

**TEKİRDAĞ YÖRESİNDE ÜRETİLEN AYÇİÇEĞİ
BALLARININ BAZI KİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Muhammed Furkan YARDİBİ

**Yüksek Lisans Tezi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tuncay GÜMÜŞ**

2008

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKİRDAĞ YÖRESİNDE ÜRETİLEN AYÇİÇEĞİ BALLARININ
BAZI KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

MUHAMMED FURKAN YARDİBİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. TUNCAY GÜMÜŞ

TEKİRDAĞ - 2008

Yrd. Doç. Dr. Tuncay GÜMÜŞ danışmanlığında, Muhammed Furkan YARDİBİ tarafından hazırlanan bu çalışma 14/01/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı: Prof. Dr. Muhammet ARICI

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Tuncay GÜMÜŞ
(Danışman)

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Levent ÖZDÜVEN

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım
(imza)

.....

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan DAĞLIOĞLU

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1.Balların Sınıflandırılması	2
2.2.Balın Bileşimi.....	3
2.3.Balın Kimyasal Özellikleri.....	4
2.3.1. Balda Şeker Oranı ve Önemi.....	4
2.3.2. Enzimler.....	5
2.3.3. Balın Asitliği.....	5
2.3.4. Hidroksimetil Furfural (HMF) İçeriği.....	6
2.3.5. Nem İçeriği.....	6
2.4. Balın Kalitesini Etkileyen Faktörler	7
2.5. Bal İle İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	8
2.6. Bal İle İlgili Yasal Düzenlemeler.....	10
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	11
3.1. Materyal.....	11
3.2. Yöntemler.....	11
3.2.1.HMF Tayini.....	11
3.2.2.Asitlik Tayini.....	12
3.2.3.Kül Tayini.....	13
3.2.4.Rutubet Tayini.....	14
3.2.5.Baldaki Şekerlerin HPLC ile Ayırımı	14
3.2.6.Diastaz Sayısı Tayini.....	16
3.3. İstatistik Analizler.....	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	19
4.1.HMF Değerleri.....	19
4.2.Asitlik Değerleri.....	22

4.3.Kül Değerleri.....	24
4.4.Rutubet Değerleri	28
4.5.Sakkaroz, İvert Şeker ve Fruktoz/Glikoz Değerleri.....	31
4.6.Diastaz Aktiviteleri.....	39
5. SONUÇ	42
EKLER	43
Ek-1.....	43
Ek-2.1.....	44
Ek-2.2.....	45
6.KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	49

Yüksek Lisans Tezi

Tekirdağ Yöresinde Üretilen Ayçiçeği Ballarının Bazı Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Muhammed Furkan YARDİBİ

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tuncay GÜMÜŞ

ÖZET

Bu çalışma Tekirdağ yöresinde üretilen ayçiçeği ballarının bazı kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Analiz sonuçlarını ele alarak, balların TS 3036 Bal Standardı'nda, Türk Gıda Kodeksi'nde ve Avrupa Birliği Komisyonu'nda belirtilen kriterlere uygunluğu değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, varyans analizleri ve Duncan çoklu karşılaştırma testlerine göre yorumlanmıştır.

Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen analizlere göre bölgedeki balların; ortalama kül değeri %0,23, nem değeri %18,02, asitlik değeri 30,75 meq/kg, hidroksimetil furfural değeri 7,02 mg/kg, diastaz aktivitesi 20,06, sakkaroz değeri %2,22, invert şeker değeri %74,90 ve fruktoz/glikoz oranı 1,14 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ayçiçeği balı, Kimyasal analiz, Tekirdağ yöresi

MSc. Thesis

Determination of Some Chemical Properties of Sunflower Honeys Produced in Tekirdag
Region

Muhammed Furkan YARDİBİ

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Tuncay GÜMÜŞ

ABSTRACT

This study was made for determining some chemical properties of sunflower honeys produced in Tekirdag region. By using the analyse results, conformity of honeys was evaluated according to the criterion which was specified at TS 3036 Honey Standard, Turkish Food Codex and European Union Commission. The obtained results were commentated after variance analysis and Duncan multiple comparison tests.

According to analysis which were carried out in laboratory conditions, the average values are; 0,23% for ash, 18,02% for humidity, 30,75 meq/kg for acidity, 7,02 mg/kg for hidroxymethyl furfural, 20,06 for diastase activity, 2,22% for saccharose, 74,90% for reducing sugar and 1,14 for fructose/glucose ratio were established.

Keywords: Sunflower honey, Chemical analyse, Tekirdag region

2008, 49 pages

ÖNSÖZ

Bal arıları Dünya yüzeyinde neredeyse kutupların birinden diğerine kadar yayılma alanı gösterirler. Küçük bir canlı olmasına karşın çok sayıda çiçeği dolaşarak insana sunmuş olduğu balın insan sağlığı için önemi çok büyüktür.

Çok önemli bir besin maddesi olan balın insanlar tarafından fazlaca tüketilmesine karşın, yörelere ait balların biyokimyasal özellikleri üzerine yapılan çalışmalar yetersiz kalmaktadır.

Bu çalışmamda yardımcı olan değerli hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Tuncay GÜMÜŞ'e, bal numunelerini toplamamda organizasyonu sağlayan Gıda Mühendisleri Odası Tekirdağ Temsilcisi ve aynı zamanda Tekirdağ Arıcılık Birliği Başkanı olan Sn. Şakir ADA'ya, analiz aşamalarında yardımcı olan mesai arkadaşlarıma ve her türlü desteği esirgemeyen babam Doğan YARDİBİ ve aileme teşekkür ederim.

M. Furkan YARDİBİ

Ocak 2008, İstanbul

ÇİZELGE LİSTESİ

SAYFA NO

Çizelge 3.1. Türkiye’de ve Avrupa Birliği’nde Bal İle İlgili Yasal Düzenlemeler.....	10
Çizelge 4.1. Bal örneklerinin HMF değerleri.....	20
Çizelge 4.2. Tekirdağ ballarının HMF değerlerinin bölgelere göre varyans analizi	21
Çizelge 4.3. Bölgelere göre bal örneklerinin HMF değerlerinin Duncan testi sonuçları	21
Çizelge 4.4. Bal örneklerinin asitlik değerleri.....	23
Çizelge 4.5. Tekirdağ ballarının asitlik değerlerinin bölgelere göre varyans analizi.....	24
Çizelge 4.6. Bölgelere göre bal örneklerinin asitlik değerlerinin Duncan testi sonuçları.....	24
Çizelge 4.7. Bal örneklerinin kül değerleri.....	26
Çizelge 4.8. Tekirdağ ballarının kül değerlerinin bölgelere göre varyans analizi.....	27
Çizelge 4.9. Bölgelere göre bal örneklerinin kül değerlerinin Duncan testi sonuçları.....	27
Çizelge 4.10. Bal örneklerinin rutubet değerleri.....	29
Çizelge 4.11. Tekirdağ ballarının rutubet değerlerinin bölgelere göre varyans analizi.....	30
Çizelge 4.12. Bölgelere göre bal örneklerinin rutubet değerlerinin Duncan testi sonuçları.....	30
Çizelge 4.13. Bal örneklerinin sakkaroz değerleri.....	32
Çizelge 4.14. Tekirdağ ballarının sakkaroz değerlerinin bölgelere göre varyans analizi.....	33
Çizelge 4.15. Bölgelere göre bal örneklerinin sakkaroz değerlerinin Duncan testi sonuçları.....	33
Çizelge 4.16. Bal örneklerinin invert şeker değerleri.....	34
Çizelge 4.17. Tekirdağ ballarının invert şeker değerinin bölgelere göre varyans analizi.....	35
Çizelge 4.18. Bölgelere göre bal örneklerinin invert şeker değerlerinin Duncan testi sonuçları.....	35
Çizelge 4.19. Bal örneklerinin fruktoz/glikoz değerleri.....	37
Çizelge 4.20. Tekirdağ ballarının fruktoz/glikoz değerinin bölgelere göre varyans analizi.....	38
Çizelge 4.21. Bölgelere göre bal örneklerinin fruktoz/glikoz oranlarının Duncan testi sonuçları.....	38
Çizelge 4.22. Bal örneklerinin diastaz aktiviteleri.....	40
Çizelge 4.23. Tekirdağ ballarının diastaz aktivitelerinin bölgelere göre varyans analizi.....	41
Çizelge 4.24. Bölgelere göre bal örneklerinin diastaz aktivitelerinin Duncan testi sonuçları.....	41

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 2.1. Maillard reaksiyonu ve Heksoz dehidrasyonu6

1. GİRİŞ

Ülkemizde arıcılık, arılı kovan sayısı bakımından son yıllarda büyük artışlar göstererek dünya sıralamasında üst noktalara gelmekte olup, Türkiye’de bitki florasının çok zengin olması bu yükselişi sağlamaktadır (Şahinler ve Gül 2001).

Bir kovan içerisinde ortak yaşayan bir ana arı, on binlerce işçi arı ve yüzlerce erkek arıdan oluşan arı ailesine koloni adı verilir. Koloniler yılın belli dönemlerinde kuluçka çalışmalarını azaltır ve bal biriktirmeye başlarlar. Bal arısı kolonisinin doğadan topladığı yalnızca dört madde bulunmaktadır. Bunlar; nektar (bal özü), polen (çiçek tozu), su ve propolistir. Bu kaynaklardan nektar, koloninin enerji ihtiyacını karşılamakta ve bala dönüştürülerek depolanmaktadır (Doğaroğlu 2004).

Bal, içerdiği basit ve kompleks şekerlerden dolayı doğal bir tatlandırıcı olarak kullanılabilir (Molan 1996). Ayrıca sakkarozdan daha düşük bir glisemik indekse (GI) sahiptir (Samanta ve ark. 1985) ve bal tüketiminin yararlı etkileri literatürlerde anlatılmıştır. Bu etkilerden en önemlilerinin antioksidan kapasitesi (Taormina ve ark. 2001, Gheldof ve ark. 2003, Schramm ve ark. 2003), bağırsak hareketliliğinin geliştirilmesi (Ladas ve ark. 1999), sitokin üretimi (Tonks ve ark. 2003) ve prebiyotik etki (Sanz ve ark. 2005, Ezz El- Arab ve ark. 2006) olduğu belirtilmektedir. Bunlara ilaveten balın, gıdaların bağırsaktan emilimini kolaylaştırıcı özelliği olduğu da bildirilmektedir (Chepulis 2007).

Ülkemizin değişik bölgelerinde sahip oldukları flora ya bağlı olarak farklı ballar üretilmektedir. Örneğin, Muğla ve yöresinde çam balı, Akdeniz ve bölgesi civarında narenciye balı üretilmektedir. Önemli bir besin maddesi olan balın yüksek kalitede olması ve dolayısıyla ithalat ve ihracatımızı pozitif yönde etkilemesi istenmektedir. Bu nedenle bu çalışma, Tekirdağ ve ilçelerinde üretilen ayçiçeği ballarının bazı kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bal, doğal bir besin maddesi olup başlıca karbonhidratların karışımından ve düşük oranda da organik asit, amino asit, protein, mineral, vitamin ve lipit gibi maddelerden oluşmaktadır (Finola ve ark. 2005).

Balın oluşumu ve bileşimi yörelere göre önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle çeşitli kaynaklarda birbirinden oldukça farklı olarak nitelendirilmekte ve tanımlanmaktadır. Ülkelerin kendilerince belirlenmiş tanımları ve balla ilgili yasal düzenlemeleri ele alındığında o ülkenin bala verdiği önemin derecesi anlaşılabilir. Genel bir değerlendirme ile bal; bal arılarının bitkilerin nektar ve sakkaroz salgılarından ele edilerek değişime uğratılan, peteklerde depolanan, polarize ışığı sola çeviren, %25'den az su, %0,25'den az kül, %8'den az sakkaroz içeren tatlı bir madde şeklinde tanımlanabilir (Doğaroğlu 2004).

Bal ile ilgili diğer bir tanımda ise Türk Standartları Enstitüsü şu ifadeleri kullanmıştır: Bitkilerin çiçeklerinde ya da diğer canlı kısımlarında bulunan nektar bezlerinden salgılanan nektarın ve bitki üzerinde yaşayan bazı böceklerin, bitkilerin canlı kısımlarından yararlanarak salgıladığı tali maddelerin, bal arıları (*Apis mellifera*) tarafından toplanması, vücutlarında bileşimlerinin değiştirilip petek gözlerine depo edilmesi ve buralarda olgunlaşması sonucunda meydana gelen tatlı bir üründür (Anonim 2002).

