

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİÇEK VE ÇAM BALLARININ ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE DEPOLAMA SICAKLIĞI VE AMBALAJIN ETKİSİ**

Gizem MERGEN DUYMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ

Ocak, 2020

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİÇEK VE ÇAM BALLARININ ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE DEPOLAMA SICAKLIĞI VE AMBALAJIN ETKİSİ**

Gizem MERGEN DUYMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 27.01.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman


Jüri Üyeleri


Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Tuncay GÜMÜŞ, Üye
Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Doç.Dr. Salih KARASU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi







Danışmanım Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Çiçek ve Çam Ballarının Çeşitli Özellikleri Üzerinde Depolama Sıcaklığı ve Ambalajın Etkisi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Gizem MERGEN DUYMAZ

İmza





Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen, her konuda destek olan danışman hocam Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ'a,

İstatistik analizlerde yardımını aldığım Araştırma Görevlisi Fatih BOZKURT'a,

Bal numunesi ve analiz materyalleri temininde yardımını esirgemeyen Altıparmak Gıda San. ve Tic. A.Ş.'ye,

Çalışmamda bana her zaman destek veren arkadaşım Gamze DÜZ'e,

Yüksek lisans derslerimde daha doğmadan bana eşlik eden biricik kızım Güneş DUYMAZ'a,

Her zaman destekçim olan eşim Sertaç DUYMAZ'a

Yaşamım boyunca her zaman beni destekleyen, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan aileme, biricik annem Nadire MERGEN, babam Muharrem MERGEN ve kardeşim Alper MERGEN'e en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Gizem MERGEN DUYMAZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	13
1 Giriş	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
2 Balın Kimyasal Özellikleri	4
2.1 Su	5
2.2 Karbonhidrat	6
2.3 Protein	7
2.4 Enzim	7
2.5 Vitamin ve Mineral	9
2.6 Organik Asit	11
2.7 Fenolik Bileşikler	11
2.8 Balda HMF Oluşumu	12
3 Yasal Mevzuat	15
4 Materyal ve Metod	18
4.1 Materyal	18
4.2 Metod	19
4.2.1 Nem Tayini	19
4.2.2 HMF Tayini	19
4.2.3 Diastaz Tayini	20
4.2.4 Şeker Tayini	21
4.2.5 İstatiksel Analiz	22
5 Bulgular ve Tartışma	23

6 Sonuçlar ve Öneriler	46
Kaynakça	48
Tezden Üretilmiş Yayınlar	52



SİMGE LİSTESİ

°C Celcius (Santigrad derece)



KISALTMA LİSTESİ

AOAC	Resmi Analitik Kimyagerler Derneği (Association of Official Analytical Chemists)
cm	Santimetre
DIN	Alman Standartlar Enstitüsü (Deutsches Institut für Normung)
Dk	Dakika
HMF	Hidroksimetilfurfural
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (High Pressure Liquid Chromotography)
kg	Kilogram
M	Molar
mg	Miligram
meq	Miliekivalent
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mS	Milisaniye
N	Normal
nm	Nanometre
ppb	Milyarda Bir (Parts per Billion)
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı (Revolutions per Minute)
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
UV	Ultraviole
µL	Mikrolitre

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Balda bulunan bileşikler, balın stabilitesini etkileyen prosesler, yıkım ürünleri ve ikincil reaksiyonlar.....	5
Şekil 2.2	Balda bulunan fenolik bileşikler.....	11
Şekil 2.3	HMF oluşumu.....	12
Şekil 4.1	Çalışmaya ait iş akış şeması	18
Şekil 4.2	Ballara ait HMF kromatogram örnekleri.....	20
Şekil 4.3	Ballara ait şeker profili kromatogram örnekleri.....	22
Şekil 5.1	Cam kavanoz ve geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda farklı sıcaklıklarda saklanan çiçek ve çam ballarının nem değişim grafiği.....	26
Şekil 5.2	Cam kavanoz ve geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda farklı sıcaklıklarda saklanan çiçek ve çam ballarının HMF değişim grafiği.....	29
Şekil 5.3	Fruktoz/Glikoz oranı ile HMF miktarı arasındaki korelasyon grafiği.....	31
Şekil 5.4	Cam kavanoz ve geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda farklı sıcaklıklarda saklanan çiçek ve çam ballarının diastaz değişim grafiği.....	34
Şekil 5.5	Monosakkarit şeker profili % değişim grafiği.....	44
Şekil 5.6	Disakkarit şeker profili % değişim grafiği.....	44
Şekil 5.7	Trisakkarit şeker profili % değişim grafiği.....	44

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Çiçek ve salgı ballarının kimyasal yapısı.....	4
Tablo 2.2	Diastazın farklı sıcaklıklardaki yarılanma süreleri.....	8
Tablo 2.3	Balda bulunan vitamin ve mineral madde içerikleri ile tavsiye edilen günlük alım miktarları.....	10
Tablo 2.4	Farklı bal örneklerinde depolama süresi ve coğrafik kaynaklara bağlı olarak değişen HMF konsantrasyonları.....	13
Tablo 3.1	Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde belirtilen kalite kriterleri.....	15
Tablo 5.1	Bal numunelerinin başlangıç (0. gün) nem, HMF ve diastaz değerleri.....	23
Tablo 5.2	Bal numunelerinin başlangıç (0. Gün) şeker kompozisyonları.....	23
Tablo 5.3	Cam kavanozda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen yüzde nem değerleri.....	24
Tablo 5.4	Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen yüzde nem değerleri.....	25
Tablo 5.5	Cam kavanozda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen HMF değerleri.....	27
Tablo 5.6	Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen HMF değerleri.....	28
Tablo 5.7	Balların fruktoz/glikoz oranı ile HMF miktarları arasındaki korelasyon.....	31
Tablo 5.8	Cam ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen diastaz değerleri.....	32
Tablo 5.9	Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen diastaz değerleri.....	33
Tablo 5.10	Cam ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen yüzde şeker değerleri.....	36
Tablo 5.11	Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda farklı sıcaklıklarda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin 6 ay aralıkla değişen yüzde şeker değerleri.....	40

Çiçek ve Çam Ballarının Çeşitli Özellikleri Üzerine Depolama Sıcaklığı ve Ambalajın Etkisi

Gizem MERGEN DUYMAZ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ

Bu çalışmada; farklı sıcaklık ve ambalajlarda depolanan çiçek ve çam ballarının, depolama sırasında nem, hidroksimetilfurfural (HMF), diastaz sayısı ile şeker profilindeki değişimi araştırılarak, bal için en uygun depolama sıcaklığı ve ambalaj çeşidinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Araştırma için, çiçek ve çam balı örnekleri, cam kavanoz ve geçirimsiz tek kullanımlık ambalajlar olmak üzere iki farklı ambalajda, 4°C, 25°C ve 35°C’de olmak üzere üç farklı sıcaklıkta 24 ay süreyle depolanmış ve her 6 ayda bir analizler gerçekleştirilmiştir.

Depolama süresi sonunda genellikle balların nem değerlerinde değişim istatistiksel olarak önemsiz ($p>0.05$) bulurken, en fazla 35°C’de %1-2 arasında nem değerinde değişim belirlenmiştir. Yine her iki bal çeşidinin HMF değerleri, en fazla 35°C’de yükselmiş, kavanozda bulunan çiçek balında HMF değeri 11,3-1086,8 mg/kg arasında önemli düzeyde ($p<0.05$) artarken, kavanoz çam balında ise 6,1-329,9 mg/kg arasında önemli ($p<0.05$) düzeyde artmıştır. Yine 35°C’de geçirimsiz tek kullanımlık ambalajdaki çiçek balının HMF değerinin, 12,4-318,8 mg/kg arasında önemli ($p<0.05$) düzeyde değiştiği görülürken, çam balında 3,9-93,7 mg/kg arasında önemli ($p<0.05$) düzeyde arttığı saptanmıştır. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Tebliğ No: 2012/58)’nde belirtilen en fazla 40 mg/kg düzeyine 25 °C’deki kavanoz çiçek balının 12-18 ay arasında ulaştığı

görülürken, geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda 24. ayın sonunda halen bu düzeye ulaşılmadığı görülmüştür. 25 °C’de bulunan her iki ambalaj çeşidindeki çam balı numunelerinde ise limit aşımı saptanmamıştır.

Benzer durum diastaz sayısında da izlenmiştir. Cam kavanozda 35°C’de depolanan çiçek balının diastaz sayısı 14,3-7,1 arasında bir düşme gösterirken, çam balında ise 13,5-10,4’e düşmüştür. Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajdaki çiçek balında ise bu değer 12,5-7,5’e arasında bir düşüş tespit edilmiştir. Her iki bal ve ambalaj çeşidinde de örneklerin şeker profiline bakıldığında, en büyük değişimin; maltoz, izomaltoz ve turanozda değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Bu şekerlerdeki yükseliş en fazla 35°C’deki örneklerde görülmüştür.

