yapılan araştırma ise çam balında protein içeriğini, 717.00µg/g- 1122.00µg/g arasında değiştiğini göstermektedir (Çizelge2.2).

2.3.6 Enzim Aktivitesi

Enzimlerin, canlı hücre tarafından oluşturulan ve kimyasal reaksiyonları spesifik olarak katalizleme yeteneğinde olan protein yapısındaki maddeler olduğu bilinmektedir (Saldamlı 1998). Balın en önemli bileşenlerinden birisi de enzimlerdir. Isıya karşı duyarlı olduklarından dolayı özellikle beslenme açısından balın kalitesini yansıtmaktadırlar. Ayrıca doğal ve yapay balın birbirinden ayırt edilmesinde de önemli bir kriterdirler.

Baldaki enzimler, nektarın arı tarafından işlenmesi sırasında oluşmaktadır. Bitki nektarı, arının boğaz salgısı veya salya sıvısından kaynaklanan bu enzimlerin başlıcaları; diastaz (α ve β amilaz), invertaz (α glikozidaz), glukozoksidaz, katalaz ve asit fosfatazdır. Diğer enzimlerin miktarı düşüktür. Enzim içeriği, balı diğer kaynaklardan elde edilen tatlandırıcılardan ayıran karakteristik özelliklerinden biridir. Ancak, işleme, ısıtma ve uzun süre depolama sonucunda enzim aktivitesi büyük ölçüde azalabilmektedir (Huidobro vd. 1995, Serrano vd. 2006).

Diastaz, polisakkarit olan nişastayı değişik şekillerde hidrolize etmektedir (Saldamlı 1998). Diğer enzimlerde olduğu gibi ısıyla parçalanır. Ayrıca depolama sırasında miktarı değişmektedir (Ötleş 1995). Bu özelliğinden dolayı bala yapılacak herhangi bir hile ve balın ısıl işleme tabi tutulup tutulmadığı bu enzimin miktarında meydana gelen azalma ile belirlenebilir (Crane 1975, Ötleş 1995).

İnvertaz, bir disakkarit olan sakkarozu glukoz ve fruktoza hidroliz eder (Saldamlı 1998). İnvertazın iki farklı tipi vardır. Fruktoinvertazlar, sakkarozdaki fruktozu uygun bir moleküle transfer ederler. Glukoinvertazlar ise glukozun transferini sağlayan bir

enzimdir. Taze ekstrakte edilmiş limon çiçeği balı yüksek miktarda sakkaroz içermektedir. Balın 24-30 ^{o}C'de birkaç hafta depolanması sırasındaki invertaz aktivitesi sonucunda baldaki sakkaroz miktarı dengeye ulaşır (Ötleş 1995).

Yılmaz ve Küfrevioğlu (2001) Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinden topladıkları bal örneklerinde diastaz sayısının ortalama 14.6 olduğunun, ancak 20±5 ^{o}C'de bir yıl depolama sonucunda bu değerin 10.7'ye düştüğünü saptamıştır (Çizelge 2.4). Haroun (2006)'a göre ise çam ballarının diastaz sayısı 8.5-13.85 arasında değişmektedir (Çizelge 2.2).

Merin vd. (1998), İsrail ballarında diastaz aktivitesinin <5-15 aralığında bulunmuştur (Çizelge 2.6). Serrano vd. (2007), Güney İspanya ballarının diastaz aktivitesinin Gothe skalasına göre 3.99 ile 49.42 arasında, invertaz sayısının 1.2 ile 36.8 arasında olduğunu saptamıştır. Ayrıca İspanya'nın Madrid yöresinden sağlanan salgı ve nektar ballarının diastaz sayısı Gothe skalasına göre 10.17-63.7, α-glikozidaz aktivitesi 45.3-273 U/kg/dk ve β-glikozidaz aktivitesi ise 24.2-97.1 U/kg/dk aralığında değişmektedir (Soria vd. 2004).

Çizelge 2.6 İsrail ballarının fiziko-kimyasal özellikleri (Merin 1998)

Özellikler	**Değerler**
pH değeri	3.71 -4.19
Toplam asitlik	1.02 -4.78
Rutubet (%)	15 -17.8
İndirgen şekerler (%)	70.1 -79.2
Glukoz (%)	35.9 -42.1
Sakkaroz (%)	2.72 -10.12
HMF (mg/ 100 g)	0.32 -1.8
Diastaz aktivitesi	<5 -15

Diastaz sayısının Brezilya'nın değişik bölgelerinde satılan farklı bitki kaynaklı ballarında ortalama 13.04 (Azeredo vd. 2003), Portekiz'in Luso bölgesine ait ballarında 18.3 (Silva vd. 2009), Avrupa'daki 721 adet salgı balında ise ortalama 22.6 (Oddo vd. 2004) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2.3).

Balda diastaz aktivitesinin azalması gibi, yüksek düzeyde bulunması da istenmeyen bir durumdur. Balda yüksek düzeyde diastaz bulunması yüksek asit oluşumuna ve dolayısıyla fermantasyona yol açabilmektedir (Tolon 1999, Crane 1975).

Glukozoksidaz, glukozu oksijen varlığında glukonik aside okside eder. Ayrıca reaksiyon sonucu okside olan glukozun her bir molekülü için bir molekül hidrojen peroksit oluşur (Ötleş 1995, Saldamlı 1998).

Katalaz enzimi hidrojen peroksidin bozunmasını katalizler ve bu sırada oksijen açığa çıkar (Telefoncu 1993). Yapılan çalışmalara göre (Crane 1975, Ötleş 1995) hidrojen peroksit ilavesinden 24 saat sonra ortamda oksijen oluşumunun tespit edilmesi balda katalaz varlığını göstermektedir. Ivanov (2008) Bulgaristan salgı ballarının nektar ballarına göre invertaz ve katalaz aktivitesinin yüksek, glukozoksidaz aktivitesinin ise daha düşük olduğunu bildirmiştir.

2.3.7 Şeker profili

Karbonhidratlar balın başlıca bileşenleridir (Bogdanov 1996) ve kuru maddesinin yaklaşık %95'ini oluşturmaktadır. Balın şeker profili farklı kaynaklı balların özelliklerini belirlemek için en uygun kalite kriteridir (Bogdanov 1996). Baldaki en önemli karbonhidratlar ise monosakkaritler de denilen basit şekerlerdir. Balların tümünde en fazla bulunan monosakkaritler glukoz ve fruktozdur (Ötleş 1995).

Beş ve daha fazla C atomu içeren monosakkaritler çözelti halinde iken düz zincir halinde olmayıp halka yapısındadır. İki monosakkaritin glikozidik bağla birbirine

bağlanması sonucu disakkaritler oluşur (Saldamlı 1998). Baldaki en önemli disakkarit sakkarozdur. Ayrıca maltoz, izomaltoz, turanoz, erloz, kojibioz, melezitoz ve kestoz bal tiplerinde bulunan şekerlerin bazılarıdır (Weston ve Brocklebank 1999). Bal tipleri arasında şeker kompozisyonlarına ilişkin önemli farklılıklar bulunmaktadır (Bogdanov 1996). Fruktoz, glukoz, sakkaroz, maltoz ve glukoz/su oranı salgı balları için önemli bir karakterizasyon parametresi olarak görülmektedir (Mateo ve Reig 1996). Bununla beraber ballardaki fruktoz/glukoz oranıda hem balın orjini hem de kristalleşme eğilimini gösteren önemli bir kalite kriteridir (Abu-Tarboush vd. 1993, Rodrigez vd. 2004).

Tolon (1999) çam ballarında invert şeker miktarını % 64.60-% 78.31 arasında bulmuştur. Anupama vd. (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 orjinli ballarında ortalama 66.23g/100g invert şeker saptanmıştır (Azeredo vd. 2003). Şahinler ve Gül (2004) Muğla ili Ula yöresindeki çam ballarında ortalama %67.50 invert şeker ve ortalama %3.99 sakkaroz bulunduğunu bildirmiştir (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7 Muğla ili Ula yöresi çam ballarının kimyasal özellikleri (Şahinler ve Gül 2004)

Özellikler	Ortalama Değer
İnvert şeker (%)	67.50 ± 1.03
Sakkaroz (%)	3.99 ± 0.16
Mineral içeriği (%)	0.57 ± 0.055
Rutubet (%)	17.20 ± 0.06
pH değeri	4.45 ± 0.02
Asitlik (meq/kg)	25.73 ± 1.02
Diastaz sayısı	29.40 ± 0.3
HMF (mg/kg)	5.45 ± 0.65
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	1.13 ± 0.10

Maniki 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.

Weston ve Procklebank (1999), bazı Yeni Zelanda salgı ballarında yapmış oldukları bir çalışmada monosakkarit içeriğini % 62, oligosakkarit içeriğini ise % 17 olarak bulmuştur. Oligosakkaritlerden turanoz % 3, melezitoz % 4.3, maltoz ise % 5.5 oranındadır. Oddo vd. (2004) Avrupa'daki salgı ballarında % 28.7 - % 36.2 fruktoz, % 21.3 - % 31.1 glukoz saptamıştır. Bu ballarda fruktoz ve glukoz toplamı % 51.2-% 66.2, fruktoz/glukoz oranı 1.01- 1.48 ve glikoz/su oranı ise 1.27-1.96 aralığında değişmektedir.

Mateo ve Reig (1996) tarafından İspanya ballarında şeker profiline ilişkin bulgular çizelge 2.8'de verilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen fruktoz, glukoz ve nem değerleri kullanılarak hesaplanan fruktoz/glukoz oranı 1.33 ve glukoz/su oranını ise 1.63'tür

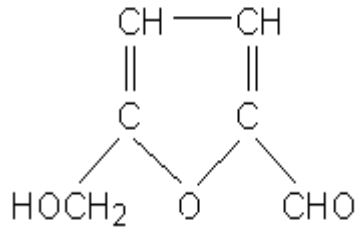
Çizelge 2.8 İspanya salgı ballarının şeker profili (Mateo ve Reig, 1996)

Şekerler	**Ortalama Değer (%)**
Fruktoz	34.3
Glukoz	25.80
Sakkaroz	0.21
Maltoz	4.90
Maltuloz	3.35
Kojibioz	3.80
İzomaltoz	1.80
Rafinoz	0.58
Melezitoz	0.80

Sanz vd. (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, erloz miktarını %0.15-%2.48, melezitoz miktarını ise %0 ile %2.6 aralığında bulmuştur. Yine 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. Bu örneklerde; fruktoz/glukoz oranı 1.13-1.36 glukoz/su oranı ise 1.14-2.10 arasındadır (Soria vd. 2004).

2.3.8 Hidroksimetilfurfural

Monosakkaritler derişik asit çözeltisinde ısıtıldığında dehidrasyona uğramakta ve furan türevlerine dönüşmektedirler. Aldopentozlar furfurala dönüşürken, aldoheksozlardan 5-hidroksimetilfurfural (Şekil 2.1) oluşmaktadır (Saldamlı 1998).



Şekil 2.1 5- Hidroksimetilfurfural

Bala ısıl işlem, balın kristallenme eğilimini engellemek ya da kristal görünümünü ortadan kaldırmak ve bala bulaşan mikroorganizmaları yok etmek için uygulamaktadır. Bala uygulanan ısıl işlem sıcaklığı ve süresi pastörizasyon amacı ile sınırlıdır. Bu sırada diastaz aktivite azalması ve HMF artışının kontrol altında tutulması gereklidir (Tosi 2002). Sıcaklık ve süreye bağlı olarak ısıl işlem uygulanması, vitaminlerin, besin öğelerinin ve diastaz aktivitesinin azalmasına, HMF miktarının ise artmasına neden olabilmektedir (Şahinler 2001, Tosi 2002). Bu nedenle enzim aktivitesi ile HMF içeriği doğal balın olgunlaşması ve uygulanan ısıl işlemin derecesi hakkında bilgi vermektedir (Serrano vd. 2006).

Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2005)'e göre bal tiplerinin HMF içeriği maksimum 40 mg/kg olmalıdır (Çizelge 1.3). Fakat tropikal iklimlerde üretilen ısıl işlem uygulanmayan balların HMF miktarı 40 mg/kg'dan fazla olabilmektedir (White 1992, Anonim 2005, Güler 2005). Güney İspanya'da ticari olarak satılan ve ısıl işlem uygulanmayan 49 adet farklı bal örneğinde HMF miktarı 0.19-41.16 mg/kg aralığında bulunmuştur (Serrano vd. 2007) ve HMF yüksekliğinin Güney İspanya'nın iklim koşullarından kaynaklandığı belirtilmiştir. HMF içeriğinin artmasına neden olabilecek iklime sahip Moracca'daki farklı tip ballarda HMF miktarı 3.8 ile 48.4 mg/kg arasında tespit edilmiştir (Terrab vd. 2002). İspanya'nın Madrid yöresi salgı ve nektar ballarında saptanan analizleri sonucunda HMF miktarı ise 0.00-15.65mg/L arasındadır (Soria vd. 2004).

İrlanda ballarında HMF miktarının 0.4 mg/kg-37.3 mg/kg arasında değiştiği ve ortalama 7.0 mg/kg olduğu bulunmuştur (Downey vd. 2005). Brezilya piyasasında satışa sunulan farklı orjinli ballarda ortalama HMF miktarı 3.57mg/100g olarak bildirilmiştir (Azeredo vd. 2003). Merin vd. (1997) İsrail'de hasattan hemen sonraki 72 adet bal örneğinde HMF miktarını 0.32 ile 1.8mg/100g arasında bulmuştur (Çizelge 2.6). Portekiz'in Luso bölgesi ballarında saptanan HMF miktarı ise ortalama 9.41 mg/kg'dır (Silva vd. 2009).

2.3.9 Mineral profili

Balın içerdiği mineral maddelerin başlıcası potasyumdur ve bunu sodyum ve kalsiyum izlemektedir (Ötleş 1995).

Şahin ve Gül (2004)'ün Muğla ili Ula yöresi ballarında saptadığı toplam mineral madde miktarı ortalama % 0.57'dir. Üren vd. (1998)'e göre, Türkiye'deki ballarda miktarı en yüksek olan mineral element potasyumdur ve potasyum gibi diğer elementlerin (Cd, Fe, Cu, Zn, Mn, Mg) miktarı da salgı balının çiçek ballarına göre oldukça yüksektir. Yalnızca Ca miktarı çiçek balında daha yüksek bulunmuştur. Salgı balında toplam mineral içeriği 52.5 mmol/kg bulunurken çiçek balı için 13.4 mmol/kg'dır.

İspanya'nın Galician bölgesi ballarının farklı orjinli diğer ballardan daha yüksek mineral madde içerdiği saptanmıştır. Bu çalışmaya göre doğal Galicia balları ortalama 115 ppm sodyum, 1345 ppm potasyum, 77 ppm magnezyum, 3.7 ppm demir, 5.2 ppm mangan, 0.89 ppm bakır ve 2.0 ppm çinko içermektedir (Latorre vd. 1999). İspanya'nın Galicia bölgesindeki balların mineral içeriği üzerine yapılan başka bir çalışmada ise kül içeriği ortalama % 0.41, potasyum içeriği ise 1572 mg/kg olarak bulunmuştur ve potasyum kül miktarının % 38.5'i olarak belirlenmiştir. Sodyum miktarı ise külün % 3.4'ü olarak hesaplanmıştır (Rodriguez-Otero vd. 1994). Lazio bölgesindeki bazı balların insan yaşamı ve gelişmesi için gerekli olan sodyum (96 µg/g), kalsiyum (47.7 µg/g), potasyum (472 µg/g), magnezyum (37 µg/g) ve demir (4.51 µg/g) mineralleri açısından zengin olduğu saptanmıştır (Conti 2000). Downey vd. (2005) İrlanda ballarında (mg/100g olarak) ortalama 0.8 demir, 0.2 bakır, 0.5 çinko, 11.1 kalsiyum, 3.1 magnezyum, 0.4 mangan, 9.8 sodyum ve 56.6 potasyum bulunmuştur.

Portekiz'in Luso bölgesinden toplanan 38 adet bal örneğinde 1150.10 mg/kg potasyum, 261.42 mg/kg sodyum, 59.88 mg/kg kalsiyum ve 35.57 mg/kg magnezyum saptanmıştır (Silva vd. 2009).