2.1. Balların Sınıflandırılması

Balların sınıflandırılması üretim ve pazarlama şekline göre yapılabildiği gibi, rengine ve nem oranına ve elde edilen kaynağa göre de yapılabilmektedir. Balın rengine göre sınıflandırılmasında altı standart bulunmakta olup ballar açık su beyazından siyah ambere kadar sınıflandırılmaktadır. Balın nemine göre sınıflandırılması üç bölümde yapılmakta olup 1., 2. ve 3. sınıf balların içerebileceği en yüksek su oranları sırasıyla %17,8, %18,6, %20,0'dır.

Yararlanılan kaynağa göre ballar, çiçek balı ve salgı balı olarak gruplandırılırlar. Çiçek balları, arıların çeşitli zararsız bitkilerin çiçeklerinden elde ettikleri ballar olup yararlanılan

kaynağın cinsine göre ıhlamur, pamuk, yonca balı vs. şeklinde adlandırılırlar. Salgı balları ise arıların, zararsız bitkilerin veya bazı böceklerin salgılarından elde ettikleri ballar olup, elde edildikleri kaynağa bağlı olarak çam balı veya yaprak balı olarak adlandırılırlar.

Üretim veya pazarlama şekillerine göre ballar; petekli, süzme ve pres balları olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Arılar tarafından yapılan ve peteklere doldurulan ballar tabii petekli ballar, suni petek gömeçlerine doldurulan ballar ise suni petekli ballar olarak adlandırılırlar. Pres balı, baskı balı olarak da tanınlanmakta olup peteklerin 45°C sıcaklığa kadar ısıtılması veya ısıtılmadan mekanik usullerle sıkıştırılmasıyla elde edilen ballardır. Süzme ballar ise petekteki balın oda sıcaklığında santrifüj edilmesiyle veya hiçbir işlem yapılmaksızın elde edilen ballardır (Anonim 2002, Doğaroğlu 2004).

2.2. Balın Bileşimi

Bal, içeriğindeki maddelerin çeşitliliği nedeniyle oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Çeşitli yörelere ve elde ediliş zamanlarına göre de oldukça farklı yapılar gösterebilmektedir. Bu nedenle balın bileşimi ile ilgili analizler oldukça geniş sayıda örnek içermektedir.

Balın ilk akla gelen özelliği tatlı olmasıdır. Bunun sebebi balın içindeki başlıca üç şekerdir. Bunlar glikoz, sakkaroz ve fruktoz'dur. Diğer önemli bileşen su olup, balın %20'ye yakın kısmını oluşturur. Yaklaşık %7'lik bölümü ise demir, sodyum, sülfür, magnezyum, fosfor, polen, manganez, alüminyum, gümüş, albumin, dekstril, nitrojen, protein ve asitlerden oluşmaktadır. Balın içinde birçok vitaminin yanı sıra az miktarda çeşitli hormonlar, çinko, bakır ve iyot bulunmaktadır. Bu bileşenlere ilave olarak diastaz, amilaz, invertaz, katalaz, oksidaz, fosfataz gibi enzimlerin bulunduğu araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Bu enzimlerin bir kısmı bitkilerden kaynaklanmakta olup, bir kısmı ise arının başındaki bezlerden salgılanmaktadır (Hoyt 1965).

Hemen hemen bütün bal çeşitlerinde fruktoz miktarı çoğunlukta olup, ikinci sırada glikoz bulunmaktadır. Balın karbonhidratlarının %85-95'ini bu iki şeker oluşturur. İki veya üç moleküllü glikoz ve fruktozdan meydana gelen daha kompleks şekerler ise geriye kalan karbonhidratları teşkil etmektedir (Finola ve ark. 2005).

2.3. Balın Kimyasal Özellikleri

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

2.3.1. Balda Şeker Oranı ve Önemi

Balı teşkil eden başlıca bileşenler şekerlerdir. Bal özü kaynakları olan bitkilerin çeşidine göre ve honeydew denilen tatlı salgıların arılar tarafından kullanılmasına göre balların şeker bileşenleri farklı olmaktadır. Balda az miktarda bulunan bazı disakkarit ve trisakkaritler çiçek ve salgı balını karakterize eder. TS 3036'da anlatılan Lane-Eynon metodunda önce invert şeker (glikoz+fruktoz) tayin edilmekte, inversiyondan sonra tekrar invert şeker analizi yapılarak önceki ve sonraki invert şeker arasındaki farkın 0,95 faktörüyle çarpılmasıyla sakkaroz hesap edilmektedir. Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisiyle (HPLC) yapılan analizlerde ise ballarda; fruktoz, glikoz gibi monosakkaritler; sakkaroz, maltoz gibi disakkaritler; melezitoz ve rafinoz gibi trisakkaritler tespit edilebilmektedir (Hışıl 1984).

Doyma noktası üzerindeki glikozun kristal hale dönüşümü balın şekerlenmesi olayıdır. Balın şekerlenmesi bozulma olmayıp balın elde edildiği bitkisel kaynağa göre oluşabilen doğal bir olaydır. Bazı ballar hiç şekerlenmemesine karşın bazıları hiç hasat edilmeden peteklerde şekerlenir. Bu durum balın yapısıyla ilgili etmenin yanı sıra balın depolanması ve işlenmesi sırasında uygulanan bazı işlemlerin de şekerlenmeyi etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Balın yapısı ve şekerlenmesi arasındaki ilgi ise en çok fruktoz/glikoz veya glikoz/su oranlarıyla saptanabilmektedir.

Balın şekerlenmesi bozulma olmamasına karşın dolaylı olarak kolaylıkla fermentasyona neden olmaktadır. Balda bulunan fruktoz ve glikoz, şeker mayalarının etkisiyle parçalanmakta olup bunun sonucunda alkol ile karbondioksit meydana gelmekte, oksijen bulunan ortamda da alkol parçalanarak asetik asit ve suyu oluşturmakta ve bu fermentasyon sonucu bal bozulmaktadır (Doğaroğlu 2004).

Bala, genellikle sakkarozun asitlerle inversiyonuyla oluşan şeker şurubu ve nişastanın parçalanması sonucu elde edilen nişasta şurubu katılarak tağış yapılabilmektedir. Bazı bal

üreticileri ise fazla çiçek bulunmayan yerlerde kovanların çevresine kaplar içinde şerbet gibi tatlı çözeltileri dizerek arıların bunlarla beslenmesini sağlarlar. Bu şekilde beslenmiş arıların yaptıkları bal tabii olmayıp, tadı yavan, rengi açık, sakkaroz miktarı yüksektir (Keskin 1975).

2.3.2. Enzimler

Balda bulunan başlıca enzimler invertaz, glikoz oksidaz ve diastaz (α -amilaz ile β -amilaz karışımı) enzimleridir. İvertaz enziminin, nektarın bala dönüşümü sırasında meydana gelen kimyasal değişikliklerden sorumlu olduğu bildirilmektedir. Hidrojen peroksit ve glukonik asit üretiminde balın antibiyotik etkisinden sorumlu enzimin glikoz oksidaz olduğu belirtilmektedir. Amilaz ise balda nişasta degradasyonunu ve viskozite kaybını gerçekleştirmekte olup, amilaz aktivitesi diastaz sayısı ile tespit edilebilmektedir (Babacan ve Rand 2002, 2005).

Diastaz aktivitesi birimi (Gothe birimi); 40°C sıcaklıkta ve 1 saatte 0,01 g nişastayı hidroliz edebilen enzim miktarı olarak tanımlanır. Hidroliz olayından sonra geri kalan hidroliz olmamış nişasta, iyot çözeltisiyle muamele edilerek renkli bir komplekse dönüştürülür. Belli dalga boyunda spektrofotometrik ölçümler yapılarak, sonuçlar her 1 g bal için Gothe skalası (veya Schade skalası) ile tespit edilmektedir (Bogdanov 2002).

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

2.3.3. Balın Asitliği

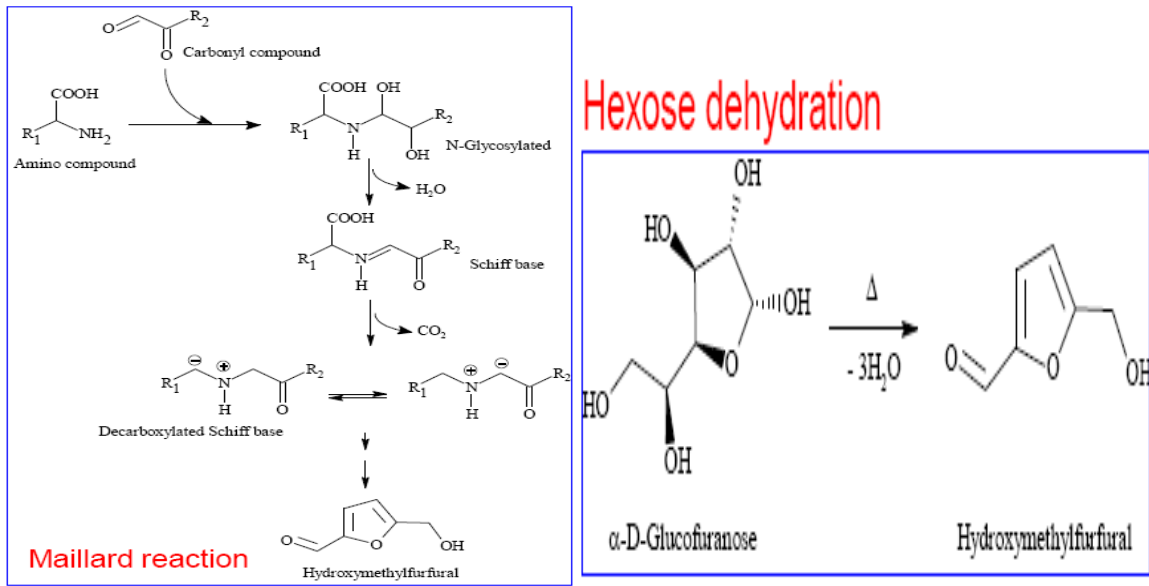
Balın asitliği, mikroorganizmalara karşı stabilitesini artırır (Hışıl ve Börekçioğlu 1986). Balda yüksek asit değerlerinin tespit edilmesi ise zamanla fermentasyona uğradığını, sonuçta alkolün bakteriyel etkilerle asetik aside dönüştüğünü göstermektedir (Erdoğan 2008).

Asitlik; serbest, laktonik ve toplam asitlik olarak ayrılmaktadır. Toplam asitlik serbest ve laktonik asitlerin toplamı olup, serbest asitlik özellikle glukonik asit kaynaklı organik asitlerle belirtilmektedir (Downey ve ark. 2005).

Balın içerisinde; asetik, butirik, sitrik, kaproik, laktik, glukonik, formik, malik, okzalik, suksiniletannik, tartarik asitler mevcut olup, balın pH değeri 3,29–4,87 arasında değişmektedir. Her bal çeşidinin titrasyon eşdeğerlik noktası sabit olduğundan dolayı balın asitliği eşdeğerlik noktasını bularak tespit edilmektedir (Bogdanov 2002).

2.3.4. Hidroksimetil Furfural (HMF) İçeriği

HMF balda karbonhidratların ısıtılması sonucu oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık işlemlerinde heksoz dehidrasyonu HMF oluşumuna yol açmakta olup, yüksek asitlik mevcudiyetinde HMF oluşumu artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise maillard reaksiyonu sonucu HMF oluşmaktadır (Gökmen 2007). Bu yüzden HMF, balın tazeliğinin indikatörü olarak belirtilmektedir (Schade ve ark. 1958). Maillard reaksiyonu ve Heksoz dehidrasyonunun kimyasal formülü Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Maillard reaksiyonu ve Heksoz dehidrasyonu (Gökmen 2007)

2.3.5. Nem İçeriği

Balın stabil kalabilmesi ve maya fermentasyonu sonucu bozulmaya direncini gösteren kalite kriteri balın su içeriğidir (Bogdanov 2002). Balın su yüzdesinin düşük olması onun olgunluğunu gösterir ve buna göre de uzun süre bozulmadan saklanabilir (Erdoğan ve ark. 2004).