Tüm bulgular değerlendirildiğinde muhafaza sıcaklığı ve ambalaj türünün depolama boyunca balın stabilitesini etkileyen önemli faktörler olduğu tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda saklanan numuneler HMF, diastaz sayısı ve kısmen şeker profili açısından daha stabil kalmışken, çam balının HMF ve diastaz sayısındaki değişim çiçek balına göre daha az oranda ve daha yavaş meydana gelmiştir. Geçirimsiz tek kullanımlık ambalaj, ürünleri ısı ve ışıktan koruyarak HMF ve diastaz değişimlerini minimize etmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bal, depolama, ambalaj, değişim

Effects of Different Storage Temperature and Packaging Types on Various Properties of Flower and Pine Honey

Gizem MERGEN DUYMAZ

Department of Food Engineering

Master Thesis

Advisor: Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ

The objective of this study is to determine the most suitable storage temperature and packaging type for honey by investigating the changes in moisture content, hydroxymethylfurfural (HMF) amount, diastase activity and sugar content of flower and pine honeys stored at different temperatures and packaging types.

For this study, flower and pine honey samples in glass jars and impermeable disposable package were obtained from Turkey. They were analyzed for moisture content by refractometry, HMF amount by HPLC-DAD, diastase activity by colorimetric method and sugar content by HPLC-RID prior to storage. Samples were stored at 4 ± 2 °C, 25 ± 2 °C and 35 ± 2 °C and analyzed at the end of each of the six-month periods for 24 months.

According to the results, the moisture content of honey samples did not change dramatically. The highest changes were seen at 35°C and at this temperature the moisture content variations ranged from 1 to 2%. In terms of HMF, the maximum changes are detected at 35°C. The highest increase is found in flower honey in glass jars at 35 °C (11.3 mg/kg to 1086.8 mg/kg). This increase is lower in pine honey in glass jars (6.1 mg/kg to 329.9 mg/kg) and flower honey in impermeable disposable package (12.4 mg/kg

to 318.8 mg/kg) stored at 35 °C. In the view of diastase number, the maximum changes are detected at 35 °C like HMF. The highest decrease is observed in flower honey in glass jars stored at 35 °C (14.3 to 7.1). This decrease is lower in pine honey in glass jars (13.5 to 10.4) and in flower honey in impermeable disposable package (12.5 to 7.5) stored at 35 °C. In terms of sugar profile, the most dramatic changes are seen in maltose, isomaltose and turanose contents for both type of honey and packaging. The increase rates of those sugars are higher at 35 °C than other conditions.

It is obvious that storage condition and packaging type are important factors for honey stability. Honey samples are more stable at low temperatures in terms of HMF, diastase, moisture content and partially sugar profile. HMF and diastase changes are lower in pine honey compared to flower honey. On the other hand, it has been found that the impermeable disposable package minimizes HMF and diastase changes by protecting the honey from heat and light.

Keywords: Honey, storage, packaging, changes

1.1 Literatür Özeti

Bal eski çağlardan beri insanlar tarafından kullanılan ilk arı ürünüdür. Bal tarihi, insanlık tarihi ile birlikte gelişerek hemen her kültürde gıda, dini bir simge ve tedavi edici özelliği ile yer almıştır. Günümüzden yaklaşık 20 milyon yıl önce, arıların bal yaptığı ve depoladığı bilinmekte olup ancak insanların yalnızca 10 bin yıl önce balı, gıda olarak kullanmaya başladıkları bildirilmektedir [1].

Doğal bir gıda maddesi olan balın tüketimi son yıllarda artmaktadır. Önemli derecede antioksidan aktiviteye sahip olup birçok gıda ve içecekte katkı maddesi olarak kullanılabilir [2].

Bal, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde "Bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirilerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürün" şeklinde tanımlanmaktadır [3]. Bal elde edildiği botanik orijine göre çiçek ve çam balı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çiçek balı, arıların bitkilerin nektarlarından elde ettiği baldır. Çam balı ise, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarından elde ettiği baldır [4].

Bal temel olarak şekerlerden oluşup bunun dışında enzim, aminoasit, organik asit, vitamin, mineral ve aromatik bileşenler içermektedir [5,6]. Flavonoid ve fenolik asitlerce de zengin olan bal bu sayede önemli biyolojik etkilere sahiptir [6]. Balın kimyasal bileşimi, rengi ve aroması iklim, coğrafi ve botanik kaynağa göre değişiklik göstermekte; hava koşullarından, proses parametrelerinden, ambalaj ve depolama süresinden etkilenmektedir [6,7].

Balın kalite özellikleri genel olarak duyuşal, fizikokimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerine bağlıdır [5]. Balın kalite parametreleri çeşitli ülkelerde yasal regülasyonlarla belirlenmiştir. Kodeks Alimentarius Standardı'nda balın kalite parametreleri nem miktarı,

asitlik, HMF miktarı, diastaz aktivitesi, şeker içeriği ve suda çözünemeyen katı madde miktarı olarak belirtilmektedir [8]. Bunların arasından HMF, diastaz aktivitesi ve şeker içeriği balın en önemli kalite kontrol parametrelerindedir [2].

Bal uygun bir ortamda muhafaza edilmediği durumlarda kolayca bozulabilen bir gıdadır. Depolama sırasında oksidasyon ve fermentasyon gibi kimyasal reaksiyonlar nedeniyle kimyasal yapısında değişimler meydana gelebilmektedir [9]. Bu nedenle muhafaza koşulları balın kalitesini doğrudan etkilemektedir.

Balda bulunan şeker, protein gibi bileşenler ısıya duyarlıdır. Bunun yanı sıra ısı, balda HMF oluşumuna neden olmaktadır. HMF asidik ortamda karbonhidratların karamelizasyonu ve Maillard reaksiyonu ürünlerinin degradasyonu ile oluşmaktadır [10]. Taze ballarda düşük miktarlarda bulunurken yüksek ve uzun süreli sıcaklık uygulaması ile birlikte yükselmekte ve raf ömrünü kısaltmaktadır [1]. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre balda bulunabilecek maksimum HMF miktarı 40 mg/kg'dır [3].

Balda sıcaklıktan etkilenen diğer bir tazelik parametresi ise diastaz değeridir. Diastaz nişastayı hidrolize eden ve balda doğal olarak bulunan bir enzimdir. Diastaz miktarı balın elde edildiği botanik ve coğrafi orijine bağlıdır. Isıya duyarlı olduğu için balın fazla ısıya maruz kalıp kalmadığı hakkında bilgi vermektedir. Balın depolaması süresince veya ısıya maruz bırakılması sonucunda diastaz değeri düşmektedir [6]. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre baldaki minimum diastaz sayısı 8'dir [3].

Balın kalite parametrelerinden bir diğeri de karbonhidrat içeriğidir. Balda bulunan şekerler kuru madde içeriğinin %95'ini kapsamakta olup bunların büyük bir kısmı monosakkaritlerdir. Balda temel olarak glukoz ve fruktoz bulunmaktadır. Fruktoz ve glukoz toplamı 100 g çiçek balında en az 60 g, çam balında ise 45 g olmalıdır. Fruktoz/glukoz oranı ise çiçek balında 0.9-1.4, çam balında 1.0-1.4 şeklinde belirtilmiştir [3]. Depolama sırasında balın karbonhidrat içeriğinde değişimler görülmektedir. Enzim aktivitesi nedeniyle monosakkarit miktarı azalırken, oligosakkarit miktarında artış görülebilmektedir [11]. Yapılan çalışmalarda balın 23-29 °C'de iki yıl depolanması sonucunda baldaki monosakkaritlerin %9'unun oligosakkaritlere dönüştüğü tespit edilmiştir. Aynı zamanda glukozun fruktozdan daha hızlı bir şekilde düştüğü görülmüştür. Başka bir çalışmada ise buzdolabında 24 hafta muhafaza edilen baldaki sakaroz miktarı %14 oranında düşerken, 20 °C'de bu oran %79 olarak tespit edilmiştir.

Trehaloz ve isomaltoz gibi diğer Şekerler ise önemli bir değişiklik göstermemiştir. Buzdolabında muhafaza edilen baldaki fruktoz oranı %4, glukoz oranı ise %1,1 artarken, 20 °C’de fruktoz %7, glukoz ise %8,8 artmıştır [12].