2.3.10 Karbon izotop oranı

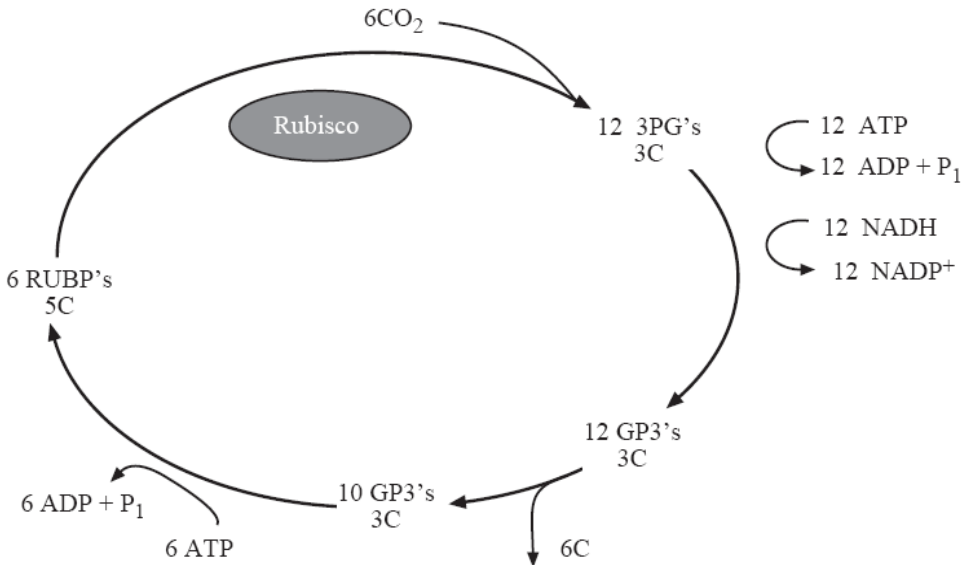
White (1992)'e göre uygun fiyatları ve aromalarından dolayı, şeker kamışı ve mısır şurubundan elde edilen şekerler balın tağşişinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu şekerlerin saf bala ilave edilmesi uluslararası bir problem haline gelmektedir ve tüm dünyada birçok laboratuar balın saflığını ya da tağşişini belirlemek için farklı analitik teknikler denemektedirler. Bununla beraber kromatografik testler ve diğer analitik prosedürler çok düşük konsantrasyondaki ilave edilen şekerleri tespit etmek için yeteri kadar duyarlı değildirler (Padovan vd. 2007).

Baldaki kamış şekeri veya mısır bazlı şeker katkısının kanıtlanması için en yaygın kullanılan yöntem $\delta^{13}C$ analizidir. Bu yöntem ilk kez 1978 yılında uygulanmıştır (Kerkvlıet ve Meijer 2000). Bu amaçla baldaki ve balın protein fraksiyonu arasındaki

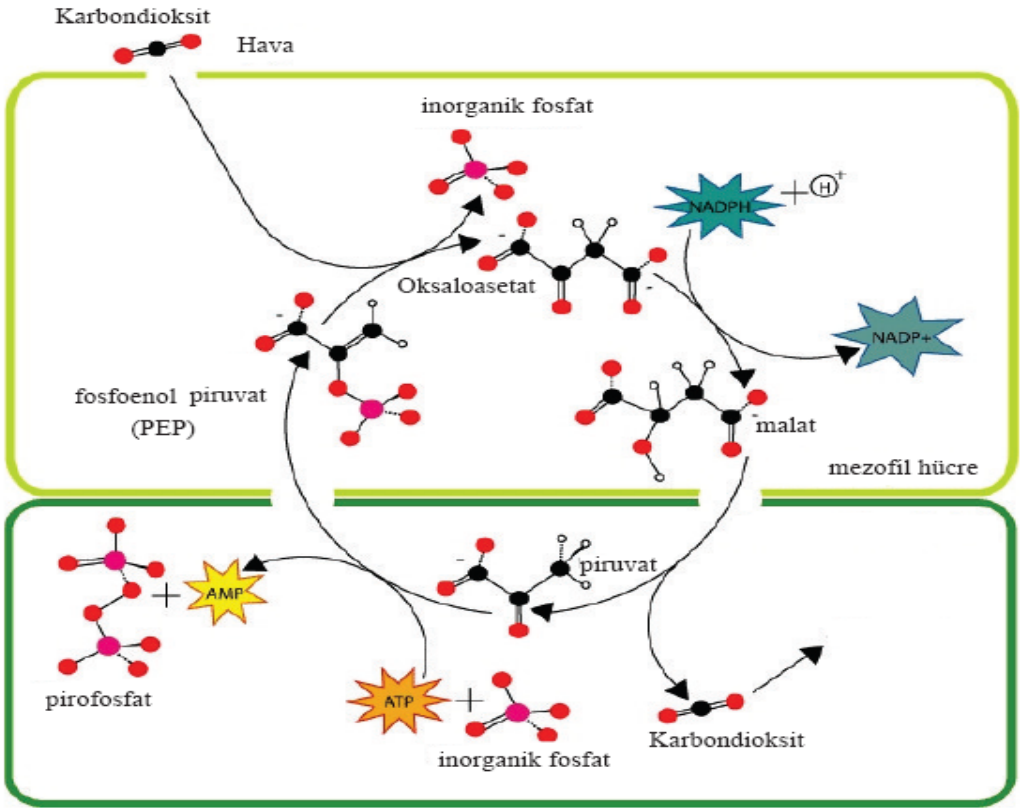
karbon izotop farkı (‰$^{13}C/^{12}C$) balın saflığının kalitatif ve kantitatif bir göstergesidir. Karbon izotop analizi için AOAC tarafından da kabul edilen kütle spektroskopi yöntemi uygulanmaktadır (Padovan 2003. Padovan vd. 2007).

Bitkilerde en çok rastlanan fotosentez sistemi 3 karbonlu sistemdir. İlk oluşan bileşik 3 karbonlu olduğu için bu sisteme 3 karbonlu sistem ve bu sistemle fotosentez yapan bitkiler de C-3 bitkileri denir. Bu bitkilere örnek olarak; buğday, arpa, pamuk, şekerpancarı, yonca ve korunga gösterilebilir. Genellikle dünyanın sıcak bölgelerindeki bitkilerde ilk oluşan bileşik 4 karbonlu olduğu için bu sisteme 4 karbonlu fotosentez sistemi, bu bitkilere de C4 bitkileri denir. C4 bitkilerin başlıca örnekleri mısır, sorgum, sudan otu, şeker kamışı ve darıdır (Türk ve Çelik 2006).

Stabil karbon ızotop analizi, karbon izotoplarının miktarını ve doğada daha fazla bulunan (%99) ^{12}C izotopu ile düşük miktarda bulunan (%1) ^{13}C izotopu arasındaki oranın belirlenmesi sağlamaktadır. Bu oran farklı bitkiler tarafından CO_2'nin tutulması ve fotosentez sırasında kullanılması ile ilgili döngüyü yansıtır. Bitkiler tarafından CO_2'nin tutulması birbirini izleyen üç yoldan birine göre olur. Hatch-Slack ve Johnson (1967,1979)'a göre birçok bitkide meydana gelen Calvin-Benson döngüsü ya da C3 döngüsünde (Şekil 2.2) $^{13}C/^{12}C$ oranı δ‰ -22 ile δ‰ -33 arasında değişmektedir. Bitkilerin daha az miktarında meydana gelen Slack ya da C4 döngüsünde (Şekil 2.3) $^{13}C/^{12}C$ oranı δ‰-10 ile δ‰ -20 arasındadır ve Crassulacean Asit Metabolizması (CAM) bitkileri için (kaktüs ve ananas gibi) CO_2'in tutulması her iki döngüye göre gerçekleşebilmekte ve $^{13}C/^{12}C$ oranı δ‰ -11 ile δ‰ -13,5 arasında bulunmaktadır (Padovan vd. 2007).



Şekil:2.2 Calvin-Benson (C3) Döngüsü



Şekil 2.3 Slack (C4) Döngüsü

Padovan vd. (2003)'nın başka bir araştırmasına göre ise δ C^{13}; C3 bitkilerinden elde edilen balda –‰ 21.9 -30.4, C4 bitkilerinden elde edilen balda -‰ 11.8-19.0 ve yüksek fruktozlu mısır şurubunda ise –‰ 9.70-9.78 arasındadır. Ayrıca bal ve balın protein fraksiyonu için $^{13}C/^{12}C$ (δ) değeri ‰ 1'den daha farklı olmamalıdır. Stabil karbon izotop oranı ile ortalama $^{13}C/^{12}C$ değeri δ‰ -23,5 olarak tahmin edilmektedir (White ve Winters 1989).

Bununla beraber White (1992) karbon izotop oranının farklı nektar kaynaklarından elde edilen ballarda farklı olabildiğini ($^{13}C/^{12}C$) bildirmiştir. Arılar bal yaparken genellikle C3 döngüsüne ait bitkilerden nektar toplarlar, C4 ve CAM bitkilerine ise daha az uğrarlar. Eğer arılar şeker kamışı gibi C4 bitkisinden yada CAM bitkilerinden daha fazla nektar toplarsa $^{13}C/^{12}C$ değeri δ‰ -23.5'ten fazla çıkar. Ancak bu balın tağşişe uğradığı anlamına gelmez. Stabil karbon izotop oranının, balın ve protein ekstraktının$^{13}C/^{12}C$ değerinin ölçülmesi ile hesaplanması gerekmektedir (Padovan vd. 2007).

Bu yöntemde saf baldan ekstrakte edilen proteinin $^{13}C/^{12}C$ (δ C^{13}) değeri standart olarak alınır ve test edilen balın $^{13}C/^{12}C$ değeri bu standartla karşılaştırılır. Saf bala mısır ve şeker kamışı şurubu katılması durumunda balın karbon izotop oranı değiştirecek, fakat proteininki değişmedem kalacaktır (Whıte vd. 1986, White ve Winters 1989, Gonzalae Martın vd. 1998, Padovan vd. 2007).

Arılar, nektar ve enzimler arasındaki reaksiyonla bal proteinini oluşturduğu için saf balın izotop oranı ile proteinlerinin izotop oranı sabit olacaktır. Bu yüzden de balın karbon izotop oranı ve ekstrakte edilen proteinin karbon izotop oranı, minimum düzeydeki tağşişin bile kanıtlanmasını sağlayacaktır (Padovan vd. 2007).

Urska vd. (2009) Slovekya'nın çiçek ve orman ballarının coğrafik orjinleri üzerine bir çalışma yapmıştır. Bulgulara göre iki farklı orman bölgesine ait orman ballarının δ $^{13}C_{bal}$ değerleri ortalama δ‰ -25.2 ve δ‰ -25.8, δ $^{13}C_{protein}$ değerlerini ise ortalama δ‰ -24.7 ile δ‰ -25.6 arasındadır. Dört farklı bölgeden çiçek balları için ise ortalama δ $^{13}C_{bal}$

değeri -26.2, -25.2, -25.8 ve -26.2 δ $^{13}C_{protein}$ değeri ise -25.0, -24.5, -24.6, -25.4 olarak hesaplanmıştır.

Padovan vd. (2007) saf bala farklı oranlarda C4 şeker ilave etmişler ve buna göre bal ve proteine ait δ‰ değeri ile bu değerlerden hesaplanan %C4 şeker miktarlarını hesaplamışlardır (Çizelge 2.9).

Çizelge 2.9 Saf bala ilave edilen %C4 şeker, bal ve protein δ‰ değeri ve hesaplanan %C4 şeker tablosu (Padovan vd. 2007).

% C4 Şeker	**Bal (δ‰)**	**Protein (δ‰)**	**Hesaplanan % C4 şeker**
0	-27.2±0.12	-26.9±0.16	0
0.5	-26.8±0.20	-26.9±0.16	0.6
1.0	-26.7±0.17	-26.9±0.16	0.9
2.0	-26.6±0.19	-26.9±0.16	2.0
5.0	-26.1±0.28	-26.9±0.16	5.2
10	-25.2±0.34	-26.9±0.16	10.9
15	-24.5±0.27	-26.9±0.16	15.8
20	-23.7±0.36	-26.9±0.16	20.6
50	-19.2±0.44	-26.9±0.16	50.5
70	-16.1±0.40	-26.9±0.16	70.4

Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2005)'e göre ise balda protein ve ham bal δ Cl3 değerleri arasındaki fark kızıl çam ve fıstık çamı balları için ‰ -1,6 veya daha pozitif, diğer bal tipleri için ise ‰ -1 veya daha pozitif, balda protein ve ham bal delta Cl3 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı ise kızıl çam ve fıstık çamı için maksimum %10 diğer bal tipleri için %7 olarak verilmiştir (Çizelge 1.3).

2.3.11 Antioksidan Aktivitesi

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 parçalanırken katalaz ve peroksidaz enzimlerinin yıkımı ile antioksidan aktivitesi hızla azalmaktadır (Nagai 2001).

Balın, yaraların, diyabetik ülserin, mide ülseri ve mide-bağırsak ülseri gibi birçok hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir. Balın tedavi edici işlevi antimikrobiyel etkisinden ve antioksidan madde içermesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü, bu hastalıkların bir kısmının, serbest radikallerin verdiği zarar sonucu ortaya çıktığı bilinmektedir (Aljadi ve Kumaruddin 2004). Ayrıca endüstride meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında oluşan enzimatik esmerleşmenin olumsuz etkilerin azaltmak için balın doğal antioksidan olarak kullanılabileceğini belirtilmektedir (Chen vd. 2000).

Perez vd. (2008) İspanya'daki salgı ballarının nektar ballarına göre daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiğini ve salgı balının orjinini belirlemede polifenol içeriğinden yararlanılabileceğini belirtmiştir. Sanz vd. (2005)'e göre İspanya ballarında toplam polifenol içeriği ortalama 0.78 mg/kg'dır. Nagai vd. (2001)'e göre ise kara buğday balları ve genel olarak koyu renkli ballar, açık renkli ballara göre daha yüksek antioksidan aktivite göstermektedir. Haroun (2006) tarafından çam ballarında belirlenen antioksidan aktivite 20.94-35.87 AAE/100 g arasında bulunmaktadır.

Görüldüğü gibi, diğer ülkelerin farklı yörelerindeki salgı ve çam ballarının kimyasal bileşimi ya da analitik karakterizasyonu hakkında çok sayıda araştırma bulunmakla birlikte, Türkiye'de üretilen çam balları hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Araştırma materyali toplam 100 adet çam balı örneğinden oluşmaktadır. Bal örnekleri; 2006, 2007 ve 2008 olmak üzere 3 hasat yılını ve Bodrum, Datça, Fethiye, Köyceğiz, Marmaris, Muğla (merkez), Ortanca, Söke ve Ula olmak üzere 9 farklı yöreyi kapsamaktadır.Örneklerin laboratuvar kodları ile hasat yılları ve yörelere dağılımı Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Çam balı örneklerinin kodları ile yıllara ve yörelere göre dağılımı (N: 100)

	YILLAR		
YÖRE	**2006 N:40**	**2007 N:30**	**2008 N:30**
MUĞLA N: 14	MU01/06,MU02/06, MU23/06,MU31/06, MU32/06	MU01/07,MU02/07, MU03/07,MU04/07	MU01/08,MU02/08, MU06/08,MU09/08, MU10/08
SÖKE N: 9	S03/06,S34/06, S40/06	S05/07,S06/07, S07/07	S05/08,S27/08, S28/08
BODRUM N:9	B04/06,BO20/06, B33/06	B8/07,B09/07, B10/07	B16/08,B17/08, B27/08
DATÇA N:14	D05/06,D07/06, D10/06,D11/06, D25/06,D27/06	D11/07,D12/07, D13/07,D14/07, D15/07	D12/08,D13/08, D29/08
MARMARİS N:16	MA06/06,M09/06, MA15/06,MA16/06, MA18/06,MA22/06, MA26/06,MA28/06	MA16/07,MA17/07, MA18/27,MA19/07	MA04/08,MA07/08 MA11/08,MA15/08
KÖYCEĞİZ N:9	K08/06,K35/06, K39/06	K20/07,K21/07, K22/07	K18/08,K24/08, K25/08
ULA N:12	U12/06,U13/06, U14/06,U19/06, U21/06,U24/06	U23/07,U24/07, U25/07	U03/08,U08/08, U20/08
ORTACA N:7	O17/06,O37/06	O26/07,O27/07	O21/08,O22/08, O30/08
FETHİYE N:10	F29/06,F30/06, F36/06,F38/06	F28/07,F29/07, F30/07	F14/08,F19/08, F23/08

Bal örnekleri, Muğla Arı Yetiştiricileri Birliği kanalı ile farklı üreticilerden sağlanmış ve analize kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir.

3.2 Yöntem

Bal örneklerinde nem, pH değeri, serbest asitlik, laktonik asitlik, fruktoz, glukoz, sakkaroz, maltoz, kül, potasyum, kalsiyum, magnezyum, sodyum, demir, prolin, hidroksi metil furfural, diastaz sayısı, elektriksel iletkenlik ve C izotop analizi yapılmıştır. Analizler en az 2 paralelli olarak yürütülmüştür ve uygulanan yöntemler aşağıda tanımlanmıştır.