Balın içindeki şekerlere dayanıklı mayalar, özellikle su oranı yüksek balların fermentasyonuna (ekşimesine) neden olur. Sırlanmış ve olgunlaşmış balların su oranı daha az olduğu için ekşimesi zordur. Düşük oranlarda nem içeren ballarda artan şeker yoğunluğu nedeniyle zararlı mikroorganizmaların etkinliği önlenir ve fermentasyon durur. İstenilen en uygun nem oranı balın olgunlaştığı zamanki nem oranı olduğundan yalnızca olgunlaşan ballar hasat edilmelidir. Hangi düzeyde nem içerirse içersin, açıkta veya nem geçirebilir kaplarda tutulan ballar, havadan nem çekerek su oranını yükseltme eğilimi gösterirler. Bu nedenle saklama yerinin nemi %60 dolayında olmalı ve bal uygun kaplarda kapalı olarak saklanmalıdır (Doğaroğlu 2004).

Balın su içeriği çeşitli faktörlere bağlıdır. Hasat dönemi, kovanda ulaşılan olgunluk derecesi ve iklimsel faktörler örnek olarak verilebilir (Finola ve ark. 2005). Genel olarak dağ balları ova ballarından daha az nem içermekte olup, fazla nem balın olgunlaşmadığını ya da dışarıdan su katıldığını göstermekte bu da balın yüzey fermentasyonu tehlikesini doğurmaktadır (Erdoğan 2008).

2.4. Balın Kalitesini Etkileyen Faktörler

Kaliteli bal üretiminde en önemli etmenlerden birisi, koloni popülasyonu düzeyidir. Bal üretim dönemi başlangıcına güçlü koloniler ile girmek balın ballık adı verilen ekleme katlarında üretilmesine olanak tanır. Üretici gerekli düzenlemeyi zamanında yapamadığında üretim çoğu kez kuluçkalıkta yapılmış olur ve aşırı miktarda polen içerir. Polen içeriğinin artması; balın daha koyu renkli ve ağır kokulu olmasına, balın hızlı kristalize olmasına ve dolayısıyla kolaylıkla fermentasyonuna neden olmaktadır. Ballara uygulanan farklı işlemler balın kalitesini önemli ölçüde etkilemekte olup, bu faktörlerden en önemlileri şunlardır:

- Nem
- Isıtma
- Süzme ve dinlendirme
- Balın depolanması (Doğaroğlu 2004)

Balın bileşimi ve özellikleri üretilen alanın flora kaynağına ve iklim koşullarına bağlı olduğu gibi işleme ve depolama yöntemlerine de bağlı olmaktadır. Ham bal en iyi bal olmasına

karşın, balın ısıtılması kristalizasyonu önlemede veya geciktirmede ve viskoziteyi azaltarak dolun yapmayı kolaylaştırmada tek yöntem olmasından dolayı uygulanmaktadır (Turhan ve ark. 2007). Balın ısıtılması sonucu aromatik maddeler kayba uğrar. Nektar ve bal arısından bala geçen bu maddeler tat sağlamakta olup, sıcaklığın ve ısıtma zamanının artış oranı ile aynı oranda kaybolmaktadır (Tosi ve ark. 2008).

Kaliteyi etkileyen bir diğerk faktör süzme işlemin olup, balın 35°C sıcaklıkta ısıtılması yeterlidir. Balın dinlendirilmesi ise durultma amacı ile yapılmaktadır. Balın depolanması sırasında kaliteyle ilgili en önemli etmenler; depolama yerinin sıcaklığı, nem, ambalaj kaplarının özelliğı ve depolama süresidir. Oda sıcaklığında tutulan ballarda HMF miktarında yükselmeye ters orantılı olarak diastaz miktarında düşme görülür ve bu da istenmeyen bir durumdur. Ayrıca sıcaklığın etkisiyle şekerler, enzim, lakton ve asitlikte azalmalar görülür. Bu nedenle depolama yerinin sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir (Doğaroğlu 2004).

2.5. Bal ile İlgili Yapılmış Bazı Çalışmalar

Balın bileşimi ve özellikleri ülkeden ülkeye ve hatta ülkelerin kendi içerisinde yöreden yöreye değişmektedir. Balın kalitesi ve kabul edilebilirliğini belirlemede duysal ve biyokimyasal özellikler çok önemli olup, ürün kalitesini belirlemek için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalardan bazıları aşağıda belirtilmektedir.

İspir ilçesinde, farklı çevre koşullarının bal verimi ve kalitesi üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, bal örneklerinde kuru madde miktarlarının %79,50–82,50, toplam asitlik değerlerinin 25,50–29,00 meq/kg, toplam şeker miktarlarının %72,13–76,45 arasında değiştiğı belirlenmiştir (Erdoğan ve ark. 2004).

Bal amilazının aktivitesine sıcaklığın yapmış olduğı etki üzerine yapılan bir çalışmada, 55°C sıcaklıkta enzim aktivitesinin %80'inin korunduğı ve maksimum aktivitenin 38–40°C sıcaklıkta gerçekleştiğı belirtilmiştir (Babacan ve Rand 2007).

Hatay yöresinin yayla ve ayçiçeğı ballarının biyokimyasal özelliklerini tespit etmek amacıyla yapılan bir çalışmada, yayla balında ortalama kül %0,131, nem oranı %15,23, asitlik 32,3 meq/kg, HMF değeri 5,73 mg/kg, diastaz sayısı 17,9, invert şeker %66,20, sakkaroz %2,84, protein %0,91 ve pH 6,36 olarak bulunmuştur. Ayçiçeğı balında ise bu değerlerin sırasıyla

%0,5, %18,1, 40,9 meq/kg, 2,17 mg/kg, 17,9, %69, %1,9, %0,9, 5,6 olduğu belirlenmiştir (şahinler ve Göl 2001).

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

Depolama süresinin ve işleme koşullarının balın HMF değerine etkisi üzerine yapılan bir çalışmada, işleme koşullarının esmer buğday ballarında %23 oranında HMF artışına sebep olduğu belirlenmiştir. 6 aylık depolama sonucunda ise HMF oranının 1,02 mg/100g’dan 1,81 mg/100g’a yükseldiği tespit edilmiştir (Wang ve ark. 2004).

Arjantin’de ballar üzerine yapılan bir çalışmada, ortalama değerler olarak serbest asitlik 20,6 meq/kg, kül miktarı %0,063, su içeriği %18,4, glikoz %31,7, früktoz %41,1 ve HMF 14,8 mg/kg tespit edilmiştir (Finola ve ark. 2005).

Güney İspanya ballarında diastaz ve invertaz aktivitesi ve HMF içeriğini tespit etmek amacıyla 49 bal örneği üzerinde yapılan bir çalışmada; diastaz aktivitesinin ortalama 20,48 Gothe birimi ve 3,99–49,42 arasında değişiklik gösterdiği bulunmuş olup, invertaz aktivitesi ortalama olarak 12,34 bulunmuştur. HMF içeriği ise ortalama 8,24 mg/kg olup, 0,19–41,16 mg/kg arasında değişiklik göstermiştir (Serrano ve ark. 2007).

Fas ballarında yapılan bir çalışmada, ayçiçeği ballarında ortalama nem %17,6, serbest asitlik 26 meq/kg, HMF 17,8 mg/kg, diastaz sayısı 55,5, kül içeriği %0,19 olarak belirlenmiştir (Terrab ve ark. 2003).

Yunanistan’da yapılan bir çalışmada 33 adet bal örneğinin, nem içeriğinin %13,0–18,9 arasında değiştiği ve sakkaroz oranlarının da %0,1–2,7 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Lazaridou ve ark. 2004).

2.6. Bal ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Hemen hemen bütün dünya ülkelerinde olduğu gibi ülkemizde de gerek TS 3036 gerekse Türk Gıda Kodeksinin ilgili maddeleri ile balın kapsamı, özellikleri, sınıflandırılması, işleme teknikleri ve piyasaya arzı belirlenmiş ve sınırlandırılmıştır. Benzeri yasal düzenlemeler, tüketici istekleri de göz önüne alınarak farklı ülkelerde farklı biçimlerde bal işleme ve pazarlamaya neden olmaktadır. Hatta dış satım olanaklarını kullanan bazı ülkeler, bal işleme ve pazarlama koşullarını balı satma durumunda oldukları ülke standartlarına göre düzenleme durumunda kalmışlardır. Ülkemizin de bal dış satımı konusunda iddialı bir ülke durumunda olması ve hatta Avrupa Birliği'ne katılma aşamasında bulunması nedeniyle tüzük ve standartlarını bu ülke pazarları doğrultusunda düzenleme durumu ile karşı karşıya kaldığı bir gerçektir (Doğaroğlu 2004). Türk Gıda Kodeksi Bal Standardı ve TS Bal Standardı'na göre ballarda hiçbir yabancı madde bulunmamalı, bozuk (fermente olmuş, küflenmiş, anormal koku ve tatta olan, genel özellikleri değişmiş bal) olmamalı ve ballara dışarıdan herhangi bir madde ve koruma maddeleri, boyalar, ticari glikoz, dekstrin katılmamalıdır.

Nem içeriği, mineral içeriği, asitlik, HMF içeriği, diastaz aktivitesi, şeker oranı ve suda çözünmeyen madde içeriğinden oluşan kimyasal ve fiziksel parametreler Codex Alimentarius Standard (2001) ile standardize edilmiş olup, Avrupa Birliği Komisyonu (EU, 2002) balda bulunan maddelerin limitlerini belirlemiştir. Türkiye'de ve Avrupa Birliği'ndeki yasal düzenlemeler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Türkiye'de ve Avrupa Birliği'nde Bal ile İlgili Yasal Düzenlemeler

	TSE	KODEKS	EU
Kül	En yüksek %0,6	Belirtilmemiş	En yüksek %0,6
Rutubet	En yüksek %20	En yüksek %20	En yüksek %20
Sakkaroz	En yüksek 5 g/100g	En yüksek 5 g/100g	En yüksek 5 g/100g
İnvert Şeker	En düşük 65 g/100g	En düşük 60 g/100g	En düşük 65 g/100g
Fruktoz/Glikoz oranı	Belirtilmemiş	0,9–1,4 arası	Belirtilmemiş
Serbest asitlik	En yüksek 40 meq/kg	En yüksek 50 meq/kg	En yüksek 50 meq/kg
Diastaz aktivitesi	En düşük 8	En düşük 8	En düşük 8
HMF	En yüksek 40 mg/kg	En yüksek 40 mg/kg	En yüksek 40 mg/kg

TSE: Türk Standartları Enstitüsü

Kodeks: Türk Gıda Kodeksi

EU: Avrupa Birliği Komisyonu

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırma materyali Tekirdağ Merkez, Hayrabolu, Muratlı ve Malkara ilçelerinden tesadüfi örnekleme yöntemine göre toplanan 52 adet ayçiçeği balından oluşmakta olup, ayçiçeği ballarından 22 adet bal Malkara, 13 adet bal Hayrabolu, 10 adet bal Tekirdağ Merkez ve 7 adet bal Muratlı ilçelerine aittir. Bal üreticilerinden 500 g'lık kavanozlarda örnekler alınmış ve analizler için laboratuara getirilmiştir.

3.2. Yöntemler

3.2.1. HMF Tayini

Baldaki HMF analizleri Anonim (2002)'e göre yapılmıştır. Analize göre, balda bulunan ve karbonhidratların ısıtılması sonucu oluşan HMF, para-toluidin ve barbitürik asit ile muamele edilerek renkli bir maddeye dönüştürülmüş, oluşan renkli çözeltinin absorbansı spektrofotometrik ölçülerek HMF içeriği hesaplanmıştır.

Para-toluidin çözeltisinin hazırlanması: 10 g para-toluidin tartılmış, 50 mL izopropil alkolün üzerine eklenmiş ve su banyosunda hafifçe ısıtılarak çözünmesi sağlanmıştır. 100 mL'lik bir balona aktarılan bu karışımın üzerine 10 mL glasiyel asetik asit katılıp karıştırılmıştır. Daha sonra hacim, izopropil alkol ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti başlangıçta renksiz olup, kısa zamanda kahverengiye dönmüştür. Çözelti koyu renkli ve iyi kapanan bir şişede saklanmıştır. Çözelti ilk hazırlandığında 24 saat dinlendirilmiştir.