Baldaki diğer bir kalite parametresi nem miktarıdır. Bal higroskopik yapıda olduğundan uygun olmayan depolama koşullarında baldaki nem oranı yükselebilmektedir [13]. Bu anlamda balın depolandığı yerin nemi ve ambalaj materyalinin nem geçirgenliği önem arz etmektedir [11,14]. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’ne göre balın su içeriği %20’yi geçmemelidir [3]. Olgunlaşmamış baldaki nem miktarı olgunlaşmış baldakinden daha yüksektir. Nem miktarının yüksek olması fermentasyona neden olabilmektedir. Nem değerinin %17’nin altında olması durumunda fermentasyon ihmal edilebilir düzeyde iken %17-20 arasında iken baldaki osmofilik maya miktarına bağlıdır [15].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı; farklı depolama sıcaklıklarında ve ambalajlarda muhafaza edilen çiçek ve çam ballarının değişen sürelerde HMF, diastaz sayısı, Şeker içeriği ve nem değeri değişimlerinin tespit edilip bal için en uygun depolama sıcaklığı ve ambalaj çeşidinin belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

Balın depolama sıcaklığı, süresi ve ambalaj çeşidi balda meydana gelen kimyasal değişimleri etkilemektedir.

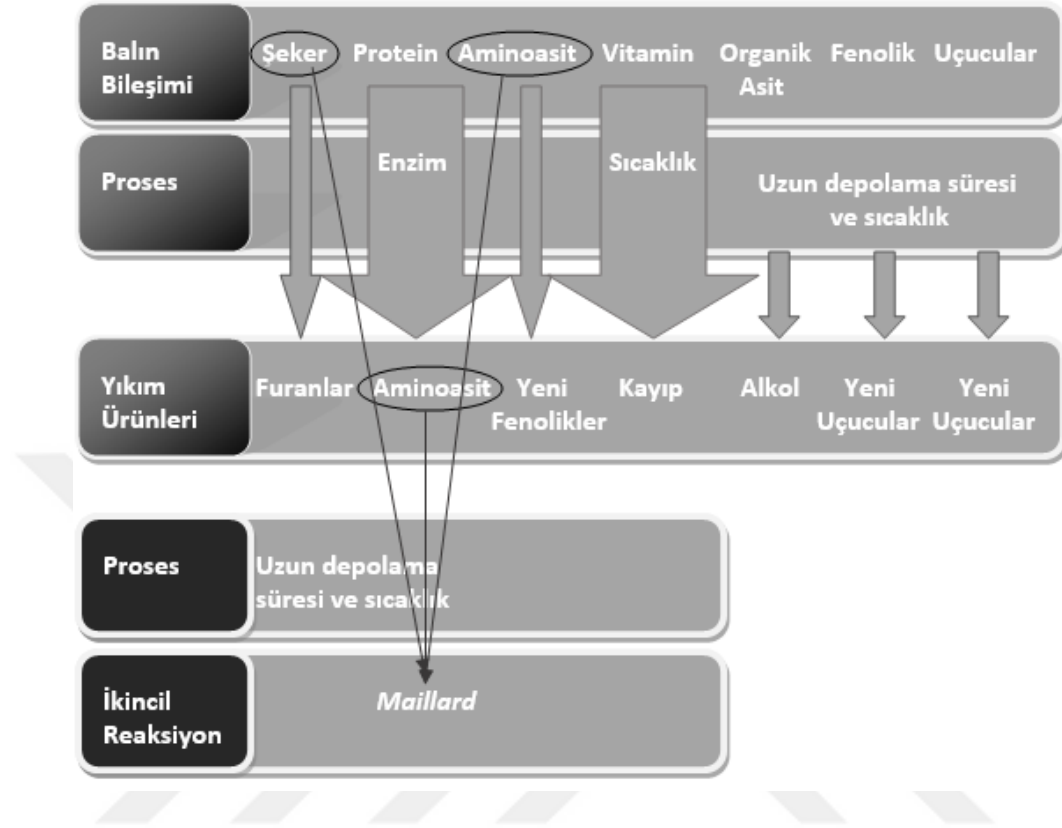
Balın yapısında yaklaşık olarak 200 çeşit bileşen bulunmaktadır. Bal içerdiği vitaminler, mineraller, organik asitler, flavonoidler, fenolik asitler, aminoasitler ve enzimler nedeniyle sindirimi kolay, besleyici ve pek çok hastalığa karşı koruyucu ve tedavi edici özellik gösteren fonksiyonel bir gıdadır. Balın kimyasal bileşimi ve fiziko-kimyasal özellikleri coğrafi ve botanik kaynak, proses sıcaklığı, depolama koşullarına bağlıdır [7], [16,17,18]. Ancak temel olarak bal; yaklaşık %82 karbonhidrat, %17 su, %0,7 mineral, %0,3 protein, vitamin, organik asit, fenolik bileşikler ve serbest aminoasit gibi makro ve mikro bileşenlerden oluşmaktadır. Balın içerdiği temel şekerler fruktoz ve glukoz olup bu monosakkaritlerin yanı sıra yapısında sakaroz, maltoz, izomaltoz, laktoz, galaktobiyoz gibi disakkaritleri ve bazı oligosakkaritleri de bulundurmaktadır. Bal, bileşiminde bulunan yüksek karbonhidrat içeriği nedeniyle düşük su aktivitesi değerine sahip olup bu değer yaklaşık 0,59-0,63 aralığında bulunmaktadır [7].

Çiçek ve salgı ballarının kimyasal yapıları Tablo 2.1’de verilmiştir [19].

Tablo 2.1 Çiçek ve salgı ballarının kimyasal yapısı (g/100)

	Çiçek Balı		Salgı Balı	
	Ortalama	Min-Max	Ortalama	Min-Max
Su	17.2	15-20	16.3	15-20
Fruktoz	38.2	30-45	31.8	28-40
Glukoz	31.3	24-40	26.1	19-32
Sakaroz	0.7	0.1-4.8	0.5	0.1-4.7
Diğer disakkaritler	5.0	28	4.0	16
Melezitoz	<0.1		4.0	0.3-22.0
Erloz	0.8	0.56	1.0	0.16
Diğer oligosakkaritler	3.6	0.5-1	13.1	0.1-6
Toplam şeker	79.7		80.5	
Mineral	0.2	0.1-0.5	0.9	0.6-2.0
Amino asit, protein	0.3	0.2-0.4	0.6	0.4-0.7
Asit	0.5	0.2-0.8	1.1	0.8-1.5
pH	3.9	3.5-4.5	5.2	4.5-6.5

Balda bulunan bileşenler, stabilitesini etkileyen prosesler, yıkılma ürünleri ve meydana gelebilecek ikincil reaksiyonlar Şekil 2.1’de belirtilmiştir [6].



Şekil 2.1 Balda bulunan bileşikler, balın stabilitesini etkileyen prosesler, yıkım ürünleri ve ikincil reaksiyonlar

2.1 Su

Baldaki su miktarı 15-21 g/100 g aralığında olup botanik orijine, toprak ve iklim koşullarına, petekteki olgunlaşma seviyesine, hasat zamanına, proses tekniklerine ve depolama koşullarına göre farklılık gösterebilmektedir [6,11,20]. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’ne göre balın su içeriği %20’yi geçmemelidir [3]. Baldaki nem balın viskozite ve kristallenme gibi fiziksel özelliklerinin yanı sıra renk, aroma, tat, özgül ağırlık, çözünürlük ve dayanıklılık gibi diğer özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biridir [6,11,20].

Nem balın stabilitesini etkilediğinden ve maya fermentasyonunda etkili olduğundan dolayı raf ömrü için önemli bir parametredir [4]. Nem değerinin %17’den düşük olması durumunda ballarda fermentasyon riski bulunmazken, %17-20 arasında stabilite

mikrobiyal yüke bağlıdır. %20'nin üzerindeki nem değerlerinde ise osmofilik maya üreme riski bulunmaktadır [21].

2.2 Karbonhidrat

Şekerler balın temel bileşenleri olup kuru ağırlığının %95'ini oluştururlar [21]. Bunların %75'ini monosakkaritler (glukoz ve fruktoz), %10-15'ini dissakkaritler, küçük bir kısmını ise diğer şekerler oluşturmaktadır [6,19]. Balda düşük miktarlarda 45'den fazla di-, tri- ve diğer oligo- ve polisakkaritler (maltoz, sakaroz, turanoz, trehaloz, gentiobioz, izomaltoz, laktoz, kojibioz, rafinoz, erloz, melezitoz, maltotrioz, panoz, izomaltotrioz ve maltotetraoz gibi) tespit edilmiştir [11]. Çiçek ballarındaki temel dissakkaritler sakaroz, maltoz, erloz, trehaloz ve turanozdur. Çam ballarında ise oligosakkarit miktarı çiçek ballarına göre daha yüksek olup temel olarak melezitoz ve rafinoz içerirler [4,19]. Balın olgunlaşması sırasında sakaroz, glukoz ve fruktoza dönüştüğünden sakaroz miktarı düşüktür. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre çiçek ve çam balında sakaroz miktarı en fazla 5 g/100g olmalıdır [3]. Sakarozun yüksek olması botanik orijine, balın olgunlaşmamasına veya arıların yapay yollarla beslenmesine bağlı olabilir [11]. Baldaki şeker kompozisyonu botanik ve coğrafik orijine bağlı olup iklim, proses ve depolama koşullarından etkilenmektedir [5,22].