3.2.1 Nem içeriği tayini

Balın nem içeriği, ABBE tipi refraktometrede (BAUSCH ve LOMB) 20ºC'de elde edilen kırılma indisi kullanılarak ve nem hesaplama çizelgesinden yararlanılarak belirlenmiştir (Anonymous 2006). Bunun için analiz numunesinden bir miktar alınıp refraktometrenin prizması üzerine konuldu, hava kabarcığı kalmayacak şekilde kapağı kapatıldı ve 20 ^{o}C'de okuma yapıldı. Okunan kırılma indisinin karşılığı % nem miktarı çizelgeden okundu.

3.2.2 pH değeri ve asitlik tayini

pH değeri Anonymous (2006a)'ya göre ölçüldü ve ölçümlerde RADİOMETER marka ve PHM 210 model pH metre aygıtı kullanıldı. Tampon çözeltiler (pH: 3 pH:5 ve pH: 7.0) ile kalibrasyon yapıldıktan sonra 10 g bal örneği tartılıp 75 mL damıtık su ile çözüldü ve manyetik karıştırıcı altında pH değeri okundu.

pH ölçümünden sonra balın serbest, laktonik ve toplam asitliği üç aşamalı titrasyon ile belirlendi. Önce 0.05 M sodyum hidroksit çözeltisinin bal çözeltisine ilave edilmesi ile pH 8.50'ye getirildi ve harcanan sodyum hidroksit (mL) serbest asitliğin karşılığı olarak tespit edildi. Daha sonra ortama 10 mL 0.05 M sodyum hidroksit çözeltisi eklendi ve gecikmeden 0.05 M HCL çözeltisi ile pH 8.30'ye düşene kadar geri titrasyon için harcanan HCL miktarı (mL) kaydedildi. Sonuç aşağıdaki eşitlikler yardımı ile meq/kg olarak hesaplandı (Anonymous 2006a):

Serbest asitlik = (mL 0.05 NaOH – mL şahit) x 50) / g bal

Laktonik asit = [(10 - mL 0.05 HCL) x 50] / g bal

Toplam asitlik = serbest asitlik + laktonik asitlik

3.2.3 Şeker profilinin belirlenmesi

Balın içerdiği başlıca şekerlerden fruktoz, glukoz, sakkaroz ve maltoz miktarı HPLC yöntemi ile belirlenmiştir (Anonymous 1997). HPLC koşulları aşağıda verilmiştir:

HPLC: AGİLENT 1100A

Dedektör: Refraktif İndeks (RID, 1100A)

Kolon: 250x4.6 mm ID, partikül çapı 5 -7 μm olan amin modifiye silika jel (MACHEREY- NAGEL GmbH&Co.KG.,Almanya)

Mobil faz: Asetonitril: Su (80:20)

Kolon ve dedektör sıcaklığı: 30 ^{o}C

Pompa akış hızı: 1.3 mL/dakika

Enjeksiyon hacmi: 10μL

Standart eğri çizimi: Bu amaçla çözeltide yer alan şekerler (fruktoz, glukoz, sakkaroz, maltoz) önce 50 ^{o}C'lik vakumlu etüvde yaklaşık 12 saat tutuldu,sonra her birinden 2.0'şer g tartılarak 100 mL'lik balon jojede bir miktar damıtık su ile çözüldü. Balon jojeye 2.0 mL metanol eklendi 100 mL'ye damıtık su ile tamamlandı. Böylece her bir şekerden 20000 mg/L stok çözelti elde edildi. Bu stok çözeltiden hazırlanan ve her bir şekerden 5000, 10000, 15000 mg/L içeren standart çözelti dizisi ile kalibrasyon eğrisi çizildi.

Bal örneğinin analizi: Bal örneğinden 5 g tartılarak 100 mL'lik balon jojede bir miktar su ile çözüldü. Üzerine 25 mL metanol eklendi ve damıtık su ile 100 mL'ye tamamlandı.Bu çözelti, 0.45 μm membrandan filtre edildikten sonra HPLC'ye enjekte edildi. Standart çözeltideki şekerlerin çıkış zamanı (Ek 1 Çizelge 1) ve pik alanları (Ek 1 Şekil 1) ile karşılaştırılarak baldaki şekerlerin (Ek 1 Şekil 2) tanısı yapıldı ve miktarları hesaplandı.

3.2.4 Kül miktarı tayini

Analize başlamadan önce 600 ^{o}C'ye ayarlı kül fırınında krozeler sabit tartıma gelene kadar tutuldu. Krozeler desikatörde soğutulduktan sonra analitik terazide tartıldı. Yaklaşık 2.5g bal krozeye tartılıp örnek tamamen yanıncaya kadar bir ısıtıcı üzerinde tutuldu ve sonra 600 ^{o}C'ye ayarlı kül fırınında sabit ağırlığa gelene kadar yakıldı.Tartım farklarından toplam kül miktarı ağırlıkça yüzde olarak hesaplandı (Anonymous 2006b).

3.2.5 Mineral profilinin belirlenmesi

Yüksek basınca dayanıklı teflon kaplara 0.5 gram bal tartıldı, 7.5 mL % 65'lik nitrik asit eklendikten sonra kapların ağzı sıkıca kapatıldı ve MARS 5 PLUS CEM model ısı ve basınç kontrollü mikrodalga yakma ünitesine yerleştirildi. Örnek Çizelge 3.2'de belirlenen programa göre yakıldıktan sonra soğumaya bırakıldı.

Çizelge 3.2 12 adet örneğin aynı anda yakılması için belirlenen mikrodalga programı

Aşama	max	Güç (%)	Zaman	PSI Kontrol	Sıcaklık (ºC)	Bekleme süresi
1	1600	100	10:00	200	120	05:00
2	1600	100	15:00	300	180	05:00

Elde edilen sıvı 10 mL'lik balon jojeye aktarıldı, balon çizgisine ultra saf su ile tamamlandı ve vortekste karıştırıldı. Mineral elementlerin (K, Mg, Ca, Na, Fe) analizi için VARIAN marka, VISTA-MPX model ICP-OES sistemi kullanıldı ve aşağıdaki analiz koşullarına uyuldu(Anonymous 1998):

Güç : 1,00 kW
Pompa Hızı : 15 rpm
Plazma Akışı : 15 L/dakika
Auxilary Akış : 1.5 L/dakika
Nebulizer Akış : 0.90 L/dakika

Elementlerin absorbans değerleri aşağıdaki dalga boylarında ölçüldü:

Sodyum	588.995 nm
Potasyum	404.721 nm
Kalsiyum	396.847 nm
Magnezyum	280.270 nm
Demir	238.204 nm

Baldaki mineral element konsantrasyonu (mg/kg); o elementin kalibrasyon eğrisi, absorbans değeri ve seyreltme faktörü dikkate alınarak hesaplandı.

3.2.6 Elektriksel iletkenlik tayini

Elektriksel iletkenliğin tespiti prensip olarak elektrik direncinin ölçümüne dayanır. Özel kalibrasyon çözeltileri ile cihazın kalibrasyonu yapıldı. Bu amaçla kullanılan kalibrasyon çözeltileri **%**0,05 NaCl, %0,05 KCl , % 1 NaCl, %1 KCl çözeltileridir. Numunenin iletkenliğinin ölçümü için, 20 g bal 100 mL'lik behere tartıldı. Bir miktar destile su ile çözüldükten sonra balon jojeye alındı ve 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltiden yaklaşık 40 mL kadar behere alındıktan sonra sıcaklığı 20 ^{o}C' ye ayarlandı ve kondüktometre (RADİOMETER marka, CDM 230 model) ile ölçüm yapıldı (Anonymous 2002b). Sonuç mS/cm olarak verildi.

3.2.7 Prolin tayini

Bal örneklerinin prolin miktarlarını tespit etmek için spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır (Anonymous 2002c). Yaklaşık 5 g bal örneği 100 mL'lik balon jojeye tartılıp bir miktar destile su ile çözüldükten sonra 100 mL'ye tamamlandı. Reaksiyon tüplerine sırasıyla 0.5 mL bal çözeltisi, 0.5 mL distile su (kör), 0.5 mL prolin standart çözeltisi (0.8mg/25 mL) konuldu. Her bir tüpe 1 mL formik asit ve 1 mL %3'lük ninhidrin çözeltisi ilave edilip tüplerin kapakları kapatılarak multi vortex yardımı ile hızlı bir şekilde 15 dakika karıştırıldı. Homojen hale gelen tüpler kaynar su banyosunda

15 dakika bekletildi. Daha sonra tüpler 70 ^{o}C'lik su banyosunda 10 dakika bekletildi. Su banyosundan alınan her bir tüpe 5 mL %50 2-propanol ve %50 su'dan oluşan karışımdan ilave edilip 45 dakika bekletildi. Süre sonunda her bir tüpün absorbans değeri, 1 cm ışık yollu küvetlerde ve OPTİMA marka, SP-3000 PLUS model spektrofotometre ile 510 nm dalga boyunda ölçüldü.

Baldaki prolin miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplandı:

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

Bu bağıntıda;

E_s= Örnek çözeltisinin absorbansı

E_a= Prolin standart çözeltisinin absorbansı (iki okumanın ortalaması)

E_1= Standart çözeltideki mg olarak prolin miktarı

E_2= g olarak bal çözeltisi

80= Seyreltme faktörü

3.2.8 Diastaz sayısı tayini

Yaklaşık 10 g bal, uygun bir beherde, 40 – 50 mL kadar damıtık suda çözüldü. Karışım, kantitatif olarak 100 mL'lik bir ölçülü balona alınıp destile su ile işaret çizgisine kadar seyreltildi. Analizde kullanılacak tampon çözeltisini hazırlamada kullanılan çözeltiler şunlardır:

Sitrik Asit Monohidrat Çözeltisi: 21.01 g sitrik asit monohidrat ($C_6H_8O_7.H_2O$) 1000 mL'lik bir ölçülü balonda yaklaşık 500 mL suda çözülüp distile su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

Disodyum Hidrojen Fosfat Dihidrat Çözeltisi: 35.60 g disodyum hidrojen fosfat dihidrat ($Na_2HPO_4.2H_2O$) 1000 mL'lik bir ölçülü balonda yaklaşık 500 mL suda çözülüp distile su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

Fosfat / Sitrat Tamponunun Hazırlanması: Sitrik asit monohidrat çözeltisinin 469 mL'si, 2 litre hacimli bir behere konulup disodyum hidrojen fosfat dihidrat çözeltisinin 531 mL'si ile karıştırıldı Beher bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi ve pH metrenin kalibrasyonu yapıldıktan sonra elektrot çözelti içine daldırıldı. Beherdeki karışımın pH'sı 5.2 den büyük ise 0.5 N hidroklorik asit çözeltisi ile, 5.2 den küçük ise 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilerek pH değeri tam 5.2'ye ayarlandı.

Nişasta Çözeltisi: 1 g nişasta 100 mL'lik balon jojeye tartılıp bir miktar distile su ile karıştırılıp kaynatıldı. Tam çözünme sağlandıktan sonra soğutulup işaret çizgisine kadar tamamlandı.

Nişasta + Tampon Karışımı: Fosfat/sitrat tampon çözeltisinin 40 mL'si 250 mL'lik bir erlende 100 mL nişasta çözeltisi ve 20 mL 0.1 N sodyum klorür çözeltisi ile karıştırılıp kaba gözenekli süzgeç kağıdından süzüldü.

Bir seri halinde dizilmiş ve 1'den itibaren numaralanmış 12 ayrı deney tüpüne Çizelge 3.3'de verilen miktarlarda, bal çözeltisi, distile su ve nişasta/tampon karışımı konularak bütün tüplerdeki karışım hacimlerinin 18.0 mL olması sağlandı. Tüplerin her biri altüst edilerek iyice karıştırıldı ve 47 ^{o}C'lik su banyosunun tüp taşıyıcısına sırasıyla yerleştirilip 1 saat bekletildi. Bu sürenin sonunda, deney tüpleri su banyosundan çıkarılıp hemen buzlu su içerisinde soğutuldu. Her tüpe, 1'er damla 0.1 N iyot çözeltisi damlatıldıktan sonra tüpler alt üst edilerek karıştırıldı. 1 numaralı tüpten itibaren gözle incelenip mavilik gözlenen ilk tüp sınır olarak alındı. Bundan bir önceki deney tüpüne karşılık gelen diastaz sayısı Çizelge 3.3'den okundu (Anonim 2002).

Çizelge 3.3 Bal çözeltisi ve reaktif hacmi ile karşılık gelen diastaz sayısı

Tüp No.	Bal Çözeltisi (mL)	Destile Su (mL)	Nişasta + Tampon Karışımı (mL)	Toplam Hacim (mL)	Diastaz Sayısı
1	10.0	5.33	2.67	18.0	1.0
2	10.0	3.3	4.7	18.0	2.5
3	10.0	0.0	8.0	18.0	5.0
4	7.7	2.3	8.0	18.0	6.5
5	6.0	4.0	8.0	18.0	8.3
6	4.5	5.4	8.0	18.0	10.9
7	3.6	6.6	8.0	18.0	15.9
8	2.8	7.2	8.0	18.0	17.9
9	2.1	7.9	8.0	18.0	23.0
10	1.7	8.3	8.0	18.0	29.4
11	1.3	8.7	8.0	18.0	38.5
12	1.0	9.0	8.0	18.0	50.0

3.2.9 Hidroksimetilfurfural(HMF) tayini

HMF tayini için HPLC yöntemi kullanılmıştır (Anonymous 2002a). HPLC ile analiz koşulları aşağıdaki gibidir:

HPLC : AGGİLENT 1100A

Dedektör: DAD (1100A)

Kolon: 250x4.6 mm C18 kolon (MACHEREY- NAGEL GmbH&Co.KG.,Almanya)

Mobil faz: Metanol: Su (10:90)

Kolon ve dedektör sıcaklığı: 30 ^{o}C

Pompa akış hızı: 1 mL/dakika

Enjeksiyon hacmi: 20 µL

Dalga Boyu: 285 nm

HMF'nin standart eğri çizimi: 0.2- 0.8- 2- 5- 10- 18- 33- 60 ppm'lik standart çözelti dizisi hazırlandı ve her biri sırası ile HPLC'ye enjekte edildi. Standart eğri, çözelti konsantrasyonu ve pik alanlarının koordinat sistemine taşınması ile çizildi. HMF standardına ait kromatogram Ek 2 Şekil 1'de verilmiştir.

Bal örneğinin analizi: 5 g bal örneği 0.01 hassasiyetle 100 mL'lik balon jojeye tartıldı. Destile su ile çözüldü ve balon çizgisine tamamlandı. Çözelti 0.45 μm'lik membrandan filtre edildikten sonra HPLC sistemine enjekte edildi. Baldaki HMF miktarı, pik alanı ve standart eğriden yararlanılarak mg/kg olarak hesaplandı. Bal numunesinin HMF kromatogramı Ek 2 Şekil 2'de verilmiştir.

3.2.10 Karbon izotop($\delta^{13}C$) analizi ve C4 şeker oranı

Bu analiz, balda C4 şeker bulunup bulunmadığının belirlenmesi amacı ile uygulanmaktadır.Uygulanan yöntem ile, ham baldan ve protein çökeltisinden tam olarak yakılma sonucu ortaya çıkan CO_2 gazının C atomundaki $^{13}C/^{12}C$ oranı kütle spektrometresi ile belirlenmekte ve bu değerden baldaki C4 şeker miktarı hesaplanmaktadır (Anonymous 2006c).

Ham bal örneği: Analiz için bal örneğinden yaklaşık 1 mg tartılarak kalay kapsül içine konuldu ve kapağı sıkıca kapatıldı. Aynı şekilde, standart olarak yaklaşık 1 gram sakkaroz tartılarak kalay kapsüle konuldu.

Protein çökeltisi: Baldan protein çökeltisi hazırlanması için 10-12 gram bal örneği 50 mL'lik bir santrifüj tüpüne alındı ve 4 mL damıtık su katılarak iyice karıştırıldı. Ayrı bir test tüpünde 2 mL % 10'luk $NaWO_4$ ve 2 mL 0.335 M H_2SO_4 karıştırıldı ve bal çözeltisi üzerine dikkatlice döküldü, iyice karıştırıldı ve 80 ^oC'lik su banyosunda bulutlanma ve sonrasında çökelti oluşması beklendi. Bulutlanma olmadığı durumda 2 mL daha 0.335 M'lık H_2SO_4 çözeltisi eklendi. Çökelti oluştuktan sonra santrifüj

tüpündeki numune saf su ile 50 mL'ye tamamlandı. Çökeltiyi ayırmak için 1500 rpm'de 5 dakika santrfüj edilip berrak kısım atıldı. Kalan çökelti 50 mL'ye seyreltildikten sonra santrifüj edilerek berrak kısmın uzaklaştırılması işlemleri beş kez tekrarlandı. Elde edilen çökelti 75 ^{o}C'lik etüvde yaklaşık 3 saat kurutuldu. Kurutulan protein çökeltisinden de yaklaşık 1 mg alınıp kalay kapsüle konuldu ve kapatıldı.