Barbitürik asit çözeltisinin hazırlanması: 0,5 g barbitürik asit, 100 mL'lik ölçülü bir balonda tartılmış, bir miktar saf su ile çözündürülmüştür. Hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlanmış ve iyice karıştırılmıştır.

Analizin yapılması: Ön ısıtma işlemi yapılmadan hazırlanmış deney numunesinden 10 g tartılmıştır ve 20–30 mL saf su ile çözünmesi sağlanmıştır. Çözünmüş olan numune 50 mL'lik ölçülü bir balona aktarılmış ve işaret çizgisine kadar yine saf su ile tamamlanarak karıştırılmıştır. Karışım hemen işleme alınmıştır. Bu amaçla iki adet deney tüpü alınmış ve

her birine 2'şer mL hazırlanmış deney çözeltisi ve 5'er mL para-toluidin çözeltisi konmuştur. Deney tüplerinden birine 1 mL su ve diğerine ise 1 mL barbitürik asit çözeltisi katılmış ve her iki tüp iyice karıştırılmıştır. Bu işlemlerin tamamı 1–2 dakika içerisinde tamamlanmıştır. Su katılan tüpteki çözelti karışımı, spektrofotometrenin sıfırlanması için gereken kalibrasyon çözeltisi olarak kullanılmış ve tüm ölçümler 550 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Kalibrasyon çözeltisi blank (kör) olarak kullanılmış ve renk geliştirme işlemi tamamlanmış olan diğer çözeltinin absorpsiyonu (A) okunmuştur. HMF miktarı (H), 1 kg balda miligram olarak aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$H = \frac{A \times 192}{m} \times 10$$

m = analiz numunesinin ağırlığı (10 g)

192 rakamı ise, deneyde oluşan renkli maddenin ekstinksiyon katsayısı ve sonuç için seçilen konsantrasyon birimi hesaba katılarak bulunmuş bir faktördür.

3.2.2. Asitlik Tayini

Baldaki titre edilebilir asitlik miktarı Anonim (2002)'e göre yapılmıştır. Yönteme göre, tartımı alınan bal, su ile seyreltildikten sonra fenolftalein indikatörüne karşı 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiş ve 1 kg baldaki asitlerin toplam mili eşdeğer sayısı hesaplanıp sonuç olarak verilmiştir.

Fenolftalein çözeltisinin hazırlanması: 0,5 g fenolftalein, hacimce %50'lik 100 mL etil alkol-su karışımında çözülerek hazırlanmıştır.

0,1 N sodyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması: Behere 4 g katı sodyum hidroksit tartılmış ve ardından kaynatılmış soğutulmuş saf sudan 100 mL eklenerek çözülmüştür. Çözelti 1 litrelik balonjojeye aktarılmış, beher birkaç kez saf su eklenerek çalkalanmış ve balonjojedeki çözeltinin üzerine eklenmiştir. Daha sonra 1 litrelik balonjojeye, hacim çizgisine kadar kaynatılmış ve soğutulmuş saf su eklenerek tamamlanmıştır.

Faktör hesaplaması: 0,1 N oksalik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 6,303 g oksalik asit saf su ile çözündürülmüş ve 1 litreye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden 40mL alınmış, faktörü tayin edilecek 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisiyle 2–3 damla fenolftalein indikatörü damlatılarak titrasyon yapılmıştır. Hesaplama şu formülle yapılmıştır:

$$\text{Faktör} = \frac{\text{Ayarlı çözeltiden kullanılan miktar (mL)}}{\text{Ayarlanacak çözeltiden harcanan miktar(mL)}}$$

Analizin yapılması: Analiz numunesinden, 0,01 g duyarlılıkta hassas terazi kullanarak 250 mL'lik temiz bir erlene yaklaşık 10 g tartılmıştır. Üzerine 75 mL saf su eklenmiş, erlenin ağzı kapatılıp iyice karıştırılmış ve bal çözölmüştür. Çözeltiye 4–6 damla fenolftalein çözeltisi damlatılmış, daha sonra bir büretten akıtılan standart sodyum hidroksit çözeltisi ile eşdeğerlik (dönüm) noktasına kadar titre edilmiştir. Dönüm noktasında, fenolftalein'in kırmızı rengi en az 15 saniye kaybolmadan kalmış olup, titrasyonda harcanan standart sodyum hidroksit çözeltisi hacmi (V_1) kaydedilmiştir. Başka bir erlende bal numunesi olmaksızın bir şahit deney yapılmış, titrasyonda kullanılan suyun ve indikatörün harcayabileceği standart sodyum hidroksit çözeltisi hacmi (V_2) okunmuştur.

Numunenin asitliği (A), milieşdeğer (mmol/kg) olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$A = 1000 \times \frac{N \times F \times (V_1 - V_2)}{m}$$

Burada:

N = Standart sodyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

F = 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisinin hesaplanan faktörü

m = Deneyde kullanılan bal numunesinin kütlesi (g)

3.2.3. Kül Tayini

Kül tayini, Anonim (2002)'de verilen yönteme göre yapılmıştır. Analize başlamadan önce krozeler, 550°C sıcaklığa ayarlanmış kül fırınında yaklaşık bir saat ısıtılmış, desikatörde soğutulduktan sonra 0,5 mg hassasiyette analitik terazide tartılmıştır (m_1).

Analizin yapılması: Yaklaşık 2 g numune, darası alınan krozenin içerisinde 0,0001 g hassasiyette tartılmıştır (m_2). Numune tamamen karbonlaşınca kadar ısıtıcı tabla üzerinde

yakılmış ve 550°C sıcaklığa ayarlanmış kül fırınında 2 saat kadar küllendirme işlemine tabi tutulmuştur. Kroze kül fırınından çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutulmuştur. Daha sonra 0,0001 g hassasiyette tartılmış (m_3) olup, hesaplama şöyle yapılmıştır:

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

3.2.4. Rutubet Tayini

Balda rutubet miktarı Anonim (2002)'e göre yapılmıştır. Rutubet refraktometre ile tayin edilmiştir. Bunun için, analiz numunesinden alınan yeteri kadar bal refraktometrenin prizmaları arasına konulmuştur. Alet uygun şekilde kapatılmış ve numunenin konulduğu bölgenin sıcaklığı 20°C sıcaklığa ayarlanmıştır. Kullanılan refraktometrede tam 20°C sıcaklıkta okuma yapmak mümkün olmuştur.

Yapılan rutubet analizleri için Zeiss marka refraktometre kullanılmıştır. Bu refraktometre ile optik kırılma indisi direk okunmamış olup, doğrudan yüzde rutubet değerleri okunmuştur.

3.2.5. Baldaki Şekerlerin HPLC ile Ayırımı

Laboratuarda şeker analizleri, HPLC cihazı (Agilent1100 serisi) ile yapılmış ve AOAC 980.13–1980 metodu uygulanmıştır. Bu metot ile baldaki glikoz, fruktoz, sakkaroz oranları tespit edilmiş olup, fruktoz/glikoz, invert şeker (glikoz+fruktoz) ve sakkaroz sonuçları % olarak belirtilmiştir.

Bu analiz için gerekli alet ve ekipmanlar şunlardır:

- 0,45 µm'lik membran filtre
- Tek kullanımlık 10 mL'lik enjektör
- 0,45 µm'lik enjektör ucu filtresi
- Vakumlu süzme düzeneği
- Ultrasonik su banyosu
- 0,0001 g hassasiyette analitik terazi
- Ultra saf su cihazı

- Dedektör (RI 1200)
- HPLC Karbonhidrat kolonu (Aminex HPX - 87C, 300 mm × 7,8 mm)
- Kolon fırını

Oda sıcaklığında glikoz, fruktoz ve sakkoroz aşağıdaki şartlarda 20 dakikada kolonda ayrılmış ve analiz edilmiştir:

- Hareketli faz akış hızı: 0,6 mL/dak (yaklaşık 60 bar basınçta)
- Enjeksiyon hacmi: 20 µl
- Kolon fırını sıcaklığı: 80°C

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

Mobil faz, HPLC cihazı için sıvı bir madde olma durumunda olup, örnek karışımının sistemden taşınmasını sağlamıştır. Mobil faz hazırlamak için; %100 HPLC kalitedeki ultra saf su kullanılmış, 0,45 µm'lik membran filtreden vakumla süzölmüş ve mobil faz şişesine konmuştur.

Ana stok standardının hazırlanması: Rutubetinden arındırılmış saf glikoz, fruktoz ve sakkoroz standartlarından 0,0001 g hassasiyette 1'er g tartılmış, 100 mL saf suda çözüldürölmüştür.

Çalışma standartlarının hazırlanması: Ana stok standardından 5–10–50–200–300 ve 450 mg/l seyrelterek çalışma standartları hazırlanmıştır. Her konsantrasyondan 6'şar enjeksiyon yapıldıktan sonra kalibrasyon tablosu oluşturulmuştur. Analizlerden önce kalibrasyon tablosunu kontrol etmek için standart enjeksiyonu yapılmış olup, %10'dan fazla sapma gözlenmediği için yeni standartlar hazırlanmadan analizlere başlanmıştır.

Analizin yapılması: Örnek iyice karıştırılıp homojen hale getirilmiştir. Kalibrasyon eğrisinin okuma aralığına girecek şekilde numune tartımı ve seyreltmesi yapılıp numune hazırlanmıştır. Bunun için 100 mL'lik ölçölü balon içerisine 1 g bal tartılmış ve üzerine 70 mL kadar saf su eklenmiştir. Ultrasonik banyoda yaklaşık 10 dakika tutulup çözünməsi sağlanmıştır. Daha

sonra 0,45 µm'lik enjektör ucu filtresinden süzölmüştür. Süzöntü viallere alınıp HPLC cihazına konulmuş ve enjeksiyon başlatılmıştır.

Kromatogram üzerinde görölen piklerin alanları ile şekerlerin yüzdesel oranları belirlenmiştir. Sonuç, seyreltme faktörü ile çarpılmıştır.

$$\text{Sonuç (mg/l)} = A \times S$$

A= numunenin kalibrasyon eğrisine göre miktarı (mg/l)

S= seyreltme faktörü

3.2.6. Diastaz Sayısı Tayini

Diastaz aktivitesi tayini, Uluslararası Bal Komisyonu'nun (2002) bildirdiği yÖnteme göre yapılmıştır. Buna göre nişasta ile enzim reaksiyonu başladıktan sonra periyodik aralıklarla ölçümler yapılmış, absorbans belli bir değere ulaştığında veya ölçümleri kullanarak istenilen absorbans değerine grafik ile ulaşılarak analiz için geçen süre tespit edilmiş ve bu değere göre diastaz sayısı belirlenmiştir.

Diastaz sayısının belirlenmesi için hazırlanan kimyasallar şunlardır:

- Asetat Tampon Çözeltisi Hazırlanması (pH 5,3): 87g sodyum asetat 400 mL saf su içerisinde çözüldürölmüş, üzerine 10,5 mL glasiyel asetik asit eklenmiş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

- Sodyum Klorür (Klorid) Solüsyonunun Hazırlanması (0,5 M): 14,5g sodyum klorür bir miktar saf suda çözüldürölmüş ve hacim 500 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

- Nişasta Solüsyonunun Hazırlanması: Diastaz sayısı tayini için uygun nitelikte, suda tamamen çözünebilir nişastadan 2 g tartım alınmış, 250 mL'lik bir erlende 90 mL saf su ile karıştırılmıştır. Karışım, hızla kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Isıtma esnasında erlen, boyun kısmından tutularak mümkün olduğu kadar hızla döndürölmüştür. Isıtma hızı düşürölmüş ve 3 dakika süre ile kaynatmaya devam edilmiştir. Erlenin ağzı kapatılmış ve oda sıcaklığında soğuması beklenmiştir. Kantitatif olarak 100 mL'lik ölçölü bir balona alınıp, üzerine 2,5mL asetat tampon çözeltisi eklenmiş ve işaret çizgisine kadar saf su ile seyreltilmiştir.

- İyot Stok Solüsyonunun Hazırlanması: 30–40 mL su içerisinde 22 g potasyum iyodür ve 11 g iyot çözündürülmüş ve saf su ile 500 mL'ye seyreltilmiştir (Bu çözelti, kapalı ve koyu renkli bir şişede yaklaşık 1 yıl saklanabilir özelliindedir).

- İyot Solüsyonu Hazırlanması: Bir miktar saf su içerisinde 20 g potasyum iyodür çözündürülmüş, üzerine 2–5 mL iyot stok solüsyonu eklenmiş ve 500 mL'ye saf su ile seyreltilmiştir (bu solüsyon günlük kullanılmış ve hava ile teması mümkün olduğunca engellenmiştir).