Şekerler balın tatlılık, enerji değeri, viskozitesi, hidroskopik ve kristalleşme gibi bazı özellikleri üzerinde etkilidirler. [6,11]. Ayrıca şekerler yüksek osmolarite ve düşük su aktivitesi sağlayarak mikroorganizma gelişimini kısıtladığı için balın antibakteriyel özelliğine katkı sağlarlar [11,23]. Baldaki fruktoz/glukoz oranı kristalleşme süresini etkilemektedir. Fruktoz/glukoz oranı 1.33'den yüksek olan ballar daha geç kristalleşirken, 1.11'den düşük olanlar çok hızlı kristalleşmektedirler [22].

Baldaki şekerler hile tespitinde önemli rol oynamaktadırlar [5,25,26]. Glukoz ve fruktoz konsantrasyonları ile aralarındaki oran monofloral balların sınıflandırılmasında önemli bir indikatördür [6]. Çiçek ballarında fruktoz/glukoz oranı yaklaşık 1 iken, salgı ballarında 1,5-2,0 aralığındadır. Diğer yandan ayçiçek balında maltoz/izomaltoz oranı yüksek iken ihlamur ve salgı ballarında düşüktür [11].

2.3 Protein

Baldaki protein hem arı (tükürük bezleri) hem de bitki (nektar, salgı ve polen) kaynaklıdır [6,11]. Balda yaklaşık 20 adet enzimatik olmayan protein tespit edilmiştir. Bunlar albümin, globülin, proteaz ve nükleoprotein gibi tüm ballarda genel olarak bulunan proteinlerdir. Baldaki toplam protein miktarı %0,1-0,5 arasında değişebilmektedir Hileli, fazla ısı görmüş ve uzun süre depolanmış ballarda protein miktarı düşük çıkabilmekte ya da hiç görülmeyebilmektedir [11].

Balda yaklaşık 26 aminoasit tespit edilmiştir. Bunlardan bazıları: prolin, glutamik asit, alanin, fenilalanin, tirozin, lösin, izölösin, lizin, metionin, histidin, arjinin, aspartik asit, triptofan, serin, valin, tripsin and trionindir. Balda bulunan serbest aminoasitler balın antioksidan aktivitesinden sorumludurlar [11]. Baldaki aminoasitlerin birçoğu bağlı formda olup toplam aminoasitin beşte biri gibi çok az bir kısmı serbest aminoasittir [26]. Prolin baldaki en baskın serbest aminoasit olup toplam miktarın %50-85 kadarını oluşturmaktadır [6,11]. Prolin nektarın bala dönüştürülmesi sırasında arıdan gelen bir aminoasittir [6,11,27]. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre balda bulunması gereken prolin miktarı en az 300 mg/kg'dır [3]. Baldaki prolin miktarı şeker hilesini tespit etmede ve balın olgunluğunu belirlemede bir indikatör olarak kullanılmaktadır [11,15,19,27].

2.4 Enzim

Balda bulunan enzimlerin en önemlileri diastaz, invertaz ve glukoz oksidazdır. Bunun dışında asit fosfataz, katalaz ve β -glukosidaz enzimleri bulunmaktadır. İvertaz ve glukoz oksidaz enzimleri genel olarak arının hipofarengal bezlerinde üretilmekte olup nektarın bala dönüştürülmesi sırasında kullanılmaktadır. Katalaz ve fosfataz ise nektar, salgı veya polenden gelebilmektedir. Diastaz enzimi her iki kaynaktan da gelebilmektedir [11].

Enzimler ısıdan etkilendiği için balın yaşı ve ısıya maruz kalıp kalmadığı hakkında bilgi vermektedir. Erken sağımlı yapılan ballarda arıya nektarı işleme için yeterli süre tanınmadığı için enzim miktarı düşük çıkabilmektedir. Bunların dışında enzim miktarı; sıcaklık, botanik orijin, nektar akışı, koloninin gücü, arıların yaşı, psikolojik durumu, beslenmesi ve hipofarengal bezlerinin aktivitesi gibi parametrelerden etkilenebilmektedir [11,28].

Balda bulunan enzimlerden biri diastaz (amilaz) olup nişastayı maltoza parçalamaktadır. HMF'ye benzer şekilde yüksek sıcaklık (60 °C üstü) ve uzun süreli depolama sonucunda diastaz aktivitesi düşmektedir [6]. Bu nedenle balın tazeliğini ve yüksek ısıya maruz kalıp kalmadığını belirlemede iyi bir indikatördür [6,11,29]. Mikrodalgada 10 ila 100 arasında değişen güç seviyelerinde (175–800 W) ve farklı sürelerde ısıtmaya maruz bırakılan balların diastaz değişimleri incelenmiş ve 30, 50, 70 güç seviyelerinde 60 ila 90 sn'ye varan uzun ısıtma sürelerinin balın diastaz aktivitesini orijinal değerinin yaklaşık %50 oranında azalttığı görülmüştür. 100'lük bir güç seviyesinde, 45 s'nin üzerinde bir ısıtmanın, diastaz değerini, yasal limit değeri olan 8'in altına düşürdüğü tespit edilmiştir [16]. Diastazın farklı sıcaklıklardaki yarılanma süreleri Tablo 2.2'de belirtilmiştir [30]. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre baldaki diastaz sayısı en az 8 olmalıdır. Narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim bulunan ve doğal olarak HMF miktarı 15 mg/kg'dan fazla olmayan balda ise diastaz sayısı en az 3 olmalıdır [3]. Hem hayvansal (arının hipofarengeal bezlerinde) hem de bitkisel (nektar veya salgı) kaynaklı bir enzimdir [11]. Bitkisel kaynaklı olmasından dolayı baldaki diastaz miktarı botanik orijine göre değişiklik gösterebilmektedir [6,29]. Bunun dışında arının yaşı, nektar toplama periyodu, koloninin psikolojik durumu, nektar akışındaki fazlalık ve nektarın şeker içeriği de diastaz içeriğini etkilemektedir [6].

Tablo 2.2 Diastazın farklı sıcaklıklardaki yarılanma süreleri [30]

Sıcaklık (°C)	Yarılanma Ömrü	Sıcaklık (°C)	Yarılanma Ömrü
10	12600 gün (34.5 yıl)	40	31 gün
20	1480 gün (4 yıl)	50	5,38 gün
25	540 gün (18 ay)	60	1,05 gün
30	200 gün (6.6 ay)	70	5,3 saat
32	126 gün (4.2 ay)	71	4,5 saat
35	78 gün (2.6 ay)	80	1,2 saat

Farklı depolama sıcaklıklarının çiçek ve çam ballarının HMF ve diastaz değerleri üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada 10 ve 22 °C'de depolanan ballarda bir yıl sonunda diastaz değerlerinin Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde belirtilen diastaz sayısı

limitini (8) geçmediği belirtilmiştir. 35 °C'de depolanan çiçek ballarında ise 6 ayın sonunda diastaz sayısının 8'in altına düştüğü tespit edilmiştir [31].

Balda bulunan diğer bir enzim invertazdır. İvertaz enzimi sakarozu fruktoz ve glukozu parçalamak suretiyle [19] nektar ve salgının bala dönüşmesinden sorumludur [11]. Aktivitesi balın depolanması süresince de devam etmektedir [11]. Fakat diastaza göre ısıya daha hassas olup depolama süresince daha hızlı şekilde düşmektedir. Bu nedenle balın depolanması ve ısıl işlemi sırasında bir kalite parametresi olarak kullanılabilceği belirtilmektedir [15].

Glukoz oksidaz enzimi glukozu glikonolaktone indirgeyip glukonik asit ve hidrojen peroksit oluşturmaktadır [11,32]. Hidrojen peroksit baldaki antimikrobiyal aktiviteden sorumludur [11,19,32]. Enzim ışığa, görünür radyasyona (425-525 nm) ve ısıl işlemlere karşı hassas olup 60 C'de inaktif olmaktadır [11].