^{13}C/^{12}C ölçümü: Kalay kapsüldeki sakkaroz standardı, bal örneği ve protein çökeltisi THERMO marka IRMS (infrared-kütle spektroskopi) cihazının örnek kabına konularak ^{13}C/^{12}C oranları belirlendi ve elde edilen değerlerden C4 şeker oranı (%) aşağıdaki bağıntı yardımı ile hesaplandı:

$$\text{C4 şeker (\%)} = [(\delta^{13}C_{protein} - \delta^{13}C_{bal}) / (\delta^{13}C_{protein} - (-9,7))] \times 100$$

Bu bağıntıda; $\delta^{13}C_{protein}$ protein çökeltisinin standarda göre düzeltilen ^{13}C/^{12}C ortalamasını, $\delta^{13}C_{bal}$ bal örneğinin standarda göre düzeltilen ^{13}C/^{12}C ortalamasını, (-9.7) ise mısır şurubunun ortalama ^{13}C/^{12}C değerini göstermektedir.

3.3 İstatistik Analiz

Bal örneklerinin analitik özelliklerine ilişkin bulguların değişim aralığı, ortalama, standart hata, standart sapma, varyasyon katsayısı ve % 99 güven aralığı gibi deskriptif değerleri hesaplanmıştır. Analiz bulguları arasında hasat yılı ve hasat yöresine göre önemli fark olup olmadığının belirlenmesi için varyans analizi uygulanmış, farkların hangi gruplar arasında olduğu ise Duncan testi ile araştırılmıştır. İstatistik değerlendirmede, paralel analizlerin ortalaması kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Ülkemiz bal üretimi açısından önemli bir yere sahiptir. Türkiye'de üretilen balların % 40'ını çam balı oluşturmaktadır ve Türkiye çam balı üretiminde başlıca ülke konumundadır. Bu nedenle Türkiye'ye özgü çam balının doğal analitik özelliklerinin ortaya konulması oldukça önemlidir.

Bu araştırmada Türk çam balının analitik özelliklerini tam olarak ortaya koyabilmek için 3 farklı yılda (2006- 2007- 2008) ve 9 farklı yöreden (Muğla-Merkez, Söke, Bodrum, Datça, Marmaris, Köyceğiz, Ula, Ortaca ve Fethiye) toplanan toplam 100 adet çam balı örneğinin fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

4.1 Türk Çam Balının Genel Analitik Özellikleri

Toplam 3 yılı ve 9 farklı hasat yöresini kapsayan 100 çam balı örneğinde belirlenen genel analitik özelliklere ilişkin değişim sınırları, ortalama, standart sapma ve varyasyon katsayısı gibi deskriptif değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Balın nem içeriği balın depolanması sırasında granülasyonu ve fermantasyonunun stabilitesi için önemli bir faktördür (Sigh and Bath 1997). Çizelge 4.1'deki bulgulara göre çam balı örneklerinde nem miktarı % 14.40-16.80 arasında değişmektedir ve ortalama % 15.62'dir. Toplam asitlik 17.98- 35.59 meq/kg, pH değeri ise 3.95- 5.12 arasındadır. Toplam asitlik daha çok serbest asitlikten oluşmaktadır. Serbest asitlik miktarı 16.98- 30.68 meq/kg arasında değişirken, laktonik asit miktarı 0.97- 4.94 meq/kg arasında bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Çam balının doğal analitik özellikleri (2006, 2007, 2008) n=100

Analitik Özellik	**Değişim Aralığı**	**Ortalama X±Sx**	**Standart Sapma**	**Varyasyon Katsayısı**
Nem (%)	14.40 – 16.80	15.62±0.05	0.54	3.43
pH	3.95 - 5.12	4.47±0.03	0.33	7.41
Serbest asitlik (meq/kg)	16.98 – 30.68	24.97±0.34	3.37	13.50
Laktonik asitlik (meq/kg)	0.97 – 4.94	2.58±0.10	0.99	38.13
Toplam Asitlik (meq/kg)	17.98 – 35.59	27.55±0.41	4.12	14.94
Fruktoz (%)	25.97 – 36.38	32.57±0.19	1.86	5.72
Glukoz (%)	18.97 - 35.10	27.36±0.32	3.16	11.54
Sakkaroz (%)	0.00 -2.79	1.19±0.09	0.93	77.77
Maltoz (%)	0.00 – 6.19	2.92±0.16	1.61	55.24
Fruktoz/Glukoz	1.01 – 1.44	1.20±0.01	0.12	9.57
Fruktoz+Glukoz (%)	44.94 – 71.02	59.93±0.46	4.55	7.58
Glukoz/su	1.26 – 1.76	1.57±0.01	0.14	8.60
Kül (%)	0.22 – 0.69	0.53±0.01	0.10	18.49
Potasyum (mg/kg)	1236 - 2554	1910±30	298	15.58
Magnezyum (mg/kg)	40.1 – 77.4	56.7±1.0	9.5	16.75
Kalsiyum (mg/kg)	25,6 – 93,6	55.0±1.9	18.7	33.92
Sodyum (mg/kg)	19.6 – 99.6	49.2±1.8	18.4	37.45
Demir (mg/kg)	9.5 – 53.2	25.8±1.2	12.1	46.68
Potasyum/Sodyum	21.2 – 80.9	43.2±1.4	13.5	31.27
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	0.82 – 1.82	1.26±0.02	0.19	14.64
Prolin (mg/kg)	301 - 977	612±16	161	26.28
Diastaz Sayısı	8.30 – 38.50	19.43±0.81	8.06	41.47
HMF (mg/kg)	0.17 – 6.64	2.45±0.15	1.51	61.59
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-26.6) – (-23.7)	(-25.0)±0.1	0.5	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-27.4)–(-22.7)	(-24.8)±0.1	0.8	-
$\delta^{13}C_{protein}$ - $\delta^{13}C_{bal}$	(-1.7) – 1.6	(-0.2)±0.1	0.6	-
C4 şeker (%)	0.0 – 11.6	2.3±0.3	2.7	116.01

HPLC yöntemi ile yapılan şeker analizlerine göre çam balı örneklerinde fruktoz miktarı % 25.97 ile % 36.38, glukoz miktarı % 18.97 ile % 35.10, fruktoz+glukoz miktarı ise % 44.94- 71.02 arasındadır. Yine fruktoz ve glukozun birbirine oranı tüm bal tipleri için önemli bir kalite kriteridir. Çünkü balda bulunan fruktoz ve glukoz arasında belirli bir oran vardır bu oran özellikle farklı şeker şurupları (fruktoz, glukoz vd.) ile balların tağşişinde önemli düzeyde değişmektedir. Bu nedenle gerçek çam balının fruktoz/glukoz oranının tespiti önemlidir. Çizelge 4.1'deki bulgulara göre çam balı örneklerinde bu oran ortalama 1.20'dir ve 1.01 ile 1.44 arasında değişmektedir.

Glukoz/su oranı balın kristallenme eğiliminin değerlendirilmesi açısından önemlidir. Eğer bu oran düşük ise balın kristalleşmesi daha zordur (Cavia vd. 2002). Bulgulara göre glukoz/su oranı 1.26 ile 1.76 arasında değişmektedir.

Disakaritlerin miktarı beklendiği gibi çok düşüktür. Sakkaroz miktarı % 0.00 ile % 2.79, maltoz miktarı ise % 0.00 ile % 6.19 arasında bulunmuştur.

Çam balı örneklerinin kül içeriği % 0.22 ile % 0.69 arasındadır ve ortalama % 0.53'tür (Çizelge 4.1). Külün başta gelen bileşeni ortalama 1910 mg/kg ile potasyumdur. Potasyumu; 56.7 mg/kg ile magnezyum, 55.0 mg/kg ile kalsiyum, 49.2 mg/kg ile sodyum ve 25.8 mg/kg ile demir izlemektedir. Gerçeklik kontrolü açısından önemli olan potasyum/sodyum oranı ise ortalama 43.2 olarak hesaplanmıştır.

Elektriksel iletkenlik, salgı balı ile çiçek balının birbirinden ayırt edilmesinde önemli bir kriterdir (Marghitaş 2008). Bulgulara göre çam balının elektriksel iletkenliği 0.82 mS/cm ile 1.82 mS/cm arasındadır ve ortalama 1.26 mS/cm'dir.

Prolin, nektarın bala dönüşmesi sırasında temel olarak arı tarafından bala katılan tek aminoasittir ve toplam aminoasitlerin % 50-85'ini oluşturmaktadır (Hermosin vd. 2003). Bu araştırmada saptanan prolin içeriği ortalama 612 mg/kg'dır ve 301- 977 mg/kg arasında değişmektedir.

Hidroksimetil furfural nektarın olgunlaşması sırasında şekerler ve aminoasitler arasında meydana gelen reaksiyon sonucu oluşur. Fakat bu çok düşük düzeydedir. Özellikle bala kristalizasyonu engellemek için ya da balı peteklerden süzme işlemi sırasında yüksek sıcaklık uygulanması sonucu HMF miktarı yükselebilmekte aynı zamanda diastaz aktivitesi düşmektedir. Ayrıca depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak da balın diastaz aktivitesi azalırken HMF miktarı artmaktadır (Tosi 2002). Bu araştırmada materyal olarak kullanılan çam balı örneklerine herhangi bir ısıl işlem uygulanmadığı gibi örnekler analiz edilene kadar buzdolabında korunmuştur ve diastaz sayısını 8.30-38.50, HMF miktarının ise 0.17- 6.64 mg/kg arasında bulunduğu saptanmıştır.

Padovan vd. (2007)'e göre C3 döngüsünde $^{13}C/^{12}C$ oranı ya da $\delta^{13}C$ değeri ‰ -22 ile ‰ -33 arasında değişmektedir. Araştırma bulgularına göre çam balı örneklerinin $\delta^{13}C_{bal}$ değeri ‰ -27.4 ile ‰ -22.7, $\delta^{13}C_{protein}$ değeri ‰ -26.6 ile ‰ -23.7 arasındadır. $\delta^{13}C_{protein}$ ve $\delta^{13}C_{bal}$ farkı ortalama -0.2 ve bu değer yardımı ile hesaplanan C4 şeker içeriği ise ortalama % 2.3'tür.

4.2 Çam Balının Yıllara Göre Analitik Özellikleri

Çizelge 4.1'deki bulgular, 3 yılı ve 9 yöreyi kapsayan çam balı örneklerinin tümünün özelliklerini yansıtmaktadır. Bu özelliklerin hasat yılına bağlı olarak değişebildiği bilinmektedir (Crane 1975). Bu nedenle her bir hasat yılına ait ballara ilişkin bulgular ayrı ayrı düzenlenerek Çizelge 4.2 (2006), Çizelge 4.3 (2007) ve Çizelge 4.4 (2008)'te verilmiştir.

Nem miktarı ortalaması, 2006 yılında % 15.54, 2007 yılında % 15.61 ve 2008 yılında % 15.74'tür. Görüldüğü gibi bu değerler birbirine oldukça yakındır ve varyans analizi sonuçlarına göre de yıllar arasındaki farklar önemli değildir ($p>0.01$). Bunun gibi; yıllara göre toplam asitlik, serbest asitlik, pH değeri ve prolin miktarı arasındaki farklar da önemli bulunmamıştır. Prolin içeriğinin bal çeşitleri arasında oldukça farklılık gösterdiği bilinmektedir. Buna göre bu araştırmada çam balı örneklerinin prolin içeriği 2006 yılında ortalama 636 mg/kg, 2007 yılında 603 mg/kg ve 2008 yılında ise 588 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Buna karşılık, varyans analizi sonuçlarına göre laktonik asit miktarı açısından yıl ve yöre interaksiyonu istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Yani yıllar arası farklılık yörelere göre değişmektedir ve Duncan testi sonuçlarına göre bu farklar 2006 yılında Muğla yöresi balı ile (ortalama laktonik asit değeri 4.26 meq/kg) diğer yöre balları ve 2008 yılında Fethiye yöresi balı ile (ortalama laktonik asit değeri 4.46 meq/kg) diğer yöre balları arasındadır ($p<0.01$).

Fruktoz içeriği 2006 yılında ortalama % 32.80, 2007 yılında % 32.28 ve 2008 yılında % 32.55'tir. Varyans analizine göre fruktoz miktarı açısından yıllar arasında önemli bir fark yoktur ($p>0.01$). Glukoz miktarı ise 2006 yılında ortalama % 29.26, 2007 yılında % 24.35, 2008 yılında % 27.82'dir ve varyans analizi sonuçlarına göre yıllar arasındaki farklar önemlidir ($p<0.01$). Duncan testine göre bu fark 2007 yılı ortalaması ile diğer iki yıl arasındadır.

Fruktoz/glukoz oranı 2006 yılı ballarında ortalama 1.13, 2007 yılı ballarında 1.34, 2008 yılı ballarında ise 1.17'dir. Varyans analizi sonuçlarına göre yıllar arasındaki farklar önemlidir ($p < 0.01$) ve Duncan testi sonuçlarına göre bu fark 2007 yılı balları ile diğer iki yıl arasındadır.

Çam balı örneklerinin fruktoz+glukoz miktarı 2007 yılı ortalama (% 56.63) değeri 2006 yılı (% 62.06) ve 2008 yılı (% 60.38) ortalama değerine göre daha düşüktür ve bu farklılık istatistiksel olarak önemlidir ($p<0.01$). Glukoz/su oranı açısından incelendiğinde ise üç yılın ortalama sonuçları birbirinden istatistiksel olarak farklıdır ve en düşük değer 2007 yılında ortalama 1.52'dır. Bunu ortalama 1.63 ile 2006 yılı ve 1.66 ile 2008 yılı takip etmektedir ($p<0.01$).

Sakkaroz miktarı 2006 yılı örneklerinde daha düşük (ortalama % 0.41), maltoz miktarı ise 2007 yılı örneklerinde daha yüksektir (ortalama % 4.31). Varyans analizi sonuçlarına göre sakkaroz ve maltoz miktarı açısından yıllara göre ortaya çıkan farklar $p< 0.05$ düzeyinde önemlidir.

Yıllara göre çam balı örnekleri arasında gerek kül ve gerekse potasyum, magnezyum ve kalsiyum miktarı açısından istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamaktadır ($p>0.01$). Buna karşılık sodyum ve demir içeriği bakımından yıllar arası farklılık $p<0.05$ düzeyinde önemli iken, potasyum/sodyum oranı $p<0.01$ düzeyinde önemlidir. Duncan testi sonucuna göre potasyum/sodyum farkı 2006 yılı balları (ortalama 48.0) ile 2008 yılı balları (ortalama 38.7) arasındadır.