Analize başlamadan önce nişasta solüsyonunun standardizasyonu yapılmıştır. Bunun için, bir miktar saf su ve hazırlanmış olan nişasta solüsyonu 40°C sıcaklığa ayarlanmış su banyosuna yerleştirilmiştir. 660 nm'ye ayarlanmış olan spektrofotometrede kuvarz küvetler kullanılarak 40°C sıcaklığa gelmiş olan saf su blank olarak okutulmuştur. Su banyosundan alınmış 5 mL nişasta solüsyonu ile yine su banyosundan alınmış 10 mL saf su karıştırılmıştır. 10 mL iyot solüsyonu konulan bir tüpe bu karışımın 1 mL'si pipetlenmiştir. 40 mL saf su ile seyreltilerek iyice karıştırılmıştır. Ardından küvete aktarılan karışımın absorbansı okunmuş ve sonuç $0,760 \pm 0,020$ aralığında bulunduğu için analize başlanmıştır.

Analizin yapılması: 50 mL'lik bir beherde 10,0 g bal tartılmış, üzerine 20 mL saf su ve 5 mL asetat tampon çözeltisi eklenmiş, ısı uygulanmadan numune çözündürülmüştür. 3 mL sodyum klorür solüsyonu 50 mL'lik bir balonjöjeye alınmış, çözünmüş olan karışım balonjöjeye aktarılmış ve hacim saf su ile işaret çizgisine tamamlanmıştır (Balın sodyum klorürle temasından önce tamponlanması önemlidir, çünkü tampon çözelti olmaksızın sodyum klorür ile balın karışımı sonucu pH 4,0'ın altına düşmekte ve sonucunda diastaz aktivitesi azalmaktadır). Hazırlanan numune solüsyonu birkaç saat içinde kullanılmıştır.

50 mL'lik bir erlen içerisinde, hazırlanmış olan numune solüsyonundan 10 mL aktarılmıştır. Diğer bir erlene de 10 mL nişasta solüsyonu aktarılmış ve bu iki erlen 40°C sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirilmiştir. 15 dakika sonra nişasta solüsyonundan 5 mL çekilmiş, 10 mL'lik bal solüsyonuna pipetlenmiş, karıştırılmış ve kronometre başlatılmıştır. Periyodik aralıklarla bu karışımdan 1'er mL çekilmiş ve üzerine hızlıca iyot solüsyonundan 10 mL eklenmiştir. Bu karışımın üzerine 40 mL su ilave edilmiş ve iyice karıştırıldıktan sonra 660 nm'de absorbansı ölçülmüştür. Absorbans 0,235'in altına düşene dek aralıklarla ölçüme devam edilmiştir.

Ölçümü yapılan dakikalar ile bulunan absorbans değerleri arasında bir grafik oluşturulmuştur. Oluşturulan grafiklere örnek Ek 1’de verilmiştir. Bu grafik üzerinde absorbansın 0,235’e denk geldiği dakika işaretlenmiş ve hesaplamada kullanılmıştır.

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

t_x = Analiz sonucunda 0,235 absorbansa denk gelen dakika

3.3. İstatistiki Analizler

Balların tüm analizleri tamamıyla şansa bağlı deneme planına göre 3 tekerrürlü (iki paralel çalışma ve bunların ortalaması şeklinde) hesaplandıktan sonra Tekirdağ il ve ilçelerinin analiz sonuçlarının ortalamaları alınmış, il ve ilçeleri arasındaki farklılıkların önemli olup olmadığı varyans analizi ile hesaplanmıştır. İl ve ilçeler ait ortalamalar arasında önemli bulunan farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre değerlendirilmiştir. Duncan çoklu karşılaştırma testlerinde, farklı harfler ile bölgelere ait ortalamalar arasındaki farklılıklar belirtilmektedir (Soysal 1998).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Toplanılan 52 adet bal numunesinden 22 adet bal Malkara, 13 adet bal Hayrabolu, 10 adet bal Tekirdağ Merkez ve 7 adet bal Muratlı ilçelerine aittir. Yapılan analizler iki paralelli olup, sonuçlar paralellerin ortalaması şeklinde verilmiştir.

4.1. HMF Değerleri

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

Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan bal örneklerinin HMF değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre; Malkara, Hayrabolu, Tekirdağ Merkez ve Muratlı'dan alınan balların HMF analizi sonuç aralıkları sırasıyla 1,14–22 mg/kg, 1,18–19,98 mg/kg, 1,97–16,98 mg/kg ve 3,60–15,51 mg/kg tespit edilmiş olup, ortalama değerler sırasıyla 6,06 mg/kg, 8,43 mg/kg, 6,67 mg/kg ve 7,89 mg/kg olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde HMF için belirlenen en yüksek değer 40 mg/kg verilmiş olup, bulunan değerlerin tamamı Kodekse uygundur. Örneklerin hiçbiri belirtilen limitlerin üzerinde bulunmamıştır.

Şahinler ve Gül (2001) yaptıkları araştırmada HMF oranını ortalama 2,17 mg/kg bulurken, Merin ve ark. (1998) yaptıkları araştırmalarda HMF oranını 0,32–1,8 mg/kg arasında, Finola ve ark. (2005) ortalama 14,8 mg/kg, Serrano ve ark. (2007) HMF oranını ortalama 8,24 mg/kg, Terrab ve ark. (2003) yaptıkları araştırmalarda HMF oranını ortalama 17,8 mg/kg tespit etmişlerdir.

Tekirdağ il ve ilçelerinde bal numunelerinde yapılan bu çalışmada HMF oranı ortalama 7,02 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bulunan bu değerler Serrano ve ark.(2007)'nın yaptığı çalışma ile benzerlik göstermektedir. Şahinler ve Gül (2001) ile Merin ve ark. (1998)'nin yaptığı çalışmalar bizim bulduğumuz değerden düşük olmakla birlikte Finola ve ark. (2005) ile Terrab ve ark. (2003)'nin yaptıkları çalışmalarda bulunan sonuçlar bizim bulduğumuz değerden yüksektir.

Bal örneklerinin HMF değerlerine göre Tekirdağ il ve ilçeleri arasındaki farklılıkları belirlemek amacıyla varyans analizi yapılmış ve varyans analizi sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Tekirdağ ballarının HMF değerlerinin bölgelere göre varyans analizi

Varyasyon Kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Bölgeler	3	10,7319	3,5773	35772,9*
Hata	8	0,0008	0,04	
Toplam	11	10,7327		

* P<0,05 düzeyinde önemli

Varyans analizi tablosuna göre Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan örneklerin birbirinden farklılıkları P<0,05 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan bölgeler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Bölgelere göre bal örneklerinin HMF değerlerinin Duncan testi sonuçları

Bölgeler	Ortalamalar	Sonuç
Hayrabolu	8,43	A
Muratlı	7,89	A
Tekirdağ	6,67	B
Malkara	6,06	B

Farklı harflerle belirtilen ilçelerin balları HMF miktarı bakımından birbirinden farklıdır. Yani Hayrabolu ve Muratlı balları HMF miktarı bakımından birbirine benzer olmakla birlikte Tekirdağ ve Malkara balları da birbirine benzerlik göstermiştir.

4.2. Asitlik Değerleri

Balın asitliği, mikroorganizmalara karşı stabilitesini artırır (Hışıl ve Börekçioğlu 1986). Balda yüksek asit değerlerinin tespit edilmesi ise zamanla fermentasyona uğradığını, sonuçta alkolün bakteriyel etkilerle asetik aside dönüştüğünü göstermektedir (Erdoğdu 2008).

Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan bal örneklerinin asitlik değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Buna göre; Malkara, Hayrabolu, Tekirdağ Merkez ve Muratlı'dan alınan balların asitlik analizi sonuç aralıkları sırasıyla 26,63–41,77 meq/kg, 19,87–41,08 meq/kg, 17,82–30,22 meq/kg ve 22,17– 33,12 meq/kg tespit edilmiş olup, ortalama değerler sırasıyla 34,92 meq/kg, 31,70 meq/kg, 23,38 meq/kg ve 26,38 meq/kg olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde asitlik tayini için belirlenen en yüksek değer 50 meq/kg olup, bulunan değerlerin tamamı Kodekse uygundur.

Şahinler ve Gül (2001) yaptıkları araştırmalarda asitlik oranını ortalama 40,9 meq/kg, Finola ve ark. (2005) yaptıkları araştırmalarda asitlik oranını ortalama 20,6 meq/kg, Terrab ve ark. (2003) yaptıkları araştırmalarda asitlik oranını ortalama 26,0 meq/kg bulmuşlardır. Tekirdağ yöresi ballarında yaptığımız çalışmalarda asitlik oranı ortalama 30,75 meq/kg bulunmuş olup, Terrab ve ark. (2003)'ün yaptığı çalışma ile benzerlik göstermektedir. Şahinler ve Gül (2001)'ün yaptığı çalışmadaki oran bizim bulduğumuz değerden yüksek olmakla birlikte Finola ve ark. (2005)'nin yaptığı çalışmadaki oran bizim bulduğumuz değerden düşüktür.

Bal örneklerinin asitlik değerlerine göre bölgeler arasındaki farklılıkları belirlemek amacıyla varyans analizi yapılmış ve varyans analizi sonuçları Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Tekirdağ ballarının asitlik değerlerinin bölgelere göre varyans analizi

Varyasyon Kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Bölgeler	3	242,5608	80,8536	202134,005*
Hata	8	0,0032	0,0004	
Toplam	11	242,5640		

* P <0,05 düzeyinde önemli

Varyans analizi tablosuna göre Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan örneklerin birbirinden farklılıkları P<0,05 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan örnekler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Bölgelere göre bal örneklerinin asitlik değerlerinin Duncan testi sonuçları

Bölgeler	Ortalamalar	Sonuç
Malkara	34,92	A
Hayrabolu	31,72	B
Murathlı	36,38	C
Tekirdağ	23,38	D

Farklı harflerle belirtilen tüm örnek gruplarının birbirinden asitlik miktarı açısından farklı olduğu belirlenmiştir.

4.3. Kül Değerleri

Hasat işlemlerinin ve arıcılık tekniklerinin istenilen düzeyde yapılıp yapılmadığının en iyi göstergelerinden biri kül oranı ile anlaşabilmektedir.

Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan bal örneklerinin kül değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Buna göre; Malkara, Hayrabolu, Tekirdağ Merkez ve Muratlı’dan alınan balların kül analizi sonuç aralıkları sırasıyla %0,004–0,524, %0,187–0,447, %0,100–0,263 ve %0,015–0,199 tespit edilmiş olup, ortalama değerler sırasıyla %0,25, %0,31, %0,16 ve %0,13 olarak belirlenmiştir. Türk Standartları Enstitüsü Bal Standardında kül tayini için belirlenen en yüksek değer %0,6 olup, bulunan değerlerin tamamı TS Bal Standardına uygundur.

Şahinler ve Gül (2001) yaptıkları araştırmalarda kül oranını ortalama %0,5, Finola ve ark. (2005) yaptıkları araştırmalarda kül oranını ortalama %0,06, Terrab ve ark. (2003) yaptıkları araştırmalarda kül oranını ortalama %0,19 bulmuşlardır. Tekirdağ yöresi ballarında yaptığımız çalışmalarda kül oranı ortalama %0,23 bulunmuş olup, Terrab ve ark. (2003)'ün yaptığı çalışma ile benzerlik göstermektedir. Şahinler ve Gül (2001)'ün yaptığı çalışmadaki oran bizim bulduğumuz değerden yüksek olmakla birlikte, Finola ve ark. (2005)'nin yaptığı çalışmadaki oran bizim bulduğumuz değerden düşüktür.

Bal örneklerinin kül değerlerine göre bölgeler arasındaki farklılıkları belirlemek amacıyla varyans analizi yapılmış ve varyans analizi sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Tekirdağ ballarının kül değerlerinin bölgelere göre varyans analizi

Varyasyon Kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Bölgeler	3	0,0567	0,0189	252,000**
Hata	8	0,0006	0,000075	
Toplam	11	0,0573		

** P <0,01 düzeyinde önemli

Varyans analizi tablosuna göre Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan örneklerin birbirinden farklılıkları P<0,01 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan örnekler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Bölgelere göre bal örneklerinin kül değerlerinin Duncan testi sonuçları

Bölgeler	Ortalamalar	Sonuç
Hayrabolu	0,31	A
Malkara	0,25	B
Tekirdağ	0,16	C
Muratlı	0,14	C

Farklı harflerle belirtilen örnekler kül miktarı bakımından birbirinden farklıdır. Yani Tekirdağ ve Muratlı balları kül miktarı bakımından birbirine benzerlik gösterirken Hayrabolu ve Malkara balları farklıdır.