Balda bulunan diğer iki önemli enzim ise katalaz ve asit fosfatazdır. Katalaz glukoz oksidaz enzimi tarafından üretilen hidrojen peroksiti su ve oksijene parçalar [11]. Asit fosfataz ise organik fosfatları inorganik fosfatlara çevirmektedir. Diastaz; invertaz ve glukoz oksidaza göre ısı ve depolamaya karşı daha az dirençlidir. Yapılan bir çalışmada 6 ay boyunca depolanan ballardaki asit fosfataz miktarında önemli bir düşüş görülmüştür. Asit fosfataz aktivitesi fermente ballarda daha yüksek olup balda fermentasyonun bir göstergesi olabilmektedir [33]. Aktivitesi ortamın pH değerine bağlı olup optimum 4.5-6.5 pH aralığında aktivite göstermektedir [11].

2.5 Vitamin ve Mineral

Baldaki vitamin ve mineral miktarı düşüktür [34].

Tiamin, riboflavin, nikotinik asit, pantotenik asit, piridoksin, biotin, folik asit ve C vitamini balda bulunan vitaminler olup [6] polen kaynaklıdır [11]. Balda bulunan C vitamini antioksidan aktiviteye sahiptir [11].

Baldaki mineral madde içeriği %0,1-1,0 aralığında değişmekte olup [35] toprak ve iklim koşulları, botanik orijin, hasat ve arıcılık tekniklerinden (ekstraksiyon yöntemi vs.) etkilenmektedir [11]. Potasyum balda en fazla bulunan mineral olup bunun dışında magnezyum, kalsiyum, demir, fosfor, sodyum, manganez, iyot, çinko, lityum, nikel, bakır, baryum, krom ve selenyum da bulunmaktadır [6]. Çiçek ballarına kıyasla salgı

ballarının mineral madde içeriği daha yüksektir [35]. Ayrıca balın kül oranı ve elektriksel iletkenliği mineral madde içeriği ile ilişkilidir. Mineral madde içeriği salgı ballarına kıyasla daha düşük olan çiçek ballarında elektriksel iletkenlik ve kül oranı daha düşüktür [11].

100 g balda bulunan ortalama vitamin ve mineral değerleri ile yaş gruplarına göre insanların vitamin ve mineral ihtiyaçları Tablo 2.3’de belirtilmektedir [34].

Tablo 2.3 Balda bulunan vitamin ve mineral madde içerikleri ile tavsiye edilen günlük alım miktarları [34]

Mineral	Miktar (mg/100 g)	Tavsiye Edilen Günlük Alım Miktarı		
		1-4 yaş	4-15 yaş	15 yaş üstü
Sodyum	1,6-17	300	410-550	550
Kalsiyum	3-31	600	700-1200	1000-1200
Potasyum	40-3500	1000	1400-1900	2000
Magnezyum	0,7-13	80	120-310	300-400
Fosfor	2-15	500	600-1250	700-1250
Çinko	0,05-2	3	5-9,5	7-10
Bakır	0,02-0,6	0,5-1	0,5-1	0,5-1
Demir	0,03-4	8	8-15	10-15
Manganez	0,02-2	1-1,5	1,5-5	2-5
Krom	0,01-0,3	0,02-0,06	0,02-0,1	0,03-1,5
Selenyum	0,002-0,01	0,001-0,004	0,001-0,006	0,003-0,007
Vitamin				
Filokinon	0,025	15	20-50	60-70
Tiamin	0-0,01	0,6	0,8-14	1-1,3
Riboflavin	0,01-0,02	0,7	0,9-1,6	1,2-1,5
Pridoksin	0,01-0,32	0,4	0,5-1,4	1,2-1,6
Niasin	0,1-0,2	7	10-18	13-17
Pantotenik asit	0,02-0,11	4	4-6	6
Askorbik asit	2,2-2,5	60	70-100	100

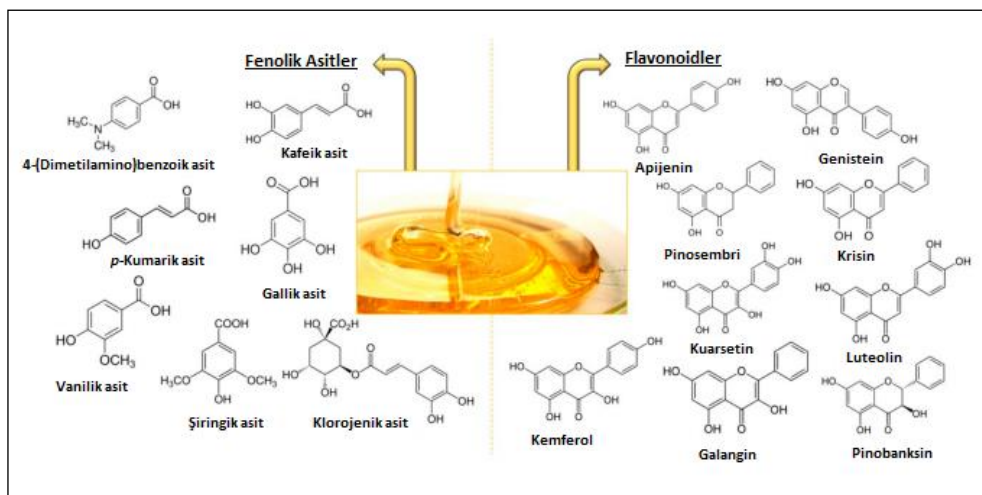
2.6 Organik Asit

Baldaki organik asitler bal bileşiminin %0,5'i gibi az bir kısmını oluşturmalarına rağmen balın renk ve aroma gibi organoleptik özellikleri ile pH, asitlik ve elektriksel iletkenlik gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır [36]. Baldaki temel organik asit glukonik asit olmakla birlikte bunun dışında minör miktarlarda formik, asetik, sitrik, laktik, maleik, malik, oksalik, piroglutamik ve süksinik asit bulunmaktadır [19]. Balın pH'ı içerdiği organik asit miktarına bağlı olarak 3,5-5,5 aralığında değişmektedir [37]. Yapılan bir çalışmada oda sıcaklığında 30 ay boyunca muhafaza edilen ballarda 20. aydan sonra serbest asitlik değerlerinde artış görüldüğü tespit edilmiştir. Birçok yazar fermentasyon sürecinde olduğu gibi baldaki şeker ve alkollerin mayalar tarafından asitlere dönüştürerek asitliği arttırdığı belirtmiştir [38].

2.7 Fenolik Bileşikler

Balın antioksidan, antibakteriyel, anti inflamatuvar vs gibi sağlık etkileri birçoğu fenolik bileşikler olan bioaktif maddelerden kaynaklanmaktadır. Fenolik bileşikler ikincil bitki metabolitleri olup nektar, salgı, propolis veya polen yoluyla bala geçmektedir. Bu nedenle baldaki fenolik kompozisyon bitki orijinine göre değişmektedir [11]. Koyu renkli ballar (kestane, çam, kekik balı) açık renkli ballara göre daha fazla fenolik madde içeriğine sahiptir [39].

Balda bulunan polifenoller genel olarak flavonoidler, fenolik asit ve türevleri olup en sık görülenler Şekil 2.2'de gösterilmiştir [40].



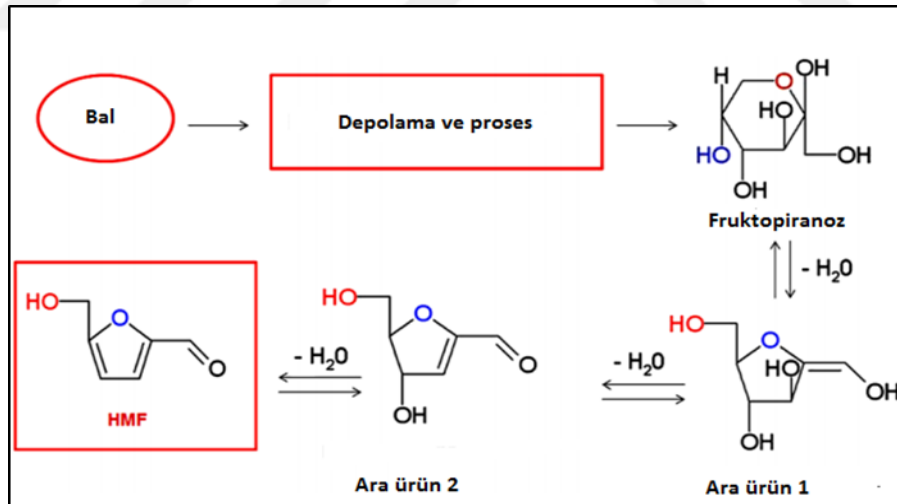
Şekil 2.2 Balda bulunan fenolik bileşikler [40]

Fenolik asitler tek bir fenolik halkaya sahip moleküllerdir. Yapılarına göre; C6-C3 (p-kumarik, ferulik ve kafeik asit gibi), C6-C2 (asetofenonlar ve fenilasetik asitler gibi) ve C6-C1 (şiringik, vanilik ve gallik asit gibi) olarak sınıflandırılmaktadır [11,40].