Çizelge 4.2 2006 yılına ait çam balının analitik özellikleri (n=40)

Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı
Nem(%)	14.40-16.40	15.54±0.08	0.53	3.42
pH	3.95-4.95	4.47±0.05	0.33	7.47
Serbest asitlik (meq/kg)	16.98-30.68	24.81±0.58	3.64	14.67
Laktonik asitlik (meq/kg)	1.00-4.45	2.53±0.15	0.97	38.14
Toplam asitlik (meq/kg)	17.98-35.14	27.34±0.71	4.49	16.44
Fruktoz (%)	27.40-36.38	32.80±0.28	1.79	5.45
Glukoz (%)	23.39-35.10	29.26±0.39	2.47	8.45
Sakkaroz (%)	0.00-2.79	0.41±0.12	0.78	192.10
Maltoz (%)	0.00-6.19	2.57±0.27	1.68	65.25
Fruktoz/Glukoz	1.02-1.23	1.13±0.01	0.06	5.21
Fruktoz+Glukoz (%)	50.79-71.02	62.06±0.64	4.04	6.52
Glukoz/su	1.48-1.75	1.63±0.02	0.10	6.22
Kül (%)	0.33-0.68	0.53±0.01	0.08	15.30
Potasyum (mg/kg)	1236-2538	1920±52	331	17.23
Magnezyum (mg/kg)	41.5-77.2	56.9±1.4	8.6	15.06
Kalsiyum (mg/kg)	25.6-93.4	55.7±3.0	18.9	33.93
Sodyum (mg/kg)	19.6-99.6	44.9±2.9	18.5	41.25
Demir (mg/kg)	9.5-53.2	30.8±2.5	15.5	50.34
Potasyum/Sodyum	21.2-80.9	48.0±2.5	15.8	32.96
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	0.96-1.71	1.30±0.03	0.17	12.67
Prolin (mg/kg)	360-864	636±18	112	17.57
Diastaz Sayısı	8.30-29.40	14.69±0.79	5.00	34.03
HMF (mg/kg)	0.27-6.64	2.08±0.21	1.31	62.97
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-26.6)-(-23.7)	-24.9±0.1	0.5	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-26.5)-(-23.7)	-24.8±0.1	0.7	-
$\delta^{13}C_{protein} - \delta^{13}C_{bal}$	(-1.2)-(1.6)	-0.0±0.1	0.6	-
C4 şeker (%)	0.0-7.9	1.6±0.4	2.2	139.95

Çizelge 4.3 2007 yılına ait çam balının analitik özellikleri (n=30)

Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı
Nem(%)	14.60-16.80	15.61±0.10	0.54	3.47
pH	3.97-5.00	4.43±0.06	0.34	7.72
Serbest asitlik (meq/kg)	17.32-30.65	24.99±0.62	3.41	13.64
Laktonik asitlik (meq/kg)	1.43-4.94	2.56±0.18	0.99	38.68
Toplam asitlik (meq/kg)	18.88-35.59	27.55±0.78	4.26	15.46
Fruktoz (%)	25.97-36.36	32.28±0.40	2.20	6.82
Glukoz (%)	18.97-32.79	24.35±0.52	2.87	11.76
Sakkaroz (%)	1.13-2.75	1.86±0.09	0.47	25.15
Maltoz (%)	2.25-6.10	4.31±0.18	1.00	23.23
Fruktoz/Glukoz	1.04-1.44	1.34±0.02	0.10	7.28
Fruktoz+Glukoz (%)	44.94-66.94	56.63±0.86	4.69	8.28
Glukoz/su	1.26-1.76	1.52±0.03	0.14	9.32
Kül (%)	0.22-0.66	0.51±0.02	0.11	21.98
Potasyum (mg/kg)	1236-2068	1805±43	236	13.08
Magnezyum (mg/kg)	40.1-74.0	55.5±2.1	11.6	20.81
Kalsiyum (mg/kg)	25.6-89.4	49.1±3.2	17.7	36.05
Sodyum (mg/kg)	19.6-83.6	49.1±3.5	19.1	39.01
Demir (mg/kg)	10.8-50.2	22.9±1.7	9.2	40.15
Potasyum/Sodyum	23.1-63.4	41.4±2.3	12.8	30.80
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	0.82-1.44	1.16±0.04	0.20	17.40
Prolin (mg/kg)	331-977	603±35	191	31.70
Diastaz Sayısı	8.30-38.50	21.86±1.73	9.48	43.37
HMF (mg/kg)	1.09-6.45	3.70±0.24	1.32	35.81
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-26.6)-(-24.5)	-25.4±0.1	0.6	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-27.4)-(-23.8)	-25.1±0.2	0.9	-
$\delta^{13}C_{protein} - \delta^{13}C_{bal}$	(-1.1)-(1.0)	-0.3±0.1	0.6	-
C4 şeker(%)	0.0-6.8	2.7±0.5	2.6	94.43

Çizelge 4.4 2008 yılına ait çam balının analitik özellikleri (n=30)

Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı
Nem(%)	14.80-16.40	15.74±0.10	0.53	3.37
pH	3.99-5.12	4.51±0.06	0.32	7.16
Serbest asitlik (meq/kg)	20.19-30.65	25.19±0.56	3.04	12.07
Laktonik asitlik (meq/kg)	0.97-4.89	2.66±0.19	1.03	38.72
Toplam asitlik (meq/kg)	21.67-35.22	27.84±0.64	3.52	12.64
Fruktoz (%)	30.16-35.26	32.55±0.29	1.59	4.89
Glukoz (%)	23.62-31.12	27.82±0.32	1.74	6.27
Sakkaroz (%)	0.00-2.45	1.57±0.12	0.66	41.99
Maltoz (%)	0.26-5.67	1.98±0.18	0.10	50.30
Fruktoz/Glukoz	1.02-1.33	1.17±0.01	0.06	5.25
Fruktoz+Glukoz (%)	54.67-66.07	60.38±0.54	2.98	4.93
Glukoz/su	1.48-1.76	1.66±0.02	0.09	5.10
Kül (%)	0.29-0.69	0.54±0.02	0.10	18.94
Potasyum (mg/kg)	1550-2554	2003±51	281	14.05
Magnezyum (mg/kg)	41.6-77.4	57.8±1.6	8.6	14.82
Kalsiyum (mg/kg)	25.6-93.6	60.1±3.3	18.3	30.39
Sodyum (mg/kg)	31.8-83.8	54.9±3.0	16.4	29.90
Demir (mg/kg)	13.0-33.0	22.2±1.1	5.7	25.84
Potasyum/Sodyum	29.3-54.6	38.7±1.5	8.3	21.42
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	1.03-1.82	1.31±0.03	0.16	11.99
Prolin (mg/kg)	301-888	588±33	183	31.06
Diastaz Sayısı	13.90-38.50	23.34±1.23	6.74	28.88
HMF (mg/kg)	0.17-4.38	1.70±0.21	1.16	68.43
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-25.8)-(-23.9)	-24.9±0.1	0.4	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-26.5)-(-22.7)	-24.6±0.2	0.8	-
$\delta^{13}C_{protein} - \delta^{13}C_{bal}$	(-1.7)-(0.9)	-0.3±0.1	0.7	-
C4 şeker(%)	0.0-11.6	2.7±0.6	3.2	116.53

Elektriksel iletkenlik açısından da yıl ve yöre interaksiyonu önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Duncan testi sonuçlarına göre elektriksel iletkenlik değerindeki fark 2007 yılı balları ile diğer iki yıl arasındadır. 2007 yılı Datça ve Marmaris yöresi ballarında elektriksel iletkenlik diğer yıllara göre oldukça düşüktür.

Diastaz sayısı bakımından ise her bir yıla ait ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamakla birlikte, yalnızca 2007 Söke yöresi balı ile Fethiye yöresi balları arasındaki fark önemli ($p<0.01$) bulunmuştur.

HMF miktarı 2006 yılında ortalama 2.08 mg/kg, 2007 yılında 3.70 mg/kg ve 2008 yılında 1.70 mg/kg'dır. Varyans analizi, yıllar arasındaki bu farkların $p<0.01$ düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir. Duncan testine göre bu fark; 2007 yılı ile 2006 ve 2008 yılı örnekleri arasındadır.

Bulgulara göre saf çam balının $\delta^{13}C_{bal}$ değeri 2006 yılı için ortalama ‰ -24.8, 2007 yılı için ‰ -25.1 ve 2008 yılı için ise ‰ -24.6'dir ve varyans analizi sonuçları yıllar arası önemli bir farklılık olmadığını göstermektedir. Buna karşılık aynı balların protein fraksiyonunun $\delta^{13}C_{protein}$ değeri, yıllara göre $p<0.01$ düzeyinde önemlidir. Duncan testine göre ise farklı olan ‰ -25.4 ortalama değeri ile 2007 yılı örnekleridir, 2006 ve 2008 yılı örnekleri arasındaki fark önemli değildir.

Varyans analizi sonuçlarına göre örneklerin $\delta^{13}C_{protein}$ değeri ile $\delta^{13}C_{bal}$ değeri arasındaki fark ile bu farktan hesaplanan C4 şeker miktarı açısından yıllar arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Çam balı örneklerinin C4 şeker değeri 2006 yılında ortalama % 1.6, 2007 yılında ortalama % 2.7 ve 2008 yılında ise ortalama % 2.7'dir.

4.3 Çam Balının Yörelere Göre Analitik Özellikleri

Balın doğal bileşiminin hasat yılından olduğu gibi hasat yöresinden de etkilendiği bilinmektedir (Crane 1975). Bu nedenle balın analitik özelliklerine ilişkin bulgular hasat yöresine göre de ayrı ayrı düzenlenmiştir (Çizelge 4.5 - 4.13).

Bulgulara uygulanan varyans analizine göre çam balının nem içeriğinde yöreler arası farklılık istatistiksel olarak önemlidir ($p<0.01$). Duncan testi sonucuna göre önemli farklar Muğla yöresi balları ile Datça ve Bodrum yöresi balları arasındadır.

Toplam asitlik açısından 25.68 meq/kg ile Söke yöresi balları en düşük değeri gösterirken, 29.93 meq/kg değeri ile Köyceğiz yöresi balları en yüksek değeri göstermektedir. Ancak, toplam asitlik gibi serbest asitlik, laktonik asit ve pH değeri açısından da yöreler arası farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.01$).

Varyans analizi sonuçları; çam balı örnekleri arasında fruktoz, glukoz, fruktoz+glukoz miktarı ve glukoz/su oranı açısından yöreler arasında önemli bir fark bulunmadığını ($p>0.01$) göstermektedir. Buna karşılık; yıl ve yöre interaksiyonu fruktoz/glukoz oranı için $p<0.01$, sakkaroz ve maltoz miktarı için ise $p<0.05$ düzeyinde önemlidir. Duncan testi sonuçlarına göre Muğla, Söke, Bodrum, Marmaris, Köyceğiz ve Fethiye yöresi ballarının 2007 yılı ortalama fruktoz/glukoz oranı diğer yıllardan göre önemli düzeyde ($p<0.01$) farklıdır. Söke Bodrum, Datça, Marmaris, Köyceğiz, Ula ve Fethiye yöresi 2006 yılı örneklerinin sakkaroz miktarı diğer yıllara göre düşük iken; Marmaris, Köyceğiz, Ula ve Fethiye yöresi 2007 yılı ballarının maltoz miktarı diğer yıllara göre daha yüksektir ($p<0.01$).

Potasyum en düşük olan yöre 1822 mg/kg ile Fethiye, en yüksek olan ise 1958 mg/kg ile Ortanca'dır. Ancak, varyans analizi sonuçlarına göre potasyum ve diğer mineral bileşenler açısından da farklı yöre balları arasındaki farklar istatistik olarak anlamlı düzeyde değildir ($p<0.01$).

Çizelge 4.5 Muğla (Merkez) yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri (n=14)

Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı
Nem (%)	14.40-16.00	15.13±0.14	0.52	3.42
pH	3.97-4.84	4.31±0.08	0.28	6.56
Serbest asitlik (meq/kg)	20.19-30.68	26.16±1.08	4.03	15.41
Laktonik asitlik (meq/kg)	1.43-4.45	3.11±0.33	1.24	39.89
Toplam asitlik (meq/kg)	21.67-35.14	29.27±1.40	5.23	17.87
Fruktoz (%)	28.31-36.36	33.05±0.56	2.08	6.30
Glukoz (%)	21.46-31.10	26.82±0.77	2.87	10.70
Sakkaroz (%)	0.00-2.40	1.59±0.19	0.72	45.23
Maltoz (%)	1.57-5.49	3.24±0.32	1.18	36.42
Fruktoz/Glukoz	1.06-1.44	1.24±0.04	0.13	10.40
Fruktoz+Glukoz (%)	51.99-64.07	59.86±1.11	4.16	6.95
Glukoz/su	1.45-1.76	1.60±0.03	0.11	6.57
Kül (%)	0.28-0.69	0.51±0.04	0.13	26.42
Potasyum (mg/kg)	1236-2554	1923±88	328	17.03
Magnezyum (mg/kg)	41.4-77.2	58.7±2.9	10.7	18.23
Kalsiyum (mg/kg)	25.6-93.4	55.1±7.0	26.3	47.71
Sodyum (mg/kg)	24.6-83.6	48.0±6.2	23.3	48.47
Demir (mg/kg)	12.4-49.7	26.0±3.0	11.4	43.66
Potasyum/Sodyum	23.3-80.9	46.8±4.6	17.1	36.56
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	0.98-1.82	1.27±0.05	0.20	15.91
Prolin (mg/kg)	313-963	617±54	201	32.52
Diastaz Sayısı	10.90-38.50	22.94±2.61	9.77	42.59
HMF (mg/kg)	0.59-6.12	2.43±0.44	1.63	67.28
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-26.0)-(-24.4)	(-24.9) ±0.1	0.4	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-25.9)-(-23.8)	(-24.6) ±0.2	0.7	
$\delta^{13}C_{protein}$ - $\delta^{13}C_{bal}$	(-0.9)-(0.6)	(-0.3) ±0.1	0.5	-
C4 şeker(%)	0.0-6.0	2.8±0.6	2.3	83.18

Çizelge 4.6 Söke yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri (n=9)

Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı
Nem (%)	14.80-16.20	15.56±0.19	0.58	3.73
pH	4.12-4.95	4.43±0.11	0.34	7.61
Serbest asitlik (meq/kg)	20.22-26.52	23.70±0.81	2.43	10.25
Laktonik asitlik (meq/kg)	1.48-2.50	1.98±0.14	0.43	21.72
Toplam asitlik (meq/kg)	21.70-28.97	25.68±0.93	2.79	10.85
Fruktoz (%)	30.36-36.02	33.07±0.62	1.85	5.5910
Glukoz (%)	23.78-29.00	27.60±0.56	1.69	6.11
Sakkaroz (%)	0.00-2.17	1.25±0.29	0.87	69.54
Maltoz (%)	0.26-4.34	3.05±0.50	1.50	49.38
Fruktoz/Glukoz	1.08-1.35	1.20±0.04	0.10	8.65
Fruktoz+Glukoz (%)	55.76-64.29	60.67±0.82	2.45	4.04
Glukoz/su	1.47-1.75	1.66±0.05	0.13	7.85
Kül (%)	0.28-0.64	0.55±0.04	0.11	20.12
Potasyum (mg/kg)	1251-2189	1852±97	290	15.64
Magnezyum (mg/kg)	40.2-72.0	55.0±3.6	10.8	19.65
Kalsiyum (mg/kg)	28.2-85.2	50.8±6.8	20.3	39.99
Sodyum (mg/kg)	20.1-78.8	46.3±6.7	20.1	43.35
Demir (mg/kg)	13.1-40.2	26.9±3.3	9.7	36.22
Potasyum/Sodyum	23.1-69.3	45.8±5.4	16.3	35.63
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	0.96-1.45	1.26±0.06	0.16	12.97
Prolin (mg/kg)	301-937	664±68	205	30.85
Diastaz Sayısı	8.30-38.50	21.13±3.87	11.60	54.90
HMF (mg/kg)	0.17-5.37	2.56±0.64	1.92	74.95
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-25.9)-(-24.6)	(-25.1) ±0.2	0.5	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-26.1)-(-23.9)	(-24.9) ±0.2	0.6	
$\delta^{13}C_{protein}$ - $\delta^{13}C_{bal}$	(-1.1)-(0.9)	(-0.2) ±0.3	0.8	-
C4 şeker(%)	0.0-6.8	2.7±1.0	3.0	110.60

Çizelge 4.7 Bodrum yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri (n=9)

Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı
Nem (%)	15.00-16.40	15.82±0.19	0.56	3.55
pH	4.08-4.82	4.48±0.09	0.27	5.94
Serbest asitlik (meq/kg)	21.28-27.83	25.03±0.68	2.05	8.19
Laktonik asitlik (meq/kg)	1.50-3.49	2.37±0.20	0.61	25.60
Toplam asitlik (meq/kg)	23.26-30.81	27.40±0.81	2.43	8.88
Fruktoz (%)	31.85-34.95	33.01±0.34	1.00	3.04
Glukoz (%)	24.96-31.12	27.68±0.73	2.18	7.89
Sakkaroz (%)	0.00-1.74	1.06±0.22	0.67	63.43
Maltoz (%)	0.00-4.72	2.49±0.50	1.50	60.45
Fruktoz/Glukoz	1.11-1.32	1.20±0.03	0.09	7.11
Fruktoz+Glukoz (%)	57.96-66.07	60.69±0.93	2.80	4.62
Glukoz/su	1.62-1.75	1.68±0.02	0.06	3.25
Kül (%)	0.29-0.67	0.52±0.04	0.11	20.58
Potasyum (mg/kg)	1550-2462	1918±82	247	12.85
Magnezyum (mg/kg)	44.8-71.0	55.5±2.7	8.2	14.83
Kalsiyum (mg/kg)	28.8-74.3	51.2±4.6	13.8	26.90
Sodyum (mg/kg)	31.8-75.4	46.5±5.0	15.0	32.16
Demir (mg/kg)	14.0-50.0	23.6±4.6	13.7	57.98
Potasyum/Sodyum	25.4-62.5	44.3±4.1	12.2	27.43
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	1.03-1.48	1.27±0.05	0.15	11.51
Prolin (mg/kg)	396-977	599±60	178	29.80
Diastaz Sayısı	8.30-29.40	18.59±2.25	6.74	36.26
HMF (mg/kg)	0.77-6.45	2.63±0.57	1.70	64.50
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-26.0)-(-24.3)	(-25.0)±0.2	0.5	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-24.9)-(-23.9)	(-24.5)±0.1	0.4	-
$\delta^{13}C_{protein}$ - $\delta^{13}C_{bal}$	(-1.3)-0.1	(-0.5)±0.2	0.5	-
C4 şeker(%)	0.0-8.4	3.6±1.0	2.9	80.80

Çizelge 4.8 Datça yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri (n=14)

Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı
Nem (%)	15.00-16.20	15.79±0.10	0.37	2.36
pH	3.98-4.94	4.57±0.10	0.37	8.18
Serbest asitlik (meq/kg)	16.98-30.59	23.48±1.28	4.80	20.44
Laktonik asitlik (meq/kg)	0.10-4.44	2.55±0.31	1.16	45.52
Toplam asitlik (meq/kg)	17.98-35.03	26.03±1.52	5.69	21.86
Fruktoz (%)	30.49-35.26	32.87±0.37	1.39	4.23
Glukoz (%)	24.27-32.79	28.17±0.77	2.87	10.20
Sakkaroz (%)	0.00-1.90	0.72±0.21	0.77	107.24
Maltoz (%)	0.00-4.18	2.51±0.33	1.22	48.49
Fruktoz/Glukoz	1.02-1.37	1.18±0.03	0.09	7.95
Fruktoz+Glukoz (%)	55.91-66.94	61.04±1.05	3.93	6.44
Glukoz/su	1.54-1.76	1.64±0.02	0.08	4.71
Kül (%)	0.22-0.68	0.53±0.03	0.11	20.97
Potasyum (mg/kg)	1244-2356	1946±73	275	14.11
Magnezyum (mg/kg)	40.1-64.0	55.2±1.7	6.3	11.38
Kalsiyum (mg/kg)	25.6-93.4	56.3±5.8	21.8	38.68
Sodyum (mg/kg)	19.6-79.0	50.6±5.4	20.4	40.26
Demir (mg/kg)	17.9-50.1	30.4±2.4	9.0	29.47
Potasyum/Sodyum	23.7-63.4	43.4±3.6	13.6	31.39
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	0.89-1.71	1.27±0.07	0.25	19.76
Prolin (mg/kg)	395-849	620±34	127	20.54
Diastaz Sayısı	10.90-38.50	19.96±2.15	8.06	40.38
HMF (mg/kg)	0.27-4.16	1.91±0.33	1.23	64.00
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-26.6)-(-24.5)	(-25.1) ±0.2	0.6	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-27.4)-(-23.7)	(-25.0) ±0.3	0.9	-
$\delta^{13}C_{protein}$ - $\delta^{13}C_{bal}$	(-1.2)-1.6	(-0.0) ±0.2	0.8	-
C4 şeker(%)	0.0-7.9	2.0±0.7	2.7	132.91

Çizelge 4.9. Marmaris yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri (n=16)

Analitik Özellik	Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı	Varyasyon Katsayısı
Nem (%)	Nem (%)	15.00-16.40	15.00-16.20	15.73±0.11	15.71±0.15	0.45	0.49	2.89	2.78
pH	pH	4.08-4.95	4.00-4.84	4.46±0.07	4.33±0.09	0.27	0.74	6.04	6.20
Serbest asitlik (meq/kg)	Serbest asitlik	20.20-27.92	24.66-30.45	26.18±0.47	26.86±0.67	1.87	2.04	7.14	7.60
Laktonik asitlik (meq/kg)		1.43-2.99		2.25±0.13		0.52		23.10	
Toplam asitlik (meq/kg)		21.68-30.91		26.42±0.58		2.30		8.71	
Fruktoz (%)		28.66-34.36		32.27±0.37		1.49		4.63	
Glukoz (%)		22.40-31.64		27.21±0.68		2.72		9.98	
Sakkaroz (%)		0.00-2.79		1.31±0.28		1.12		85.93	
Maltoz (%)		0.00-4.90		2.71±0.42		1.68		61.90	
Fruktoz/Glukoz		1.05-1.43		1.19±0.03		0.10		8.56	
Fruktoz+Glukoz (%)		51.06-65.27		59.48±0.93		3.73		6.27	
Glukoz/su		1.42-1.72		1.59±0.03		0.11		6.83	
Kül (%)		0.26-0.68		0.54±0.03		0.11		20.74	
Potasyum (mg/kg)		1268-2538		194±112		449		23.11	
Magnezyum (mg/kg)		41.4-74.8		57.6±2.3		9.3		16.23	
Kalsiyum (mg/kg)		26.6-93.6		56.0±5.6		22.2		39.71	
Sodyum (mg/kg)		21.2-99.6		51.3±5.3		21.2		41.36	
Demir (mg/kg)		9.8-53.2		28.7±4.2		16.8		58.56	
Potasyum/Sodyum		21.2-59.8		41.2±2.5		9.8		23.83	
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)		0.82-1.60		1.22±0.06		0.25		20.57	
Prolin (mg/kg)		337-864		581±42		167		28.73	
Diastaz Sayısı		8.30-29.40		19.86±1.65		6.60		33.23	
HMF (mg/kg)		0.46-5.10		2.23±0.34		1.44		64.48	
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)		(-26.6)-(-24.5)		(-25.2)±0.2		0.6		-	
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)		(-27.3)-(-23.8)		(-25.1)±0.2		1.0		-	
$\delta^{13}C_{protein}$ - $\delta^{13}C_{bal}$		(-1.2)-1.0		(-0.2)±0.2		0.6		-	
C4 şeker(%)		0.0-7.8		1.9±0.7		2.6		136.52	

Çizelge 4.10 Köyceğiz yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri (n=9)

Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı
(meq/kg)				
Laktonik asitlik (meq/kg)	2.00-4.94	3.08±0.34	1.02	33.28
Toplam asitlik (meq/kg)	26.94-35.59	29.93±0.97	2.92	9.75
Fruktoz (%)	29.94-34.04	31.73±0.43	1.28	4.02
Nem (%)	14.80-16.40	15.70±0.18	0.61	3.90
Glukoz (%)	21.24-29.54	26.00±1.09	3.28	12.62
pH	3.95-5.12	4.52±0.12	0.40	8.92
Sakkaroz (%)	0.00-2.75	1.35±0.42	1.25	92.72
Serbest asitlik (meq/kg)	17.32-30.28	24.83±1.24	4.28	17.24
Maltoz (%)	0.00-5.67	3.22±0.73	2.19	67.98
Fruktoz/Glukoz	1.10-1.42	1.24±0.04	0.13	10.72
Fruktoz+Glukoz (%)	51.18-61.88	57.73±1.42	4.27	7.40
Glukoz/su	1.36-1.72	1.49±0.06	0.16	10.40
Kül (%)	0.45-0.62	0.52±0.02	0.06	10.55
Potasyum (mg/kg)	1581-2098	1866±59	178	9.56
Magnezyum (mg/kg)	45.0-70.8	58.1±3.1	9.4	16.23
Kalsiyum (mg/kg)	32.2-79.8	55.2±4.6	13.7	24.73
Sodyum (mg/kg)	19.6-75.3	47.0±6.2	18.4	39.28
Demir (mg/kg)	10.5-39.4	23.6±2.8	8.5	36.07
Potasyum/Sodyum	26.5-80.6	46.1±6.4	19.2	41.77
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	1.07-1.44	1.29±0.04	0.12	9.62
Prolin (mg/kg)	304-654	538±41	122	22.61
Diastaz Sayısı	10.90-29.40	18.58±2.40	7.21	38.81
HMF (mg/kg)	0.94-5.23	2.66±0.58	1.73	64.92
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-25.7)-(-24.3)	(-24.9)±0.2	0.5	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-25.7)-(-22.7)	(-24.5)±0.3	0.9	-
$\delta^{13}C_{protein}$ - $\delta^{13}C_{bal}$	(-1.7)-0.4	(-0.4)±0.2	0.6	-
C4 şeker(%)	0.0-11.6	2.8±1.2	3.7	131.21

Çizelge 4.11 Ula yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri (n=12)

Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı
Lakton (meq/kg)	1.49-4.40	2.64±0.29	1.00	37.65
Toplam Asitlik(meq/kg)	18.80-34.67	27.47±1.48	5.12	18.64
Fruktoz (%)	27.40-39.95	31.84±0.67	2.32	7.30
Glukoz (%)	20.90-32.34	27.20±1.96	3.67	13.46
Nem (%)	14.80-16.40	15.46±0.20	0.54	3.48
Sakkaroz (%)	0.00-2.36	1.01±0.29	1.01	100.80
pH	4.00-4.82	4.32±0.09	0.25	5.72
Maltoz (%)	0.00-6.19	3.38±0.61	2.11	62.34
Serbest asitlik (meq/kg)	24.90-30.65	26.94±0.79	2.09	7.75
Fruktoz/Glukoz	1.02-1.44	1.19±0.04	0.14	11.43
Laktonik asitlik (meq/kg)	0.97-3.47	2.40±0.30	0.78	32.56
Fruktoz+Glukoz (%)	50.20-68.30	59.05±1.57	5.45	9.23
Glukoz/su	1.29-1.62	1.46±0.04	0.12	8.32
Kül (%)	0.38-0.64	0.56±0.02	0.06	13.56
Potasyum (mg/kg)	1256-2371	1928±86	297	15.41
Magnezyum (mg/kg)	43.8-71.6	59.5±3.1	10.7	17.91
Kalsiyum (mg/kg)	25.6-79.4	56.9±5.1	17.7	31.04
Sodyum (mg/kg)	26.4-79.2	50.2±4.7	16.4	32.55
Demir (mg/kg)	9.9-51.1	27.9±4.1	14.1	50.48
Potasyum/Sodyum	25.1-68.0	41.8±4.0	13.8	32.97
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	0.96-1.44	1.29±0.04	0.15	11.47
Prolin (mg/kg)	314-811	611±51	177	29.04
Diastaz Sayısı	10.90-38.50	20.30±2.51	8.71	42.91
HMF (mg/kg)	0.18-6.64	2.34±0.49	1.70	72.59
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-25.8)-(-24.2)	(-25.1)±0.2	0.5	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-26.5)-(-24.0)	(-25.0)±0.3	0.9	-
$\delta^{13}C_{protein}$ - $\delta^{13}C_{bal}$	(-0.9)-0.9	(-0.1)±0.2	0.6	-
C4 şeker(%)	0.0-5.8	2.0±0.6	2.2	111.13

Analitik Özellik	Değişim Aralığı	Ortalama X±Sx	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı
Toplam asitlik (meq/kg)	27.28-32.18	29.34±0.75	1.99	6.79
Fruktoz (%)	25.97-34.31	32.03±1.07	2.84	8.87
Glukoz (%)	18.03-33.15	27.45±1.80	4.76	17.34
Sakkaroz (%)	0.00-2.24	1.08±0.35	0.94	87.07
Nem (%)	15.00-16.80	15.72±0.17	0.54	3.45
Maltoz (%)	1.55-5.75	2.96±0.56	1.49	50.10
pH	3.99-5.00	4.44±0.12	0.37	8.31
Fruktoz/Glukoz	1.02-1.37	1.19±0.05	0.13	10.58
Serbest asitlik	20.45-30.33	24.89±0.97	3.07	12.34
Fruktoz+Glukoz (%)	44.94-66.78	59.48±2.81	7.44	12.51
Glukoz/su	1.26-1.60	1.43±0.10	0.24	16.40
Kül (%)	0.44-0.59	0.53±0.02	0.05	10.28
Potasyum (mg/kg)	1672-2174	1958±66	173	8.85
Magnezyum (mg/kg)	40.9-69.2	54.9±3.4	9.0	16.36
Kalsiyum (mg/kg)	39.0-67.8	55.4±3.7	9.9	17.87
Sodyum (mg/kg)	33.0-62.4	52.6±4.0	10.7	20.29
Demir (mg/kg)	10.2-39.7	22.5±3.9	10.2	45.28
Potasyum/Sodyum	32.1-50.7	38.5±3.0	8.0	20.63
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	1.12-1.49	1.26±0.05	0.14	10.83
Prolin (mg/kg)	551-792	672±37	99	14.72
Diastaz Sayısı	8.30-17.90	14.24±1.22	3.23	22.68
HMF (mg/kg)	1.06-3.32	2.47±0.32	0.84	33.82
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-25.9)-(-24.4)	(-24.8)±0.2	0.5	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-25.2)-(-24.1)	(-24.6)±0.2	0.5	-
$\delta^{13}C_{protein}$ - $\delta^{13}C_{bal}$	(-1.1)-0.6	(-0.2)±0.2	0.6	-
C4 şeker(%)	0.0-6.8	2.2±0.9	2.4	108.08

Çizelge 4.12 Ortaca yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri (n=7)

Çizelge 4.13 Fethiye yöresi çam balı örneklerinin analitik özellikleri (n=10)

(meq/kg)				
Laktonik asitlik (meq/kg)	1.43-4.89	2.72±0.41	1.29	47.17
Toplam asitlik (meq/kg)	21.89-35.22	27.61±1.21	3.83	13.87
Fruktoz (%)	29.42-36.38	33.13±0.70	2.23	6.72
Glukoz (%)	21.19-35.10	28.04±1.47	4.64	16.55
Sakkaroz (%)	0.00-2.29	1.32±0.26	0.82	62.13
Maltoz (%)	0.48-5.51	2.79±0.59	1.87	66.98
Fruktoz/Glukoz	1.02-1.42	1.20±0.05	0.15	12.15
Fruktoz+Glukoz (%)	50.61-71.02	61.16±2.09	6.62	10.82
Glukoz/su	1.26-1.76	1.49±0.07	0.21	13.75
Kül (%)	0.40-0.59	0.51±0.02	0.07	13.13
Potasyum (mg/kg)	1236-2219	1822±84	265	14.52
Magnezyum (mg/kg)	40.5-77.4	53.9±3.9	12.2	22.64
Kalsiyum (mg/kg)	38.7-77.0	56.4±3.7	11.7	20.75
Sodyum (mg/kg)	31.2-74.2	48.7±5.4	17.0	34.97
Demir (mg/kg)	9.5-29.6	17.7±2.3	7.3	41.19
Potasyum/Sodyum	26.9-57.6	40.3±3.4	10.7	26.43
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	1.03-1.45	1.24±0.04	0.14	10.98
Prolin (mg/kg)	406-828	633±44	138	21.86
Diastaz Sayısı	8.30-29.40	15.70±2.06	6.51	41.46
HMF (mg/kg)	1.19-5.89	3.25±0.42	1.34	41.10
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-25.8)-(-23.7)	(-24.7)±0.2	0.7	-
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-26.6)-(-23.7)	(-25.0)±0.3	1.0	-
$\delta^{13}C_{protein}$ - $\delta^{13}C_{bal}$	(-1.1)-0.6	(-0.2)±0.2	0.6	-
C4 şeker(%)	0.0-7.9	0.8±0.8	2.5	316.21

Hasat yöresinde HMF ve prolin miktarı açısından örnekler arasındaki farklar istatistik olarak önemsiz ($p>0.01$) iken elektriksel iletkenlik ve diastaz sayısı açısından yıl ve yöre interaksiyonu $p<0.01$ düzeyde önemlidir. Duncan testine göre elektriksel iletkenlik açısından Datça (1.02 mS/cm) ve Marmaris (0.97 mS/cm) yörelerinin 2007 yılı balları diğer yıllara ve yörelere göre daha düşüktür. Diastaz sayısı bakımından ise Muğla

(30.08) ve Söke (35.47) yörelerinin 2007 yılı ortalama değerleri diğer yıllara ve yörelere göre daha yüksektir.

Varyans analizi sonuçlarına göre $\delta^{13}C_{bal}$, $\delta^{13}C_{protein,}$ $\delta^{13}C_{protein}$ ile $\delta^{13}C_{bal}$ farkı ve C4 şeker oranı bakımından yöreler arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli değildir ($p>0.01$).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu araştırma çam balının analitik özellikleri hakkındaki bilgilere katkıda bulunmak amacı ile yapılmış ve araştırma kapsamında Türkiye'deki 9 farklı yöreden ve 3 farklı hasat yılından sağlanan 100 farklı çam balı örneğinde yapılarak 27 farklı analitik

parametre belirlenmiştir.

Bulgulara göre çam balı örneklerinin toplam asitliği ortalama 27.55 meq/kg, serbest asitliği 24.97 meq/kg, laktonik asit miktarı ise 2.58 meq/kg'dır. Bu değerler Türkiye çam balları (Haroun 2006) ve Avrupa salgı balları (Oddo 2004) ile uyumludur.

Balın nem içeriği granülasyonu açısından çok önemlidir ve yüksek nem içeriğinin hem mikrobiyal bozulmaya hem de kristalizasyona neden olduğu bilinmektedir (Tosi vd. 2002). Bu araştırmada elde edilen bulgular (Çizelge 4.1), daha önceki araştırma bulguları ile karşılaştırıldığında; % 14.40- % 16.80 (Çizelge 4.1) arasında bulunan nem içeriğinin Türkiye çam balları (Haroun 2006) ile Sırbistan (Mladenovic vd. 2008), Bulgaristan (Marinova vd. 2008) ve İspanya (Sanz vd. 2005) salgı ballarında saptanan değerlere yakın olduğu görülmektedir. Ancak, Oddo (2004) tarafından farklı bal tiplerinde bulunan nem miktarlarına göre düşüktür.