4.4. Rutubet Değerleri

Balın stabil kalabilmesi ve maya fermentasyonu sonucu bozulmaya direncini gösteren kalite kriteri balın su içeriğidir (Bogdanov 2002). Balın su yüzdesinin düşük olması onun olgunluğunu gösterir ve buna göre de uzun süre bozulmadan saklanabilir (Erdoğan ve ark.2004).

Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan bal örneklerinin rutubet değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Buna göre; Malkara, Hayrabolu, Tekirdağ Merkez ve Muratlı'dan alınan balların rutubet analizi sonuç aralıkları sırasıyla %15,88–19,88, %14,88–20,00, %16,00–20,13 ve %16,13–19,63 tespit edilmiş olup, ortalama değerler sırasıyla %18,21, %17,52, %18,13 ve %18,21 olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde rutubet analizi için belirlenen en yüksek değer %20,13 olup, Merkeze ait 9 numaralı bal numunesi dışındakiler Kodekse uygundur.

Şahinler ve Gül (2001) yaptıkları araştırmalarda rutubet oranını ortalama %18,1, Finola ve ark. (2005) yaptıkları araştırmalarda rutubet oranını ortalama %18,4, Terrab ve ark. (2003) yaptıkları araştırmalarda rutubet oranını ortalama %17,6, Lazaridou (2004) yaptığı araştırmalarda rutubet oranını %13–18,9 arasında, Merin ve ark.(1998) yaptıkları araştırmalarda rutubet oranını %15–18 arasında bulmuşlardır. Tekirdağ yöresi ballarında yaptığımız çalışmalarda rutubet oranı ortalama %18,0 bulunmuş olup, Şahinler ve Gül (2001)'ün, yaptığı çalışmanın sonuçları ile çok yakındır. Yapılan diğer çalışmalardaki sonuçlar bizim bulduğumuz değerden fazla farklılık göstermemektedir.

Bal örneklerinin rutubet değerlerine göre bölgeler arasındaki farklılıkları belirlemek amacıyla varyans analizi yapılmış ve varyans analizi sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Tekirdağ ballarının rutubet değerlerinin bölgelere göre varyans analizi

Varyasyon Kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Bölgeler	3	1,007178	0,335726	33,5726**
Hata	8	0,08	0,01	
Toplam	11	1,087178		

** P <0,01 düzeyinde önemli

Varyans analizi tablosuna göre Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan örneklerin birbirinden farklılıkları P<0,01 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan örnekler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Bölgelere göre bal örneklerinin rutubet değerlerinin Duncan testi sonuçları

Bölgeler	Ortalamalar	Sonuç
Malkara	18,2	A
Muratlı	18,2	A
Tekirdağ	18,13	A
Hayrabolu	17,52	B

Malkara, Muratlı ve Tekirdağ balları rutubet miktarı bakımından birbirine benzerlik gösterirken Hayrabolu balları farklı bulunmuştur. Hayrabolu ballarının rutubet miktarı bakımından diğer ilçelere göre düşük bulunması havanın nem oranının diğer bölgelere göre düşük olabilme ihtimali ile bağlantılı olabilir. Çünkü Hayrabolu ilçesi Tekirdağ ili ve örnek alınan diğer ilçelere nazaran denizden uzak bir bölgede yer almaktadır.

4.5. Sakkaroz, İvert şeker ve Fruktoz/Glikoz Değerleri

Yapılan şeker analizleri ile glikoz, fruktoz ve sakkaroz miktarları tespit edilmiş olup, sonuçlar sakkaroz, invert şeker (glikoz+ fruktoz) ve fruktoz/glikoz olarak verilmiştir.

Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan bal örneklerinin sakkaroz değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir. Buna göre; Malkara, Hayrabolu, Tekirdağ Merkez ve Muratlı'dan alınan balların sakkaroz analizi sonuç aralıkları sırasıyla %1,56–4,09, %1,42–3,69, %0,86– 3,18 ve %1,06–2,44 tespit edilmiş olup, ortalama değerler sırasıyla %2,39, %2,36, %2,01 ve %1,69 olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde sakkaroz analizi için belirlenen en yüksek değer %5 (kütlece) olup, bulunan değerlerin tamamı Kodekse uygundur.

Şahinler ve Gül (2001) yaptıkları araştırmalarda sakkaroz oranını ortalama %1,9, Lazaridou (2004) yaptığı araştırmalarda sakkaroz oranını %0,1–2,7 arasında, Merin ve ark. (1998) yaptıkları araştırmalarda sakkaroz oranını %2,72–10,12 arasında bulmuşlardır. Tekirdağ yöresi ballarında yaptığımız çalışmalarda sakkaroz oranı ortalama %2,2 bulunmuş olup, Şahinler ve Gül (2001) ile Lazaridou (2004)'nun yaptıkları çalışmalar ile benzerlik göstermektedir. Merin ve ark. (1998)'nin yaptığı çalışmanın sonuçları oldukça yüksektir. Bal örneklerinin sakkaroz değerlerine göre bölgeler arasındaki farklılıkları belirlemek amacıyla varyans analizi yapılmış ve varyans analizi sonuçları Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Tekirdağ ballarının sakkaroz değerlerinin bölgelere göre varyans analizi

Varyasyon Kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Bölgeler	3	0,981825	0,327275	3272,75**
Hata	8	0,0008	0,04	
Toplam	11	0,982625		

** P <0,05 düzeyinde önemli

Varyans analizi tablosuna göre Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan örneklerin birbirinden farklılıkları P<0,05 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan örnekler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. Bölgelere göre bal örneklerinin sakkaroz değerlerinin Duncan testi sonuçları

Bölgeler	Ortalamalar	Sonuç
Malkara	2,39	A
Hayrabolu	2,36	A
Tekirdağ	2,01	B
Muratlı	1,69	C

Farklı harflerle belirtilen örnekler birbirinden farklıdır. Yani Malkara ve Hayrabolu balları sakkaroz miktarı bakımından birbirine benzerlik gösterirken Tekirdağ ve Muratlı balları farklıdır.

Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan bal örneklerinin invert şeker değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Buna göre; Malkara, Hayrabolu, Tekirdağ Merkez ve Muratlı'dan alınan balların invert şeker değer aralıkları sırasıyla %61,86–80,57, %65,65–80,21, %70,50–81,25 ve %72,58–80,19 tespit edilmiş olup, ortalama değerler sırasıyla %73,78, %75,50, %75,26 ve %76,80 olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde invert şeker analizi için belirlenen en düşük değer kütlece %60 olup bulunan değerlerin tamamı Kodekse uygundur.

Şahinler ve Gül (2001) yaptıkları araştırmalarda invert şeker oranını ortalama %69, Finola ve ark. (2005) yaptıkları araştırmalarda invert şeker oranını ortalama %72,8, Merin ve ark. (1998) yaptıkları araştırmalarda invert şeker oranını %70,1–79,2 arasında bulmuşlardır. Tekirdağ yöresi ballarında yaptığımız çalışmalarda invert şeker oranı ortalama %74,9 bulunmuş olup, Finola ve ark. (2005) ile Merin ve ark. (1998)'nin yaptıkları çalışmaların sonuçları ile benzerdir. Şahinler ve Gül (2001)'ün yaptıkları çalışmalarda bulunan oran bizim bulduğumuz değerden biraz düşüktür.

Bal örneklerinin invert şeker değerlerine göre bölgeler arasındaki farklılıkları belirlemek amacıyla varyans analizi yapılmış ve varyans analizi sonuçları Çizelge 4.17'te verilmiştir.

Çizelge 4.17. Tekirdağ ballarının invert şeker değerinin bölgelere göre varyans analizi

Varyasyon Kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Bölgeler	3	13,7913	4,5971	14144,92*
Hata	8	0,0026	0,000325	
Toplam	11	13,7939		

* P <0,05 düzeyinde önemli

Varyans analizi tablosuna göre Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan örneklerin birbirinden farklılıkları P<0,05 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan örnekler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Bölgelere göre bal örneklerinin invert şeker değerlerinin Duncan testi sonuçları

Bölgeler	Ortalamalar	Sonuç
Muratlı	76,8	A
Hayrabolu	75,5	B
Tekirdağ	75,26	B
Malkara	73,78	C

Farklı harflerle belirtilen örnekler birbirinden farklıdır. Yani Hayrabolu ve Tekirdağ balları invert şeker miktarı bakımından birbirine benzerlik gösterirken Muratlı ve Malkara balları farklıdır.

Balın yapısı ve şekerlenmesi arasındaki ilgi ise en çok fruktoz/glikoz veya glikoz/su oranlarıyla saptanabilmektedir. Bu kriterler balın kalitesini belirlemede çok önemlidir.

Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan bal örneklerinin fruktoz/glikoz değerleri Çizelge 4.19'da verilmiştir. Buna göre; Malkara, Hayrabolu, Tekirdağ Merkez ve Muratlı'dan alınan balların fruktoz/glikoz değer aralıkları sırasıyla 1,03–1,42, 0,91–1,38, 0,95–1,35 ve 1,03–1,19 tespit edilmiş olup, ortalama değerler sırasıyla 1,15, 1,12, 1,18 ve 1,10 olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde fruktoz/glikoz oranı için belirlenen aralık 0,9–1,4 olup, Malkara ilçesine ait 7 numaralı bal numunesi dışındakiler Kodekse uygundur.

Finola ve ark. (2005) yaptıkları araştırmalarda fruktoz/glikoz oranını ortalama 1,29, Merin ve ark. (1998) yaptıkları araştırmalarda fruktoz/glikoz oranını ortalama 0,9–1 arasında bulmuşlardır. Tekirdağ yöresi ballarında yaptığımız çalışmalarda fruktoz/glikoz oranı ortalama 1,14 bulunmuştur. Finola ve ark. (2005)'nin yaptığı çalışmaların sonuçları bizim bulduğumuz değerden yüksek olup, Merin ve ark. (1998)'nin yaptığı çalışmaların sonuçları bizim bulduğumuz değerden düşüktür.

Bal örneklerinin fruktoz/glikoz oranlarına göre bölgeler arasındaki farklılıkları belirlemek amacıyla varyans analizi yapılmış ve varyans analizi sonuçları Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Tekirdağ ballarının fruktoz/glikoz değerinin bölgelere göre varyans analizi

Varyasyon Kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Bölgeler	3	0,01035	0,00345	34,50**
Hata	8	0,0008	0,0001	
Toplam	11	0,01115		

** P <0,01 düzeyinde önemli

Varyans analizi tablosuna göre Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan örneklerin fruktoz/glikoz oranına göre birbirinden farklılıkları P<0,01 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan örnekler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Bölgelere göre bal örneklerinin fruktoz/glikoz oranlarının Duncan testi sonuçları

Bölgeler	Ortalamalar	Sonuç
Tekirdağ	1,18	A
Malkara	1,15	B
Hayrabolu	1,12	C
Muratlı	1,10	C

Farklı harflerle belirtilen örnekler birbirinden farklıdır. Yani Hayrabolu ve Muratlı balları fruktoz/glikoz miktarı bakımından birbirine benzerlik gösterirken Tekirdağ ve Malkara balları farklıdır.

4.6. Diastaz Aktiviteleri

1 diastaz sayısı; 1 g balda 37°C sıcaklıkta 1 saat sonunda %1'lik nişastanın 1 mL'sini hidroliz edebilecek sayıdır.

Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan bal örneklerinin diastaz değerleri Çizelge 4.22'de verilmiştir. Buna göre; Malkara, Hayrabolu, Tekirdağ Merkez ve Muratlı'dan alınan balların diastaz analizi sonuç aralıkları sırasıyla 16,62–32,34, 10,59–23,32, 10,66–23,18 ve 11,15–21,12 tespit edilmiş olup, ortalama değerler sırasıyla 23,98, 18,61, 15,02 ve 17,61 olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde 1–50 arasında tespit edilebilen diastaz sayısı için belirlenen en düşük değer 8 (Gothe birimi) olup, bulunan değerlerin tamamı Kodekse uygundur.