Flavonoidler en büyük polifenol grubunu oluşturan bileşiklerdir. Flavan çekirdeği ile karakterize edilen flavonoidler iki benzen halkasının oksijen içeren bir piren halkası ile bağlanması ile oluşmaktadır [41]. Flavonoidler; flavanoller, flavonlar, flavanonoller, flavonoller, flavanonlar, isoflavonlar, antosiyaninler antosiyanidinler olarak sınıflandırılmakta olup balda en fazla flavonlar, flavanoller ve flavonoller bulunmaktadır [40].

2.8 Balda HMF Oluşumu

HMF, hem aldehit hem de alkol (hidroksimetil) fonksiyonel grupları içeren altı karbonlu heterosiklik bir organik bileşiktir (Şekil 2.3). Yüksek sıcaklıklarda ve/veya Maillard reaksiyonu sırasında yüksek asidik koşullar altında heksoların parçalanmasından doğrudan oluşabilmekte birlikte hidroliz ile hekzoz oluşturabilen oligo ve polisakaritlerden de meydana gelebilmektedir. Bununla birlikte, HMF'nin fruktoz gibi keto-heksozlardan daha seçici olarak üretildiği görülmektedir. [42].



Şekil 2.3 HMF oluşumu [43]

HMF sadece balda değil ekmek, kahvaltılık gevrekler, meyve suları ve süt ürünleri gibi şeker içeren birçok gıdada oluşmaktadır. HMF balda önemli bir tazelik parametresi olmasının yanısıra depolama süresi ve proses şartlarını da gösteren bir belirteçtir. Farklı bal örneklerinde depolama süresi ve coğrafik kaynaklara bağlı olarak değişen HMF

konsantrasyonları Tablo 2.4’de belirtilmiştir [42]. Depolama sırasında HMF oluşumunu etkileyen faktörler; metal kap kullanımı, balın fizikokimyasal özellikleri (pH, toplam asitlik ve mineral madde miktarı), nem miktarı, arı cinsi ve botanik orijin ile ısıl ve fotokimyasal stres olarak belirtilmektedir [11,42,43]. Ortamın asidik olması durumunda düşük sıcaklıklarda da HMF oluşumu görülebilmektedir. Bunun dışında yüksek nem, şekerler (genel olarak fruktoz), amino asitler (alanin gibi) ve mineraller (magnezyum, manganez, demir ve çinko) HMF oluşumunu hızlandırmaktadır [11].

Yapılan bir çalışmada botanik orijin, yüksek sıcaklık ve depolamanın baldaki HMF miktarını önemli derecede etkilediğini ve ayrıca fruktoz/glukoz oranı ile HMF içeriği arasında negatif bir korelasyon olduğu görülmüştür [44]. Farklı depolama sıcaklıklarının çiçek ve çam ballarının HMF ve diastaz değerleri üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada 10 ve 22 °C’de depolanan ballarda bir yıl sonunda HMF değerlerinin Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’nde belirtilen HMF limitini (40 mg/kg) geçmediği belirtilmiştir. 35°C’de depolanan ballarda ise 6 ayın sonunda HMF değerlerinin 40 mg/kg’ın üzerine çıktığı tespit edilmiştir [31].

HMF artışı ve diastaz enziminin yıkımlanması; tat aroma ve renk değişiklikleri oluşturarak kalite kaybına neden olmaktadır [1]. Yapılan bir çalışmada balın 9 ay boyunca 35 °C’de depolanması sonucunda HMF artışı ile birlikte balın renginde belirgin bir koyulaşma görülürken 4 ve 20 °C’de depolamalarda böyle bir etki görülmemiştir [45].

Tablo 2.4 Farklı bal örneklerinde depolama süresi ve coğrafik kaynaklara bağlı olarak değişen HMF konsantrasyonları [42]

Ülke	Depolama süresi	Depolama sıcaklığı (°C)	HMF konsantrasyonu (mg/kg)
Bangladeş	>1,5 yıl	20-25	3,18-703,10
Hindistan	Taze	-	0,15-1,70
Malezya	<1 yıl	4-5	0,26-68,99
	>1 yıl	25-30	206,06-383,39
	>2 yıl	25-30	986,57-1131,76
Türkiye	Taze	-	0,00-11,50
	1 yıl	20±5	8,60-39,00
İtalya	Taze	-	1,23-5,95

Tablo 2.4 Farklı bal örneklerinde depolama süresi ve coğrafik kaynaklara bağlı olarak değişen HMF konsantrasyonları [42] (devamı)

Ülke	Depolama süresi	Depolama sıcaklığı (°C)	HMF konsantrasyonu (mg/kg)
Çek Cumhuriyeti	4 yıl	20±2	10,30-44,20
Kuzeybatı İspanya	<2 yıl	-30	0,00-1,60
İsviçre	<7 yıl	4	0,00-112,00
Cezayir	<1 yıl	4-6	1,73-480,00
Burkina Faso	<1 yıl	0-4	3,00-27,50
Kenya	<1 yıl	25±2	3,70-389,36
Küba	<1 yıl	4	3,30-15,90
Avustralya	2 yıl	-18	1,30-12,40

Ülkemizde bala ilişkin yasal düzenleme Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Tebliğ No:2012/58)'ne göre yapılmakta olup Avrupa Birliği Bal ile ilgili Konsey Direktifi (20/12/2001 tarihli ve 2001/110/AT sayılı) ve Kodeks Alimentarius Bal Standardı'na uyumludur. Buna göre belirlenen kalite kriterleri Tablo 3.1'de belirtilmektedir [3].

Tablo 3.1 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde belirtilen kalite kriterleri [3]

	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Nem (en fazla)	% 20	% 20	% 20	% 23
	%23 (Püren (<i>Calluna</i>) ballarında)			% 25 (Püren (<i>Calluna</i>)kaynaklı fırıncılık ballarında)
Sakaroz (en fazla)	5 g/100 g	5 g/100 g	5 g/100 g	5 g/100 g
	10g/100g (Yalancı akasya (<i>Robinapsedoacacia</i>) Adi yonca (<i>Medicago sativa</i>) Menzies Banksia (<i>Banksiame ziesii</i>) Tatlı yonca (<i>Hedysarum</i>) Kırmızı okaliptüs (<i>Eucalyptus camadulensis</i>) Meşin ağacı (<i>Eucryphia lucida</i> , <i>Eucyrphia milliganii</i>) ve Narenciye ballarında)	10g/100g (Kızılçam (<i>Pinus brutia</i>) ve Fıstık çamlarından (<i>Pinus pinea</i>) elde edilen salgı ballarında)		
	15 g/100 g (Lavanta çiçeği (<i>Lavandula</i> spp., <i>Boraga officinalis</i>) ballarında)			

Tablo 3.1 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde belirtilen kalite kriterleri [3] (devamı)

Fruktoz +Glukoz (en az)	100 g'da 60 g	100 g'da 45 g	100 g'da 45 g	-
Fruktoz /Glukoz	0,9 - 1,4	1,0-1,4	1,0-1,4	-
Suda çözünmeyen madde (en fazla)	0,1 g/100 g	0,1g/100 g	0,1 g/100 g	0,1 g/100 g
Serbest asitlik (en fazla)	50 meq/kg	50 meq/kg	50 meq/kg	80 meq/kg
Elektrik iletkenliği	En fazla 0,8 mS/cm (Kocayemiş (<i>Arbutus unedo</i>), Çanotu (<i>Erica</i>), Okaliptus, Ihlamur (<i>Tilia spp.</i>), Süpürgeçalı (<i>Calluna vulgaris</i> , Okyanus mersini (<i>Leptospermum</i>) Çay ağacı (<i>Melaleuca spp.</i>) ve Pamuk (<i>Gossipium spp.</i> 'dan elde edilenler hariç) En az 0,8 mS/cm (Kestane balında)	En az 0,8 mS/cm	En az 0,8 mS/cm En az 0,8 mS/cm (Kestane balı ve salgı balı karışımlarında)	En fazla 0,8mS/cm
Diastaz sayısı (en az)	8 3 (Narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim bulunan ve doğal olarak HMF miktarı 15 mg/kg'dan fazla olmayan balda)	8	8	-
HMF (en fazla)	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg	-
Balda protein ve ham bal delta C13 değerleri arasındaki fark	-1,0 veya daha pozitif	-1,0 veya daha pozitif	-1,0 veya daha pozitif	-1,0 veya daha pozitif
Balda protein ve ham bal delta C13 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı (en fazla)	%7	%7	%7	%7