Balın temel bileşeni olan fruktoz, glukoz, sakkaroz ve maltoz salgı balları için önemli karakterizasyon parametreleridir. Bu çalışmada fruktoz ve glukoz miktarı birbirine yakın olmakla birlikte (sırası ile ortalama % 32.57 ve % 27.36) fruktoz miktarı biraz daha yüksektir ve buna bağlı olarak fruktoz/glukoz oranı 1.01 ile 1.44 aralığındadır. Bu oran hem balın orjini hem de kristalleşme eğilimini gösteren önemli bir kalite kriteridir. Ayrıca en yüksek fruktoz/glukoz oranı 2007 yılında Ula yöresi çam balında elde edilmiş olup bu değer Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Anonim 2005)'nde üst limit değeri olan 1.4 değeri ile benzerdir.

Fruktoz+Glukoz miktarının salgı ballarında nektar ballarına göre daha düşük, sakkaroz içeriğinin ise daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Ivanov 2008). Bu nedenle çam ballarının karakterizasyonu için önemli bir kriter olan fruktoz+glukoz değeri bu çalışmada ortalama % 59.9, sakkaroz içeriği ortalama % 1.19 olarak bulunmuştur. Maltoz içeriği ise % 2.92'dir. Fruktoz+glukoz ve sakkaroz miktarı Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Anonim 2005)'nde belirlenen limitler dahilindedir. Fakat bu çalışmada çam

balı örneklerinin sakkaroz içeriği dikkate alındığında Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Anonim 2005)'nde sakkaroz için belirlenen en fazla % 10 limitinin oldukça altında kaldığı gözlenmektedir. Ayrıca Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Anonim 2005)'nde maltoz için bir değer bulunmamaktadır.

Bu çalışmada balın kristallenme eğilimini gösteren diğer bir kriter glukoz/su oranı 1.26 ile 1.76 aralığında bulunmuştur. Glukoz/su oranı, 1.75'in altındaki balların kristallenmediği, 1.75'in üzerinde kısmen kristallenme olduğu, 2.10'un üzerinde ise tamamen kristallendiği belirtilmektedir (Crane 1975). Glukoz oda sıcaklığında glukoz monohidrat şeklinde kristalleşme eğilimi gösterir (Cavia vd. 2002). Bu çalışmada elde edilen verilerde glukoz/su oranı 1.75 üzerindeki ballarda kısmen kristallenme gözlenmiştir. Çam balının kristallenmediği dikkate alındığında bu ballara çiçek balı karıştığı düşünülebilir. Kristallenmiş ballara ait glukoz/su oranları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Kristallenme görülen ballar ve glukoz/su oranları

Örnek kodu	**Glukoz/su**
MA16/06	2.11
O17/06	2.10
U21/06	2.19

MU23/06	2.13
F30/06	2.14
F36/06	2.11
D15/07	2.16
O26/07	1.99
U03/08	1.95
MU09/08	1.98
B17/08	1.95
S27/08	1.96

Şeker profili açısından ortalama fruktoz, glukoz, sakkaroz, maltoz, fruktoz+glukoz, içeriği ile fruktoz/glukoz ve glukoz/su oranı da Oddo (2004)'nun Avrupa balları ve Soria vd (2004)'nin İspanya'nın Madrid yöresi salgı ballarındaki bulguları ile benzerdir.

Bununla beraber şeker profili açısından 2007 yılı değerleri diğer yıllara göre oldukça farklılık göstermektedir. Glukoz, fruktoz+glukoz içeriği ve glukoz/su oranı 2007 yılında diğer yıllara göre daha düşük düzeyde olmasının yanı sıra sakkaroz, maltoz içeriği ve fruktoz/glukoz oranı daha yüksektir. Yine HMF içeriği de 2007 yılında diğer yıllara göre daha yüksek bulunmuştur. Bu özelliklerin iklim koşullarına bağlı olarak yıllara göre değişim gösterebildiği gözlenmiştir.

Balın saflığını ya da tağşişini belirlemek için günümüzde önemli bir yöntem olan karbon izotop oranının tespiti bazı ülkeler tarafından nektar ve salgı ballarında çalışılmıştır. Fakat Türkiye için önemli bir yeri olan çam balının karbon izotop oranı ile ilgili çalışma sınırlı sayıdadır. Padovan vd. (2007)'ne göre; C3 döngüsünde $^{13}C/^{12}C$ oranı ‰ -22 ile ‰ -33, C4 döngüsünde ise ‰ -10 ile ‰ -20 arasında değişim göstermektedir. Bu araştırmada çam balı için belirlenen $\delta^{13}C_{bal}$ değeri ‰ -23.7 ile ‰ -26.6, $\delta^{13}C_{protein}$ değeri ise ‰ -22.7 ile ‰ -27.4 arasındadır (Çizelge 4.1) ve diğer araştırma (Padovan vd. 2003, Padovan vd. 2007) bulguları ile uyumludur. Bu araştırmanın bulgularına göre $\delta^{13}C_{protein}$ ve $\delta^{13}C_{bal}$ farkı ortalama -0.2 ve bu değer yardımı ile hesaplanan C4 şeker içeriği ortalama % 2.3'tür. Türk Gıda Kodeksi'ne (Anonim 2005) göre ise; kızıl çam ve

fıstık çamı balı için $\delta^{13}C_{protein}$ ve $\delta^{13}C_{bal}$ arasındaki fark -1.6 veya daha pozitif, C4 şeker oranı ise en fazla % 10 olmalıdır. Görüldüğü gibi söz konusu bulgular Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2005)'inde belirtilen limitler arasındadır.

Bulgulara hasat yılı açısından bakıldığında; varyans analizi sonuçlarına göre nem, toplam asitlik, serbest asitlik, pH değeri, fruktoz, kül, potasyum, magnezyum, kalsiyum, prolin ve $\delta^{13}C_{bal}$ gibi çok sayıda analitik özellik açısından örnekler arasında istatistik olarak önemli bir fark bulunmamaktadır ($p>0.01$). Buna karşılık örnekler arasında glukoz, glukoz+fruktoz, fruktoz/glukoz, elektriksel iletkenlik, HMF, diastaz sayısı ve $\delta^{13}C_{protein}$ açısından $p<0.01$; sakkaroz, maltoz, sodyum ve demir açısından ise $p<0.05$ düzeyinde önemli farklar vardır. Şeker profili açısından önemli farklar özellikle 2007 yılı ballarına aittir ve iklim koşulları ile ilişkilidir. 2007 yılının kurak geçtiği bilinmektedir.

Hasat yöresi açısından bakıldığında ise; varyans analizi sonuçlarına göre örnekler arasındaki farklar nem, prolin, fuktoz/glukoz, elektriksel iletkenlik, HMF, diastaz sayısı açısından $p<0.01$ düzeyinde; sakkaroz ve maltoz açısından ise $p<0.05$ düzeyinde önemlidir. Buna karşılık; örnekler arasında yörelere göre toplam asitlik, serbest asitlik, laktonik asit, fruktoz, glukoz, kül, potasyum, magnezyum, kalsiyum, sodyum, demir, $\delta^{13}C_{bal}$ ve $\delta^{13}C_{protein}$ açısından istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamaktadır ($p>0.01$). Farklılıklar daha çok Muğla, Datça ve Ula yöresi ballarına ilişkindir.

Bu araştırmada çam balı örneklerinde saptanan kül içeriği % 0.22- 0.69 arasındadır (Çizelge 4.1). Crane (1975)'a göre çam balı diğer bal tiplerinden daha fazla kül içermektedir. Bu çalışmada elde edilen bulgular Bulgaristan (Marinova vd. 2008) ve Polonya salgı ballarına (Popek 2002) ilişkin bulgularla benzerlik göstermekte, ancak İrlanda (Downey vd. 2005) ve Portekiz'in Luso bölgesi (Silva vd. 2009) ballarına göre yüksek bulunmaktadır. Bulgulara göre potasyum ortalama 1910 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Magnezyun ve kalsiyum miktarı birbirine oldukça yakındır (sırası ile ortalama 56.7 mg/kg ve 55.0 mg/kg). Varyasyon katsayısına göre sodyum ve demir miktarı oldukça değişkendir (Çizelge 4.1), potasyum/sodyum oranı ise ortalama

43.2'dir. Balda en yüksek düzeyde bulunan mineralin potasyum olduğunu (Rodriguez-Otero vd. 1994, Ötleş 1995, Üren vd. 1998) bu araştırmanın bulguları da doğrulamaktadır. Mineral madde profiline ilişkin bulgular, konu hakkındaki diğer araştırmalar (Rodriguez-Otero vd. 1994, Latorre vd. 1999) ile de uyumludur.

Elektriksel iletkenlik bulguları (0.82-1.82 mS/cm), Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2005)'inde salgı balı için öngörülen limite (en az 0.8 mS/cm) uygundur. Prolin miktarına ilişkin sonuçlar (301-977 mg/kg) ise Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2005)'indeki limite (en az 180 mg/kg) uygun olmakla birlikte, ortalama değer (612 mg/kg) Avrupa salgı ballarında (Oddo 2004) saptanan değere (468 mg/kg) göre yüksektir.

Çam ballarının diastaz sayısı 8.30- 38.50 gibi oldukça geniş bir aralıkta değişmektedir. Bunun nedeni bal örneklerinin farklı zamanlarda ve farklı yörelerden toplanmış olmasıdır. HMF içeriği ise (ortalama 2.45 mg/kg), diğer ülkelerde salgı balları hakkındaki araştırma bulgularına (Terrab vd. 2002, Silva vd. 2009) ve Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2005)'indeki limite göre (en çok 40 mg/kg) oldukça düşüktür. Bunun nedeni örneklerin, buzdolabında korunması ve aynı yıl içinde analiz edilmesidir.

Gerçeklik kontrolü açısından bakıldığında, Türkiye çam ballarının doğal analitik özelliklerine ilişkin bu bulgular çok önemlidir. Bunun nedeni, dünya çam balı üretiminin yaklaşık % 90'ının Türkiye'de gerçekleşmesidir. Bu nedenle çam balının başlıca analitik özelliklerinin % 99 güven aralığı hesaplanmış ve Çizelge 5.2'de verilmiştir. Bu değerler, hasat yılı ve yöresi gibi faktörlere bağlı olarak çam balı özelliklerinin % 99 olasılıkla bulunması beklenen aralığı gösterdiği için tanı değeri gibi önemlidir.

Çizelge 5.2 Çam balının tanı değerleri (% 99 güven aralığında)

Analitik Özellik	**% 99 Güven Aralığı**
Nem (%)	15.48-15.76
pH değeri	4.39-4.56
Serbest Asitlik (meq/kg)	24.09-25.86

Laktonik Asitlik (meq/kg)	2.32-2.84
Toplam Asitlik (meq/kg)	26.47-28.63
Fruktoz (%)	32.08-33.06
Glukoz (%)	26.53-28.19
Sakkaroz (%)	0.95-1.44
Maltoz (%)	2.50-33.34
Fruktoz/Glukoz	1.17-1.23
Fruktoz+Glukoz (%)	58.73-61.12
Glukoz/su	1.52-1.62
Kül (%)	0.50-0.55
Potasyum (mg/kg)	1832.28-1988.66
Magnezyum (mg/kg)	54.23-59.22
Kalsiyum (mg/kg)	50.13-59.94
Sodyum (mg/kg)	44.33-54.00
Demir (mg/kg)	22.68-29.02
Potasyum/Sodyum	39.67-46.76
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	1.21-1.31
Prolin (mg/kg)	569.41-653.83
Diastaz Sayısı	17.32-21.55
HMF (mg/kg)	2.06-2.85
$\delta^{13}C_{protein}$ (‰)	(-25.15)-(-24.86)
$\delta^{13}C_{bal}$ (‰)	(-25.05)-(-24.62)
$\delta^{13}C_{protein} - \delta^{13}C_{bal}$	(-0.33)-0.00
C4 şeker (%)	1.56-2.97

Çizelge 5.2'deki verilere göre doğal çam balında % 99 olasılıkla bulunması beklenen aralık; nem için % 15.48- 15.76, toplam asitlik için 26.47- 28.63 meq/kg, fruktoz için 32.06- 33.06 mg/kg, glukoz için 26.53- 28.18 mg/kg, sakkaroz için maksimum % 1.44, fruktoz/glukoz oranı için 1.17- 1.23, elektriksel iletkenlik için 1.2-1.31 mS/cm, prolin için 569.41- 653.83 mg/kg, potasyum için 1832- 1988 mg/kg, magnezyum için 54.23- 59.22 mg/kg, K/Na oranı için 39.67- 46.76, $\delta^{13}C_{bal}$ için ‰ -24.62 ile ‰ -25.05 ve C4 şeker için ise maksimum % 2.97'dir.

KAYNAKLAR

Abu-Tarboush, H., Al-Kahtani, H. and El-Sarrange, M. 1993. Floral type identification and quality evaluation of some honey types. Food Chemistry, 46, 13-17.

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.

Anonymous. 1997. Analysis of honey, determination of the content of saccharides, fructose, glucose, saccharose, turanose and maltose, HPLC method. DIN 10758.

Anonymous. 1998. NMKL Method. Nordıc Committee on Food Analysıs. Oslo, Norge.

Anonymous. 2002a. Determination of Hydroxymethylfurfural by HPLC. Harmonised Methods of International Honey Commission, 25 p, Bern, Switzerland.

Anonymous. 2002b. Determination of electrical conductivity. Harmonised Methods of International Honey Commission, 15 p, Bern, Switzerland.

Anonymous. 2002c. Determination of Proline. Harmonised Methods of International Honey Commission, 58 p, Bern, Switzerland.

Anonim. 2002. TSE 3036. Bal Standardı Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Anonim. 2005. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. Bal Tebliği. Tebliğ No:2005/49. Resmi Gazete 17.12.2005/26026

Anonymous. 2006a. AOAC Official Method 962.19. Association of Official Analytical Chemists(AOAC) Official Methods of Analysis. Arlington:Association of Official Analytical Chemists, Inc.

Anonymous. 2006b. AOAC Official Method 920.181. Association of Official Analytical Chemists(AOAC) Official Methods of Analysis. Arlington:Association of Official Analytical Chemists, Inc.

Anonymous. 2006c. AOAC Official Method 998.12. Association of Official Analytical Chemists(AOAC) Official Methods of Analysis. Arlington:Association of Official Analytical Chemists, Inc.

Anonim. 2008a. Tarım, hayvancılık istatistikleri, arıcılık verileri. Yazılı görüşme. T.C Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu.

Anonim. 2008b. 2004-2008 yılları bal ithalat ve ihracatı. Yazılı görüşme. T.C Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu.

Anonim. 2009a. Çam balı. http://tr.wikipedia.org/Çam_balı. Erişim Tarihi:25.12.2009

Anonim. 2009b. Çam balı üretimi http://www.maybir.org.tr/viewpage. Erişim Tarihi:12.12.2009

Anonymous. 2010. FAO istatistikleri. http://faostat.fao.org Erişim Tarihi:20.03.2010

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.

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.

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

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

Bogdanov, S. 2002. Harmonized methods of the international honey commission. Swiss Bee Research Center, FAM, Liebefeld, CH–3003 Beren, Switzerland.

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.

Chen, I., Mehta, A., Berembaum, M. Zangeri, A.R. and Engeseth, N.J. 2000. Honeys from different floral sources as inhibitors of enzymatic browning infruit and vegatable homogenates. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, 4997-5000.

Crane, E. 1975. Honey: a comprehensive survey, Marrson and Gibb Ltd. London 608p.

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

Costa, I., Albuquerque, M. Trugo, I., Quinteiro, I., Barth, O., Ribeiro, M. and Demaria, C. 1999. Determination of non-volatile compounds of different botanical origin Brazilian honeys. Food Chemistry, 65,347-352.

Cotte, J.F., Casabianca, H., Chardon, S., Lheritier, J. and Grenier-Loustalot, M.F. 2003. Application of carbohydrate analysis to verify honey authencity. Journal of Chromatography A, 1021, 145-155.

Downey, G., Hussey, K., Kelly, J.D., Walshe, T.F. and Martin, P.G. 2005. Preliminary contribution to the characterisation of artisanal honey produced on the island of Ireland by palynological and physico-chemical data. Food Chemistry, 91, 347-354.

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

Gonzalez-Martin, I., Marques-Macias, E., Sanchez, J. and Rivera, B.G. 1998. Detection of honey adulteration with beet sugar using stable isotope methodology. Food Chemistry, 61(3), 281-286.

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

Günaydın, G. 2009. Economic and Political Analysis of Beekeeping in Turkey. http://www.maybir.com.tr Erişim Tarihi:16.12.2009

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. 110s.

Hatjına, F. and Bouga, M. 2009. Portraıt of *Marchalina Hellenica* gennadius (Hemiptera: Margarodidae), the main producing insect of pine honeydew-biology, 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.