Şahinler ve Gül (2001) yaptıkları araştırmalarda diastaz sayısını ortalama 17,9, Serrano ve ark. (2007) yaptıkları araştırmalarda diastaz sayısını ortalama 20,48, Terrab ve ark. (2003) yaptıkları araştırmalarda diastaz sayısını ortalama 55,5, Merin ve ark. (1998) yaptıkları araştırmalarda diastaz sayısını 5–15 arasında bulmuşlardır. Tekirdağ yöresi ballarında yaptığımız çalışmalarda diastaz sayısı ortalama 20,06 bulunmuş olup, Serrano ve ark. (2007)'nin yaptığı çalışmanın sonuçları ile benzerdir. Terrab ve ark. (2003)'nin yaptıkları çalışmaların sonucu bizim bulduğumuz değerden oldukça yüksek olmakla birlikte Şahinler ve Gül (2001) ile Merin ve ark. (1998)'nin yaptığı çalışmaların sonuçları düşüktür.

Bal örneklerinin diastaz aktivitelerine göre bölgeler arasındaki farklılıkları belirlemek amacıyla varyans analizi yapılmış ve varyans analizi sonuçları Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Tekirdağ ballarının diastaz aktivitelerin bölgelere göre varyans analizi

Varyasyon Kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Örnekler	3	128,1738	42,7246	106811,5**
Hata	8	0,0032	0,00004	
Toplam	11	128,177		

** P <0,05 düzeyinde önemli

Varyans analizi tablosuna göre Tekirdağ il ve ilçelerinden alınan örneklerin Diastaz değeri bakımından birbirinden farklılıkları P<0,05 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan örnekler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.24. Bölgelere göre bal örneklerinin diastaz aktivitelerinin Duncan testi sonuçları

Bölgeler	Ortalamalar	Sonuç
Malkara	23,98	A
Hayrabolu	18,61	B
Muratlı	17,61	B
Tekirdağ	15,02	C

Farklı harflerle belirtilen örnekler birbirinden farklıdır. Yani Hayrabolu ve Muratlı balları diastaz miktarı bakımından birbirine benzerlik gösterirken Malkara ve Tekirdağ balları farklıdır.

5.SONUÇ

Tekirdağ yöresinde üretilen balların ortalama kimyasal analiz sonuçlarının TSE, Kodeks ve EU standartlarına uygun olduğu tespit edilmiştir. Fakat Malkara ilçesi 7 numaralı bal numunesinde fruktoz/glikoz oranının ve merkezde 9 numaralı bal numunesinde rutubet değerinin standartlardan yüksek olduğu görülmektedir.

Balda diastaz aktivitesinin düşük olması istenmediği gibi yüksek olması da asit oluşumuna dolayısıyla fermentasyona neden olduğu için istenmemektedir. Diastaz aktivitesi ve asitlik analizi sonuçları kriterlere uygunluğu bakımından Tekirdağ yöresi ballarının yüksek kalitede olduğunu göstermektedir.

Hasat işlemlerinin ve arıcılık tekniklerinin istenilen düzeyde yapılıp yapılmadığının en iyi göstergelerinden biri kül oranı olup ballarımızın modern işlemlerle elde edildiği anlaşılmaktadır.

Balın su içeriği çeşitli faktörlere bağlı olup, fermentasyonu engellenmelidir. Bal numunelerinin rutubet oranlarının uygun seviyede olması balların fermentasyona uğramadığını ve yeteri kadar olgunlaştırıldığını göstermektedir. Bala uygulanan ısı işlemlerin ve depolama süresinin HMF oranında artışa yol açtığı bilinmekte olup ballarımızda bu oranın düşük olması yapılan işlemlerin uygunluğunu belirtmektedir.

Fruktoz ve glikoz miktarları nektar kaynağına bağlı olup, toplamalarının en düşük %60 ve bu iki şekerin birbirine oranlarının 0,9–1,4 arasında olması gerektiği bilinmektedir. Düşük fruktoz/glikoz oranı balın şekerlendiğini göstermekte olup, analiz sonuçlarında bu oranın standartlarda belirtildiği gibi çıkması şekerlenmenin meydana gelmediğini göstermektedir.

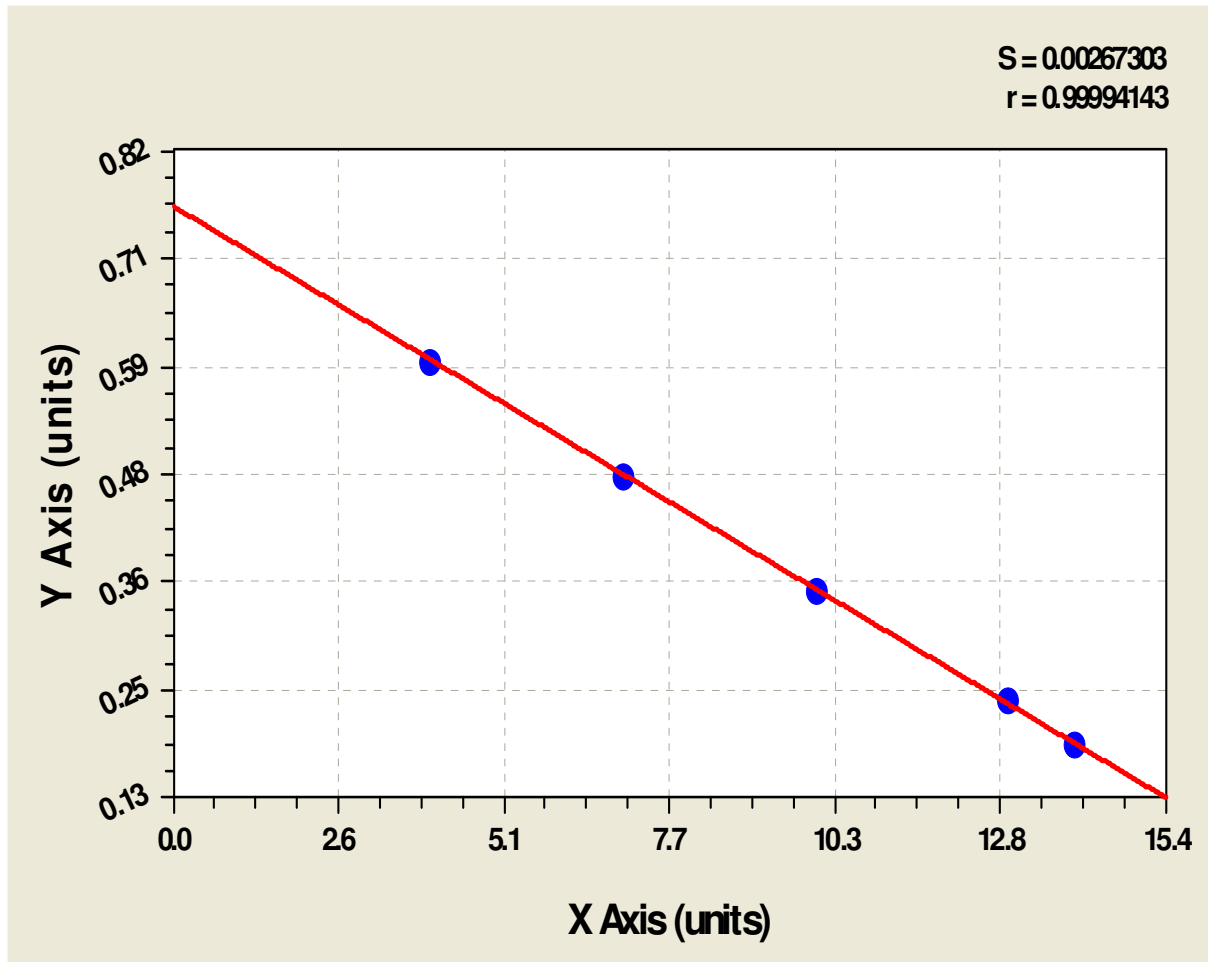
Ülkemiz geniş coğrafyası, zengin florası ve farklı ekolojik özelliklerinin yanı sıra zengin arı kolonisi varlığı ile büyük bir arıcılık potansiyeline sahiptir. Yaptığımız çalışmanın sonuçlarından yola çıkarak Tekirdağ yöresi ballarının ithalat ve ihracat kapsamında ülkemizi en iyi şekilde temsil edeceği aşikardır. Fakat balların direk üreticiden alınmayıp, satışı sunulmuş şekliyle analizlerinin yapılması daha anlamlı sonuçlar çıkaracaktır.

EKLER

EK-1. Diastaz Analizi Örneği

X	Y
0	0,765
4	0,597
7	0,473
10	0,352
12,96	0,235
14	0,189

300/12,96	23,15
-----------	-------

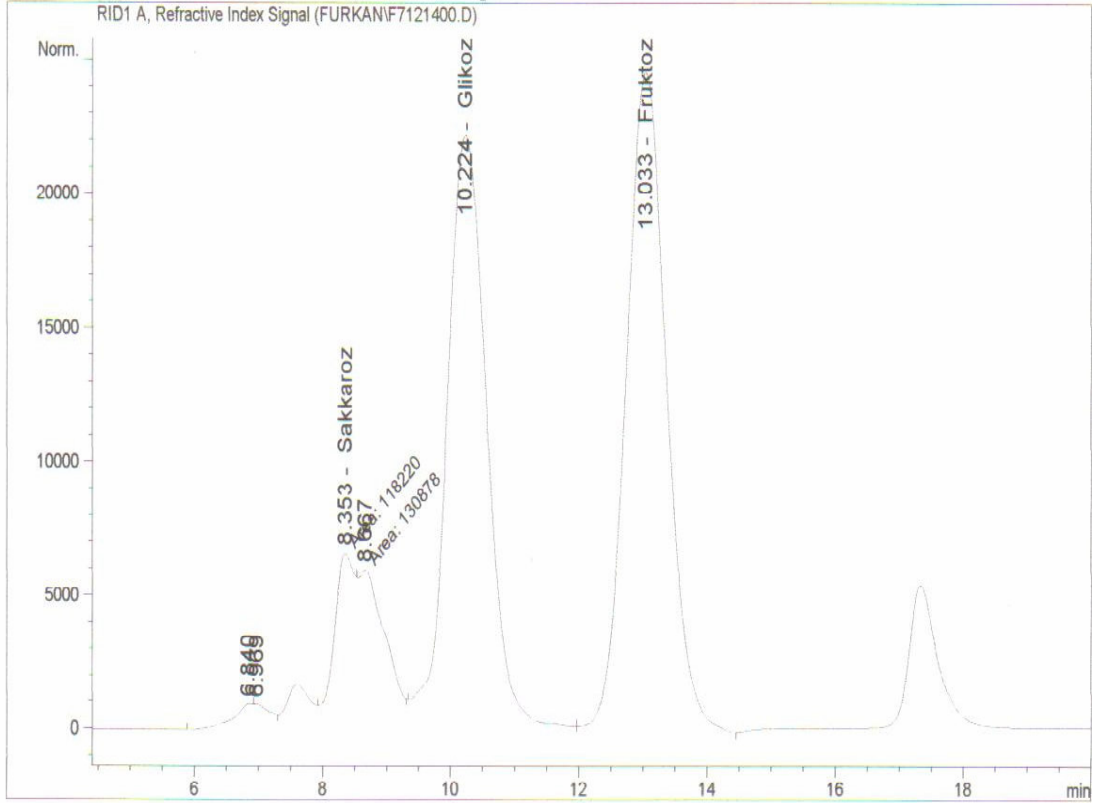


EK-2.1. HPLC ile Şeker Analizi Örneği

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\FURKAN\F7121400.D

Sample Name: Bal-19a

```
=====
Injection Date : 14.12.2007 08:37:01      Seq. Line : 1
Sample Name    : Bal-19a                  Location  : Vial 71
Acq. Operator  : furkan                   Inj       : 1
Acq. Instrument: Instrument 1             Inj Volume: 20 µl
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\BALSGF.M
Last changed  : 13.12.2007 16:27:09 by furkan
=====
```