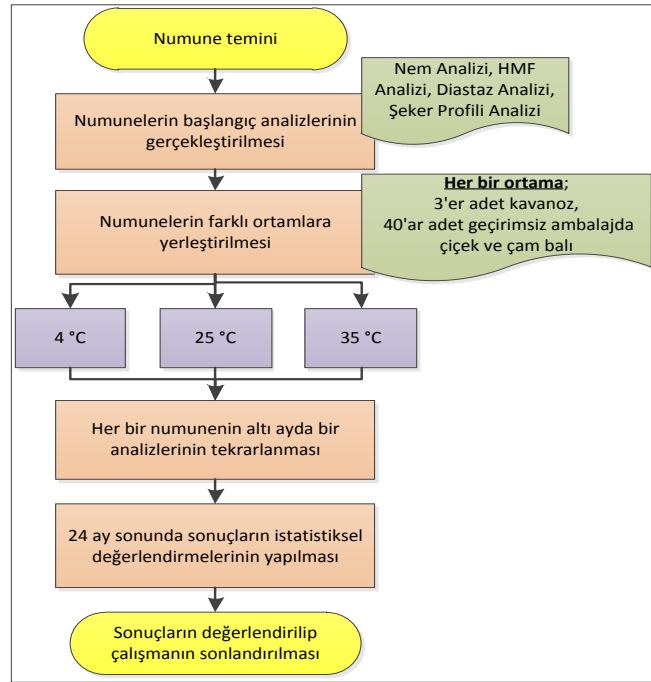
Tablo 3.1 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde belirtilen kalite kriterleri [3] (devamı)

Prolin miktarı (en az)	300 mg/kg	300 mg/kg	300 mg/kg	180 mg/kg
	180 mg/kg (Kanola, ıhlamur, narenciye, lavanta, okaliptüs ballarında)			
	120 mg/kg (Biberiye, akasya ballarında)			
Naftalin miktarı (en fazla)	10 ppb	10 ppb	10 ppb	10 ppb

4.1 Materyal

Bu çalışmada 2017 dolun tarihli süzme çiçek ve çam balı örnekleri Balparmak A.Ş. (Çekmeköy-İstanbul) firması tarafından sağlanmıştır. Bal örnekleri; aynı örnekten, 9 adet 460 g cam kavanoz ve 120 adet 7 g geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda olmak üzere, 2 farklı ambalaj halinde temin edilmiştir. Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajın üst katmanı polietilen tereftalat (PET) ve düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) malzemeden alt katmanı ise polistiren (PS) ve polietilen (PE) malzemeden oluşmaktadır.

Çalışma kapsamında iki farklı ambalajdaki çiçek ve çam balı örneklerinin başlangıçtaki (0. gün) nem, HMF, diastaz ve şeker profili değerleri saptandı. Örnekler 4 ± 2 °C, 25 ± 2 °C ve 35 ± 2 °C olmak üzere üç ayrı sıcaklığa ayarlanmış iklimlendirme kabinlerinde (Nüve ES-120 Türkiye) muhafaza edilerek 24 ay boyunca 6 aylık periyotlarda nem, HMF, diastaz ve şeker profili analizlerine tabi tutuldu. Analizler 3 tekrarlı gerçekleştirilmiştir. Yapılan işlemler Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Çalışmaya ait iş akış şeması

4.2 Metod

4.2.1 Nem Tayini

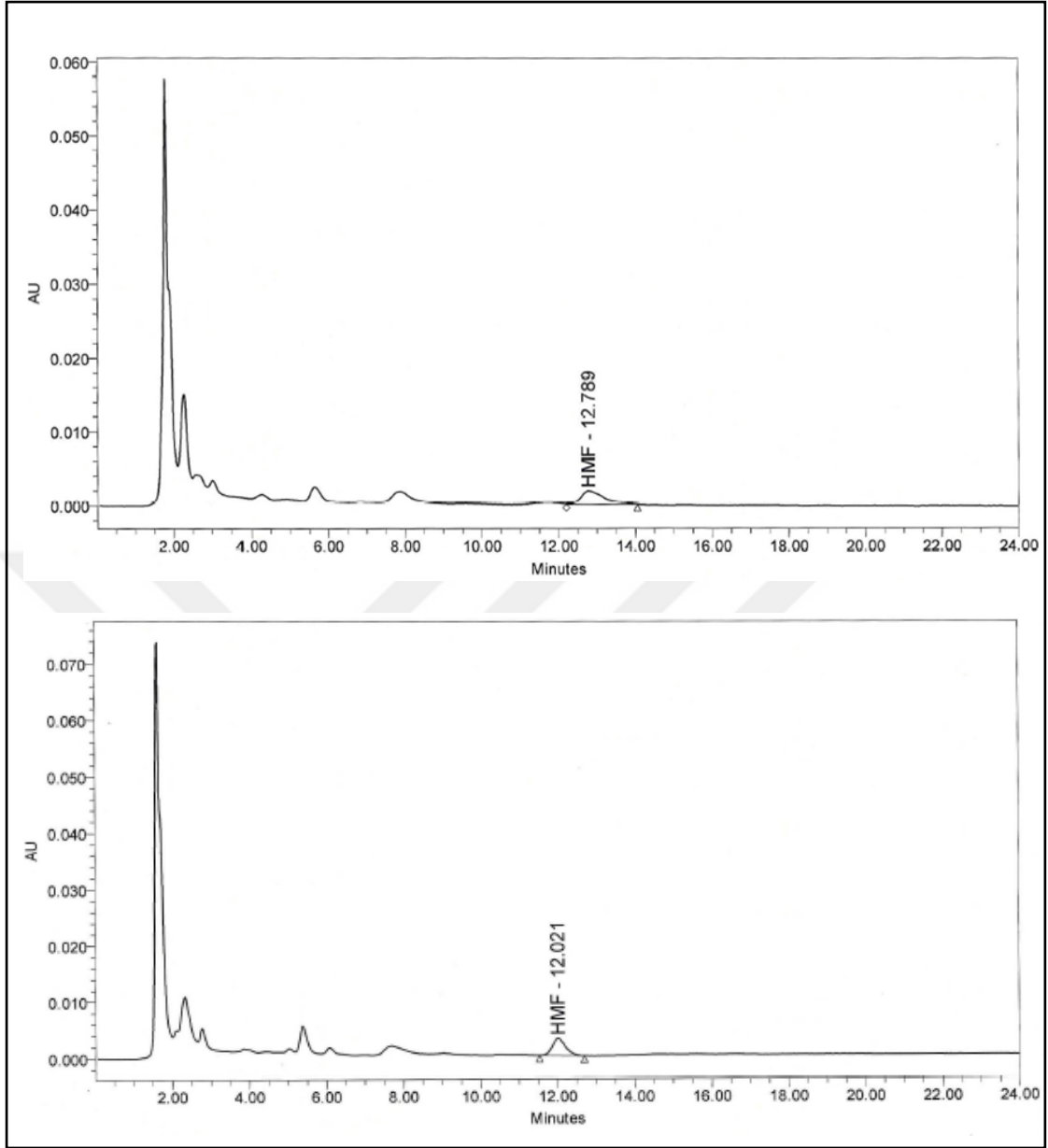
Bal örneklerindeki nem tayini AOAC 969.38:1969 metoduna göre el tipi refraktometre (Atago HHR-2N, Amerika) kullanılarak gerçekleştirildi [46]. Refraktif indekse karşılık gelen nem değeri saptandı.

4.2.2 HMF Tayini

Bal örneklerindeki HMF miktarı HPLC-UV dedektör kullanılarak DIN 10751-3:2002-02 değiştirilmiş standart metoduna göre tespit edildi. Homojenize edilmiş bal numunesinden 1 g örnek alınmış su ile çözülmüştür. Çözünen örnek üzerine Carez I ve Carez II çözeltileri eklenerek numunenin arındırılması ve stabilizasyonu sağlanmış, filtreden geçirilip fotodiyot dizi dedektörlü yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazına (HPLC-PDA) enjekte edilmiştir. HMF tanımlanmasında kolon çıkış zamanı ve UV spektraları kullanılmıştır. Miktar tayini için HMF katısından (Dr. Ehrenstorfer C14232800) su ile çözündürülerek 3 farklı derişimde (10, 20, 30 mg/kg) hazırlanan standart çözeltiler, UV dedektörde 284 nm de tayin edilmiş, kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Numunelere ait HMF pikinin integrasyonda pik alanı esas alınarak kalibrasyon eğrisi ile miktar tayini mg/kg cinsinden hesaplanmıştır. Ballara ait HMF kromatogram örnekleri Şekil 4.2’de görülmektedir.