Huidobro, J. F.,Santana, F. J., Sanchez, M. P., Sancho, M. T., Muniategui, S. and Simal-Lozano, J. 1995. Diastase ınvertase and β-glucosidase activities in fresh honey from Nort- West Spain. Journal of Apicultural Research, 34(1), 39-44.

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, p.11-12, Tzarevo, Bulgaria.

Joshi, S. R., Pechhacker, H.,Willam, A. and Ohe, W. 2000. Physico-chemical characteristics of *Apis dorsata*, *A. Cerena* and *A. Mellifera* honey from chitwan district. Apidologie, 31, 367–375.

Karkacier, M., Gürel, F. ve Özdemir, F. 2000. Farklı balların HPLC yöntemi ile belirlenen şeker içerikleri kullanılarak tanımlanması. Gıda, 25(1), 69-73.

Kerkvliet, J.D. and Meijer, H.A.J. 2000. Adulteration of honey: relation between microscopic analysis and $\delta^{13}C$ measurements. Apidologie, 31, 717-726.

Latorre, M.J., Pena, R., Pita, C., Garcia, S. and Herrero, C. 1999. Chemometric classification of honeys according to their type. II. Metal content data. Food Chemistry, 66, 263-268.

Lazaridou, A., Biliaderis, C.G., Bacandritros, N. and Sabatini, A.G. 2004. Composition thermal and rheological behavior of selected Greek honeys. Journal of Food Enginering, 64, 9-21.

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

Manzanares, A.B., Hernandez-Garcia, Z., Gonzales-Rodriguez, R. and Santos-Vilar, J.M. 2008. Characterisation of honeydew honeys produced in Tenerife (Canary Islands). 1st World Honeydew Honey Symposium, p.28-29, Tzarevo, Bulgaria.

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, p.30, Tzarevo, Bulgaria.

Marinova, M., Gurgulova, K., Kalinova, G. and Todorov, M. 2008. Investigation on the honeydew honeys collected from the region of Strandja. 1st World Honeydew Honey Symposium, p.26-27, Tzarevo, Bulgaria.

Mateo, R. and Bosch-Reıg, F. 1997. Sugar profiles of Spanish unifloral honeys. 60(1), 33 -41.

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 Fason honey , as well as their radical scavenging activity. Food Chemistry, 91, 571 -577.

Merin, U., Bernstein, S. and Rosenthal, I. 1998. A parameter for quality of honey. Food Chemistry, 63(2), 241-242.

Mesallam, A.S. and El Shaarawy, M. I. 1987. Quality attributes of honey in Saudi Arabia. Food Chemistry, (25) 1–11.

Mladenovic, M., Nedic, N., Dordevic, N. and Vrndic, N.D. 2008. Examination of some quality parameters of honeydew honey from Serbia. 1st World Honeydew Honey Symposium, p.13, Tzarevo, Bulgaria.

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.

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

Ötleş, S. 1995. Bal ve Bal Teknolojisi (Kimyası ve Analizleri) Alaşehir Meslek Yüksekokulu Yayınları, Yayın No:2.

Padovan, G.J., De Jong, D., Rodriques, L.P. and Marchini, J.S. 2003. Detection of adulteration of commercial honey samples by the ^{13}C / ^{12}C isotopic ratio. Food Chemistry, 82, 633–636.

Padovan, G.J., Rodriques, L.P., Leme, I.A., Jong, D.D. and Marchini, J.S. 2007. Presence of C4 sugars in honey samples detected by the carbon isotope ratio measured by IRMS. Eurasion Journal of Analytical Chemistry, 2(3), 134-141.

Pechhacker, H. 2008. Honeydew around the world. 1st World Honeydew Honey Symposium, p.7, Tzarevo, Bulgaria.

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.

Perez, R.A., Gonzales, M.M., Iglesias, M.T., Pueyo, E. and Lorenzo, C. 2008. Analytical, sensory and biological features of Spanish honeydew honeys. 1st World Honeydew Honey Symposium, p.16-17, Tzarevo, Bulgaria.

Popek, S. 2002. A procedure to identify a honey type. Food Chemistry, 79, 401-406.

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.

Rodriguez-Otero, J.L., Paseiro, P., Simal, J. and Cepeda, A. 1994. Mineral content of the honeys produced in Galicia (North- west Spain). Food Chemistry, 49, 169-171.

Rodriguez, G.O., Sulbaran, B., Ferrer, A. and Rodriguez, B. 2004. Characterization of honey produced in Venezuela. Food Chemistry, 84, 499-502.

Saldamlı, İ. 1998. Gıda Kimyası Hacettepe Üniversitesi Yayınları.

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.

Serrano, S., Espejo, R., Villarjo, M. and Jodral, M.L. 2006. Diastase and invertase activities in Andalusian honeys. International Journal of Food Science and Technology, 42, 76-79.

Silva, L.R., Videra, R., Monteiro, P.A., Valentao, P. and Androde, P.B. 2009. Honey from Luso region (Portugal): Physicochemical characteristics and mineral contents. Microchemical Journal, 93(1), 73-77.

Singh, N. and Bath, P. K. 1997. Quality evaluation of different types of Indian honey. Food Chemistry, 58, No. 1-2, 129-133.

Soria, A.C., Gonzales, M., De Lorenzo, C., Martinez-Castro, I. and Sanz, J. 2004. Characterization of artisanal honeys from Madrid(Central Spain) on the basis of their melissopalynological, physicochemical and volatile composition data. Food Chemistry, 85, 121-130.

Sunay, E. A., Altıparmak, Ö., Doğaroğlu, M. ve Gökçen, J. 2003. Türkiye'de ve dünyada bal üretimi, ticareti ve karşılaşılan sorunlar. II. Marmara Arıcılık Kongresi, Yalova.

Sunay, E.A. 2008. Authenticity and sensorial properties of pine honey from Turkey. 1st World Honeydew Honey Symposium, p.12, Tzarevo, Bulgaria.

Şahinler, N., Şahinler, S. ve Gül, A. 2001. Hatay yöresi ballarının bileşimi ve biyokimyasal analizi. MKÜ 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.

Tananaki, C., Thrasyvoulou, A., Giraudel, J.L. and Montury, M. 2007. Determination of volatile characteristics of Greek and Turkish pine honey samples and their classification by using Kohonen self organising maps. Food Chemistry, 101, 1687-1693.

Telefoncu, A. 1993. Besin Kimyası. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:149, İzmir.

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

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

Tosi, E., Ciappini, M., Re, E. and Lucero, H. 2002. Honey thermal treatment effects on hydroxmethylfurfural content. Food Chemistry, (77), 71-74.

Türk, M. ve Çelik, N. 2006. CO_2 özümlemesinde C-3 ve C-4 tipi bitkilerde fotosentez solunum denge noktalarının belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10-1,48-51.

Urska, K., Jasna, B., Mojca, K., Marijan, N., Peter, K., Nives, O. and Terezija, G. 2009. Geographical origin of Slovenian multifloral and forest honey. Apiacta, 44, 33-42.

Üren, A., Şerifoğlu, A. and Sarıkahya, Y. 1998. Distribution of elements in honeys and effect of a thermoelectric power plant on the element contents. Food Chemistry, 61, 185-190.

Yılmaz, H. ve 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, 347-349.

Weston, R.J., Brocklebank, L.K. and Lu, Y. 2000. Identification and quantitative levels of antibacterial components of some new zealand honeys. Food Chemistry, 70, 427 -435.

Whıte, J. W., Meloy, R., Probst, J. and Huser, W. 1986. Detection of beet sugar adulteration of honey. I. Assac. off. Anal. Chem., 69, 652 -654.

White, J.W. and Winters, K. 1989. Honey protein as internal Standard for stable carbon isotope ratio detection of adulteration honey. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 72, 907-911.

White, J.W. 1992. Quality evaluation of honey: Role of HMF and diastase assays. American Bee Journal, 132, 737-743.

EKLER

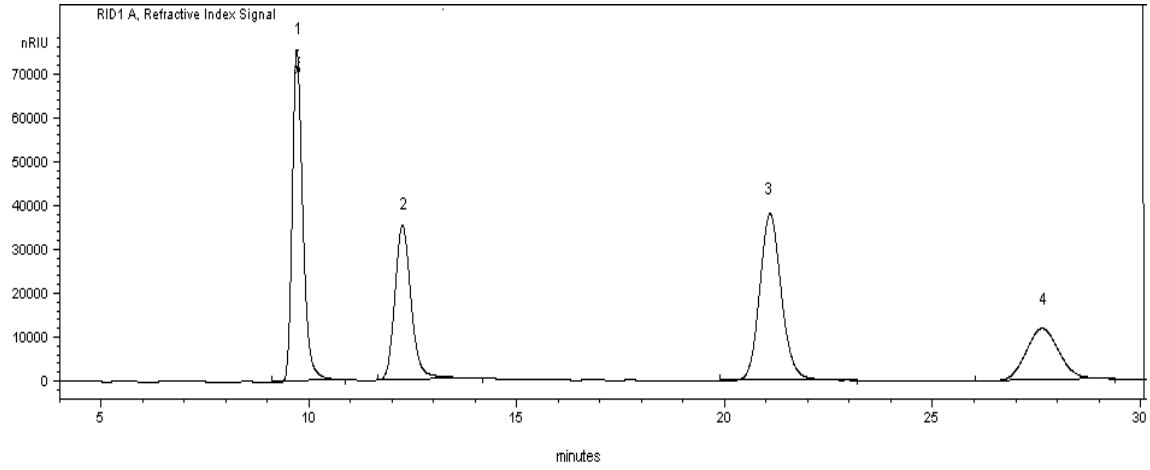
EK 1 Şeker standartları ve bal örneğinin kromatogramları
EK 2 HMF satandardı ve bal örneğinin kromatogramları

EK 1 Şeker standartları ve bal örneğinin kromatogramları

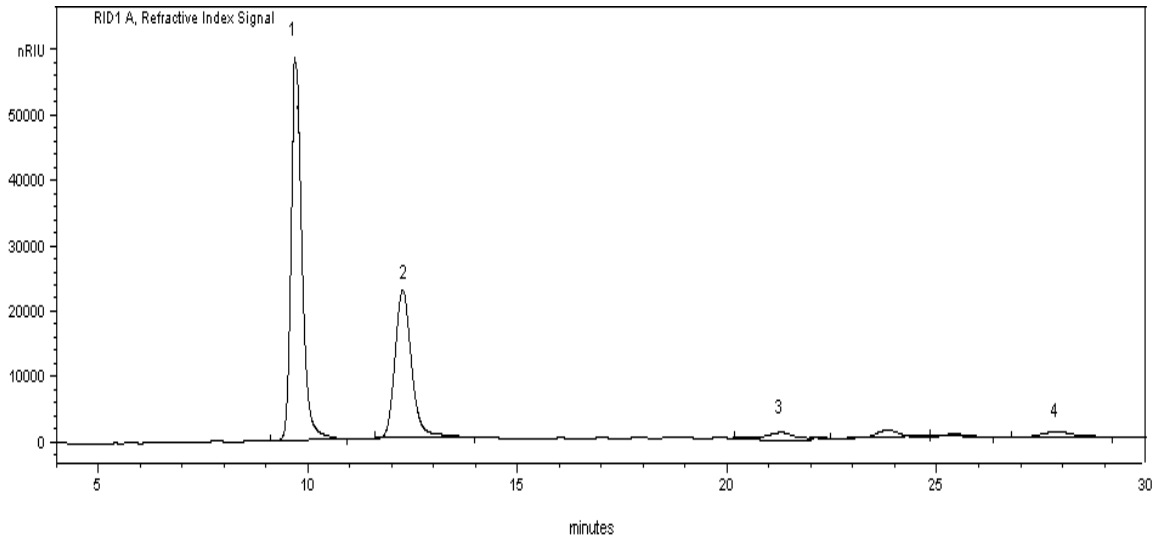
Çizelge 1. Standardın içinde bulunan şekerlerin pik tanımları ve çıkış zamanları

Pik no	Şeker	Çıkış zamanı (dakika)

1	Fruktoz	9,5
2	Glukoz	12,4
3	Sakkaroz	21,2
4	Maltoz	27,9

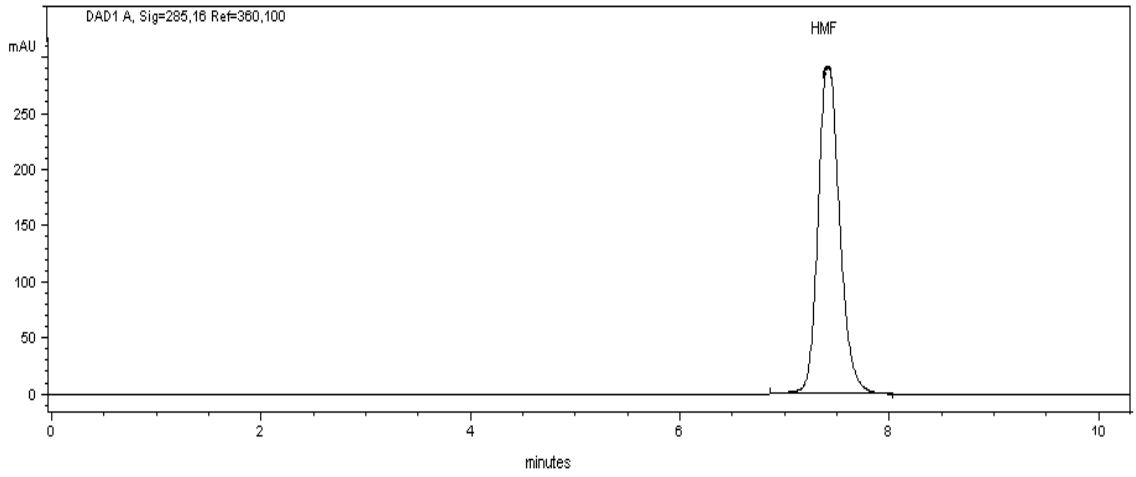


Şekil 1 Şeker standartlarının HPLC kromatogramları (Pik tanımları Çizelge 1'de verilmiştir.)

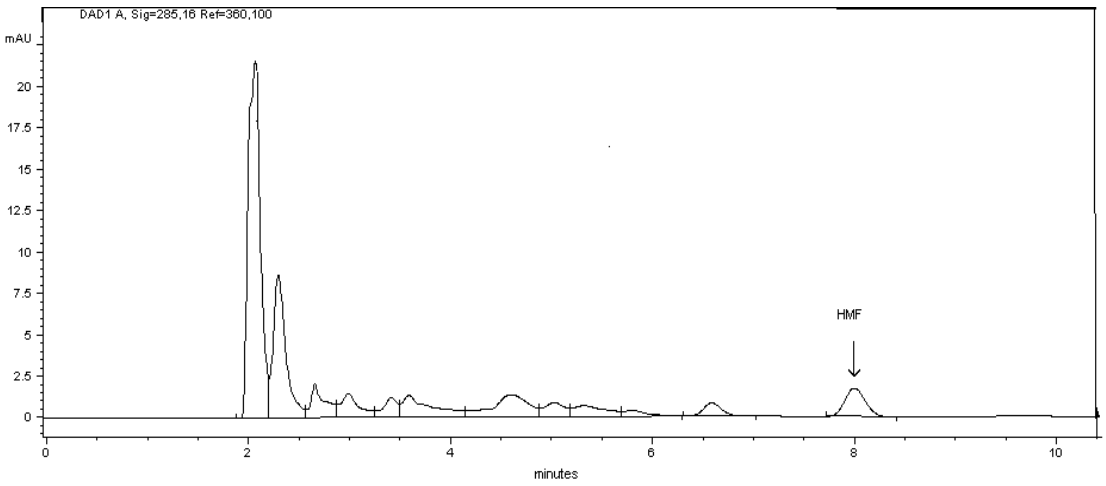


Şekil 2 Çam balının şeker kromatogramları (Pik tanımları Çizelge ek 1'de verilmiştir.)

EK 2 HMF standardı ve bal örneğinin kromatogramları



Şekil 1 HMF standardına ait HPLC kromatogramı



Şekil 2 Çam balı numunesine ait HMF kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serap BİLGEN ÇINAR
Doğum Yeri : Bornova
Doğum Tarihi: 31.10.1975
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Uşak Lisesi (1992)
Lisans : Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2007)
Yüksek Lisans : Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (2001)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (1999- 2002)
Tarım Bakanlığı Mersin Tarım İl Müdürlüğü Kontrol Şube (2002)
Tarım Bakanlığı Ankara İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü (2002- halen görevi devam ediyor)

Yayınları (SCI ve diğer)

Bilgen, S., Coşkuner, Y. and Karababa, E. 2004. Effects of baking parameters on the white layer cake quality by combined use of conventional and microwave ovens. Journal of Food Processing and Preservation, 28(2), 89-102.