External Standard Report

```
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 10.12.2007 14:46:53
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 100.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: RID1 A, Refractive Index Signal

RetTime [min]	Type	Area [nRIU*s]	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
8.353	MF	1.18220e5	3.43005e-7	4.05501		Sakkaroz
10.224	BB	8.64963e5	3.37338e-7	29.17852		Glikoz
13.033	BP	1.07250e6	3.38251e-7	36.27736		Fruktoz

Totals : 69.51089

Results obtained with enhanced integrator!

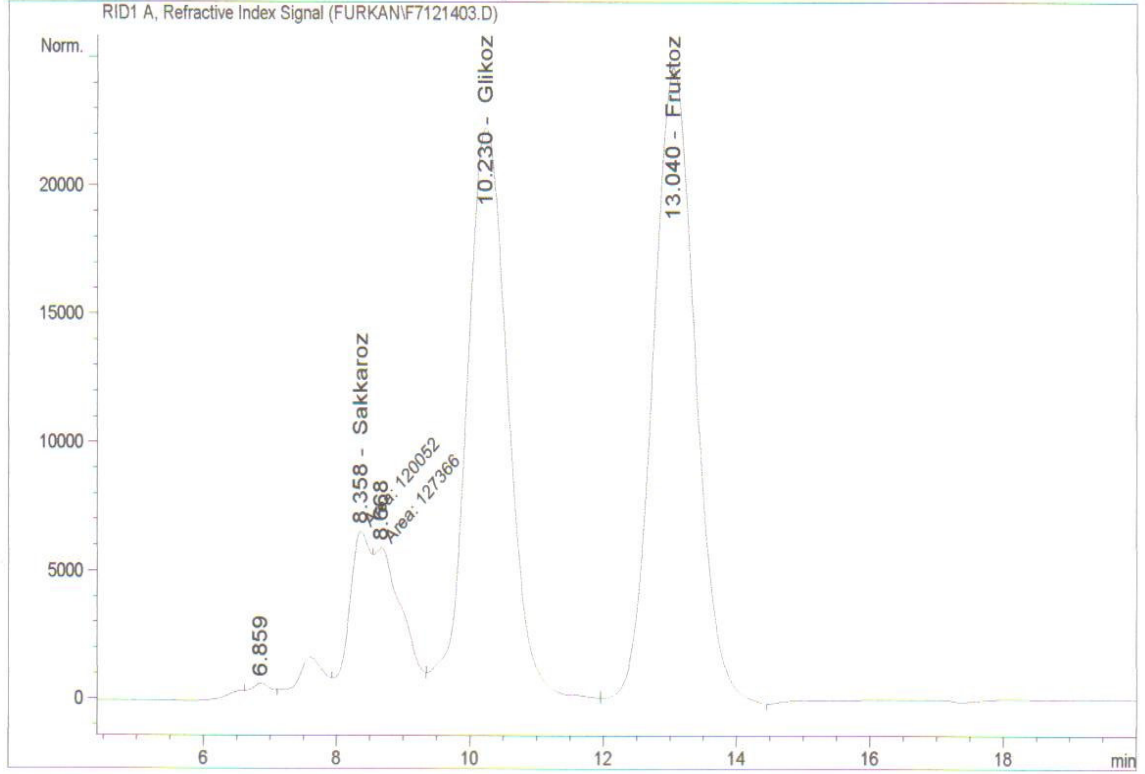
*** End of Report ***

EK-2.2. HPLC ile Şeker Analizi Örneği

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\FURKAN\F7121403.D

Sample Name: Bal-19b

```
=====  
Injection Date : 14.12.2007 09:41:42      Seq. Line : 2  
Sample Name    : Bal-19b                  Location  : Vial 72  
Acq. Operator  : furkan                   Inj      : 2  
Acq. Instrument: Instrument 1             Inj Volume: 20 µl  
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\BALSGF.M  
Last changed   : 13.12.2007 16:27:09 by furkan  
=====
```



External Standard Report

```
=====  
Sorted By          : Signal  
Calib. Data Modified : 10.12.2007 14:46:53  
Multiplier         : 1.0000  
Dilution           : 100.0000  
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs  
=====
```

Signal 1: RID1 A, Refractive Index Signal

RetTime [min]	Type	Area [nRIU*s]	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
8.358	MF	1.20052e5	3.42817e-7	4.11560		Sakkaroz
10.230	BB	8.71389e5	3.37306e-7	29.39251		Glikoz
13.040	BP	1.07933e6	3.38247e-7	36.50787		Fruktoz

Totals : 70.01597

Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

6. KAYNAKLAR

- Anonim (2002). Bal Standardı. Türk Standartları Enstitüsü, TS 3036. ANKARA.
- Anonim (2005). Bal Tebliği. Türk Gıda Kodeksi. 17.12.2005/2602, Resmi Gazete.
- AOAC (1980). Official Methods of Analysis. 12th. ed., Association of Official Analytical Chemistry (31.138–31.142). Washington DC.
- Babacan S, Pivarnik LF, Rand AG (2002). Honey Amylase Activity and Food Starch Degradation. *J. Food Sci.*, 67: 1625–1630.
- Babacan S, Rand AG (2005). Purification of Amylase From Honey. *J. Food Sci.*, 70: 413-418.
- Babacan S, Rand AG (2007). Characterization of Honey Amylase. *J. Food Sci.*, 72: 50-55
- Bogdanov S (2002). Harmonised Methods of The International Honey Commission, 1–62.
- Chepulis LM (2007). The Effect of Honey Compared to Sucrose, Mixed Sugars, and a Sugar-Free Diet on Weight Gain in Young Rats. *J. Food Sci.*, 72: 3.
- Codex Alimentarius Commission (1969). Recommended European Regional Standard for Honey. CAC/RS- 12.
- Codex Alimentarius Commission (2001). Alinorm 41/0: Revised Standard for Honey, Alinorm 1, 19–26.
- Doğaroğlu M (2004). Modern Arıcılık Teknikleri 2. Baskı. Doğa Arıcılık Tic. Ltd. Şti. TEKİRDAĞ.
- Downey G, Hussey K, Kelly JD, Walshe TF, Martin PG (2005). Preliminary Contribution ToThe Characterisation of Artisanal Honey Produced On The Island of Ireland ByPalynological and Physico-Chemical Data. *Food Chemistry*, 91: 347–354.
- Erdoğan Y, Dodoloğlu A, Zengin H (2004). Farklı Çevre Koşullarının Bal Kalitesi Üzerine Etkileri. 4. Ulusal Zootekni Bilim Kongresi, 223–227, KONYA
- Erdoğdu A,T.2008. Türk Gıda Kodeksine Göre Bal.
<http://www.gidasanayii.com/modulles.php?name = News&file = astrcle& sid= 7490>
- European Commission (2002). Council Directive 2001/110/CE. Concerning Honey, Official J. Europ. Comm., L10/47-52.
- Ezz El-Arab AM, Girgis SM, Hegazy EM, Abd El-Khalek AB (2006). Effect of Dietary Honey on Intestinal Microflora and Toxicity of Mycotoxins in Mice. Available from: <http://www.biomedcentral.com/1472–6882/ 6/6>.
- Finola MS, Lasagno MC, Marioli JM (2007). Microbiological and Chemical Characterization of Honeys From Central Argentina. *Food Chem.*, 100: 1649–1653.

- Gheldof N, Wang X-H, Engeseth NJ (2003). Buckwheat Honey Increases Serum Antioxidant Capacity in Humans. *J. Agric. Food Chem.*, 51: 1500–1505.
- Gökmen V (2007). Analysis of HMF By HPLC. Cost Action 927 Training School. Building Skills on the Analysis of Thermal Process Contaminants in Foods, ANKARA.
- Hışıl Y (1984). Baldaki Şekerlerin Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisiyle Ayırımı. *E.Ü.Mühendislik Fakültesi Dergisi B*,2,1: 1–16. İZMİR
- Hışıl Y, Börekçioğlu N (1986). Balın Bileşimi ve Bala Yapılan Hileler. *Gıda*, 11(2): 79–82.
- Hoyt M (1965). *The World of Bees*. Coward Menann Inc. Sayfa 181. NEW YORK.
- Huidobro JF, Santana FJ, Sañchez MP, Sancho MT, Muniategui S, Simal-Lozano J (1995). Diastase, Invertase and Alpha-Glucosidase Activities in Fresh Honey From North-West Spain. *J. Apicultural Res.*, 34: 39–44.
- Keskin H (1975). *Gıda Kimyası*. İ.Ü. Kimya Fak., Yayın No, 21. İSTANBUL.
- Ladas SD, Haritos DN, Raptis SA (1995). Honey May Have a Laxative Effect on Normal Subjects Because of Incomplete Fructose Absorption. *Am. J. Clin. Nutr.*, 62: 1212–1215.
- Lazaridou A, Biliaderis CG, Bacandritsos N, Sabatini AG (2004). Composition, Thermal and Rheological Behaviour of Selected Greek Honeys. *J. Food Engin.*, 64: 9–21.
- Merin U, Berstein S, Rosenthal I (1998). A Parameter for Quality of Honey. *Food Chem.*, 63: 241–242.
- Molan PC (1996). *Authenticity of Honey*. Blackie Academic and Professional, 259–303, LONDON.
- Samanta A, Burden AC, Jones GR (1985). Plasma Glucose Responses to Glucose, Sucrose and Honey in Patients with Diabetes Mellitus: An Analysis of Glycaemic and Peak Incremental Indices. *Diabetic Med*, 2: 371–373.
- Sanz ML, Polemis N, Morales V, Corzo N, Drakoularakou A, Gibson GR, Rastall RA (2005). In vitro Investigation into the Potential Prebiotic Activity of Honey Oligosaccharides. *J. Agric. Food Chem.*, 53: 2914–2921.
- Schade JW, Marsh GL, Eckert JE (1958). Diastase Activity and Hydroxymethylfurfural in Honey and Their Usefulness in Detecting Heat Alteration. *Food Res.*, 23: 446–463.
- Schrammd D, Karim M, Schrader HR, Holt RR, Cardetti M, Keen CL (2003). Honey with High Levels of Antioxidants Can Provide Protection in Healthy Human Subjects. *J. Agric. Res.*, 51: 1732–1735.
- Serrano S, Espejo R, Villarejo M, Jodral ML (2007). Diastase and Invertase Activities in Andalusian Honeys. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 42: 76–79.

- Soysal İ (1992). Biometrinin Prenipleri, Trakya Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları Yayın No: 95, TEKİRDAĞ.
- Şahinler N, Gül A (2004). Yayla ve Ayçiçeği Ballarının Biyokimyasal Analizi. 4. Ulusal Zootekni Bilim Kongresi, 217–218, KONYA.
- Taormina PJ, Niemira BA, Beuchat LR (2001). Inhibitory Activity of Honey Against Foodborne Pathogens as Influenced By The Presence of Hydrogen Peroxide and Level of Antioxidant Power. *Int. J. Food Microbiol.*, 69: 217–225.
- Terrab A, Díez MJ, Heredia FJ (2003). Palynological, Physico-Chemical and Colour Characterization of Moroccan Honeys: III. Other Unifloral Honey Types. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 38: 395–402.
- Tonks A.J, Cooper R.A, Jones KP, Blair S, Parton J, Tonks A (2003). Honey Stimulates Inflammatory Cytokine Production From Monocytes. *Cytokine*, 21: 242–247.
- Tosi E, Martinet R, Ortega M, Lucero H, Ré E (2008). Honey Diastase Activity Modified By Heating. *Food Chem.*, 106: 883–887.
- Turhan I, Tetik N, Karhan M, Gürel F, Tavukçuoğlu HR (2007). Quality of Honeys Influenced By Thermal Treatment. *Swiss Society of Food Sci. Technol.*, ANTALYA.
- Wang XH, Gheldof N, Engeseth NJ (2004). Effect of Processing and Storage on Antioxidant Capacity of Honey. *J. Food Sci.*, 69:96–101.

ÖZGEÇMİŞ

26.11.1983 tarihinde Tokat ilinde dünyaya geldi. İlkokul öğrenimine Kastamonu ili Taşköprü ilçesinde başlamış olup, ilkokul öğrenimini Tekirdağ ilinde bitirdi. Orta ve lise eğitimini Tekirdağ Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2001–2006 tarihleri arasında Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini almış olup, 2006 yılı bahar yarıyılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başladı.

2006 yılının Mart ayından itibaren İstanbul İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde çalışmakta olup, Kimyasal Analiz Laboratuvarı'nda görevini sürdürmektedir. 2007 yılında evlenmiş olup, İstanbul Bahçelievler'de ikamet etmektedir.

M. Furkan YARDİBİ
Ocak 2008