Cihaz ve kolon şartları

- | | |
|------------------------|---|
| • Cihaz | Waters (İngiltere) |
| • Kolon | Thermo BDS Hypersil C18 100x4 (Particle size:3 µ) |
| • Mobil faz A | 2:98 Metanol: Ultra Saf Su |
| • Kolon sıcaklığı | 40 °C |
| • Otosampler sıcaklığı | 4 °C |
| • Enjeksiyon hacmi | 1 µL |
| • Dedektör Tipi | UV 284 nm |
| • Akış | 1 ml/dk, izokratik |



Şekil 4.2 Ballara ait HMF kromatogram örnekleri

4.2.3 Diastaz Tayini

Bal örneklerinin diastaz değeri TSE 3036:2002 [47] değiştirilmiş metoduna uygun olarak tespit edilmiştir. Homojenize edilmiş bal numunesinden 5 g örnek alınmış, su ile çözüldürülüp 50 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden deney tüplerine belirli miktar konsantrasyonu belli nişasta çözeltisi ile karıştırılıp, 48 °C'de tutularak baldaki diastaz enziminin etkisi ile nişastanın hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda hidroliz olayından geriye kalan hidroliz olmamış nişasta, iyot çözeltisi ile muamele edilerek renkli

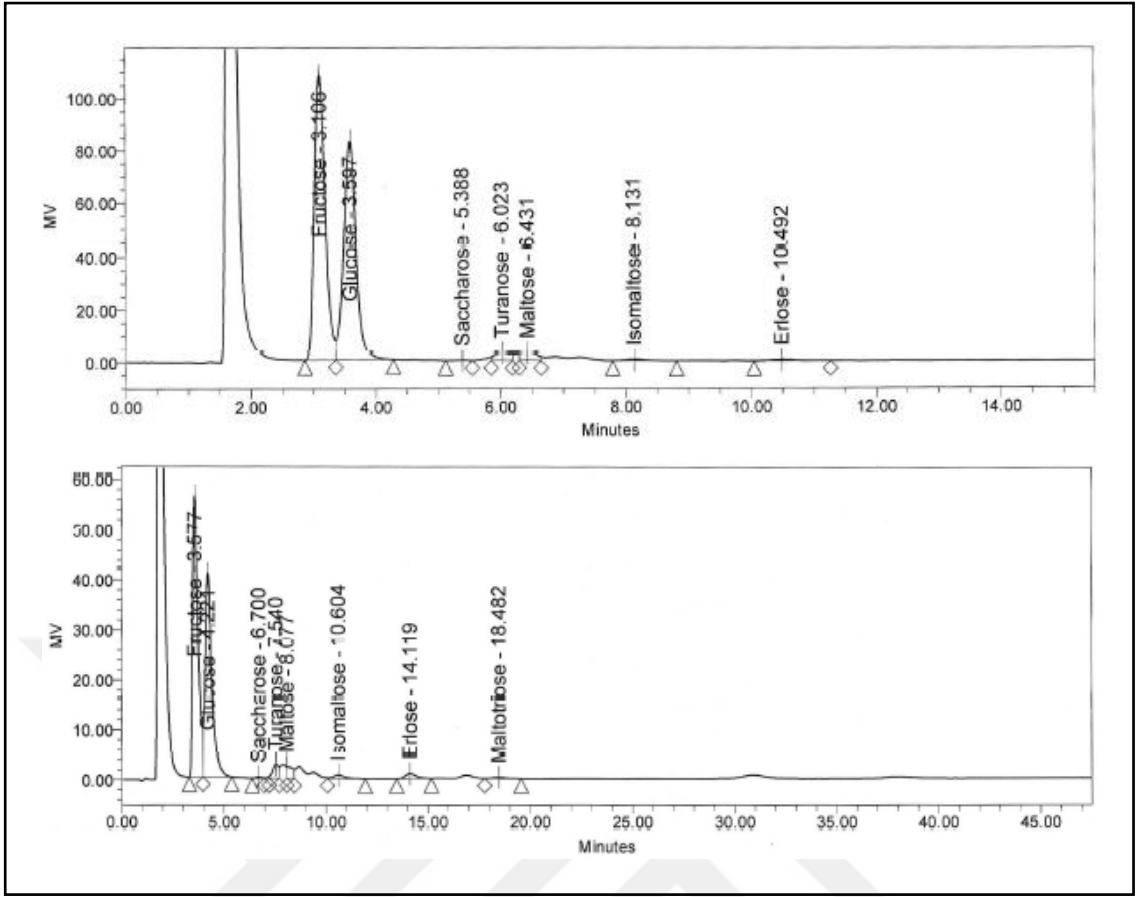
bir komplekse dönüştürülmüştür. Farklı hacimlerde nişasta çözeltileri aynı işleme tabi tutularak, 1 g balın tamamen hidrolize edebildiği nişasta çözeltisi hacmi hesaplanıp diastaz sayısı cinsinden raporlanmıştır.

4.2.4 Şeker Tayini

Balda şeker profili modifiye edilmiş DIN 10758 metoduna uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Homojenize edilmiş bal numunesinden 0.5 g alınmış, içeriğindeki şekerler asetonyril-su çözeltisi ile ekstrakte edildikten sonra filtrelenerek refraktif index dedektörlü yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC-RID) cihazına enjekte edilmiştir. Fruktoz, glukoz, sakaroz, turanoz, maltoz, trehaloz, izomaltoz, erloz, melezitoz ve maltotriozun analitik standartlarından 3 farklı derişimde kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve integrasyonda pik alanı esas alınarak üç noktalı kalibrasyon eğrisi ile % cinsinden her bir şeker bileşeni için miktar tayini yapılmıştır [48].

Cihaz ve kolon şartları

- Cihaz Waters (İngiltere)
- Kolon (Thermo) APS-2 HYPERSIL, L: 100 mm, ID: 3 mm
- Mobil faz A %83 Asetonyril / % 17 Ultra Saf su
- Kolon sıcaklığı 35 °C
- Enjeksiyon hacmi 5 µL
- Detektör Tipi Refraktif indeks, 35 °C
- Akış 0.5 mL/dk, izokratik



Şekil 4.3 Ballara ait şeker profili kromatogram örnekleri

4.2.5 İstatiksel Analiz

Farklı sıcaklık ve ambalajlarda muhafaza edilmiş çiçek ve çam balı örneklerinin nem, HMF, diastaz değerleri ile şeker profili üzerinde depolama koşulları ve ambalajın etkileri “SPSS 14.0” programı ile incelenmiştir. Farklılıklar 0,05 önem düzeyinde belirlenmiştir. Bütün analizler üç kez tekrar edilmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Cam ve geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan ve 3 farklı sıcaklıkta 24 ay muhafaza edilen çiçek ve çam balı numunelerinde her 6 ayda bir nem, HMF, diastaz ve şeker miktarları tespit edilerek Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği kriterlerine göre değerlendirilmiştir.

Cam ve geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan çiçek ve çam ballarının başlangıçtaki nem, HMF, diastaz ve şeker içerikleri Tablo 5.1'de, şeker kompozisyonları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Bal numunelerinin başlangıç (0. gün) nem, HMF ve diastaz değerleri¹

Bal Türü	Ambalaj Türü	Nem (%)	HMF (mg/kg)	Diastaz Sayısı
Çiçek Balı	Cam Kavanoz	17,2±0,2	11,3±0,1	14,3±0,3
	Geçirimsiz Tek Kullanımlık Ambalaj	16,9±0,2	12,4±0,1	12,5±0,1
Çam Balı	Cam Kavanoz	15,9±0,0	6,1±0,2	13,5±0,0
	Geçirimsiz Tek Kullanımlık Ambalaj	15,2±0,0	3,9±0,3	12,8±0,1

¹ Analizler üç kez tekrarlanmıştır.

Tablo 5.2 Bal numunelerinin başlangıç (0. gün) şeker kompozisyonları

Şeker Türleri	Çiçek Balı		Çam Balı	
	Cam Kavanoz	Geçirimsiz Tek Kullanımlık Ambalaj	Cam Kavanoz	Geçirimsiz Tek Kullanımlık Ambalaj
Fruktoz (%)	38,8±1,4	37,5±0,5	33,2±0,6	34,8±0,3
Glukoz (%)	33,7±1,6	31,0±1,4	26,8±0,4	27,8±0,2
Sakaroz (%)	0,1±0,0	0,2±0,0	0,1±0,0	0,6±0,0
Turanoz (%)	1,5±0,1	1,5±0,0	1,7±0,2	1,8±0,1
Maltoz (%)	1,8±0,1	2,0±0,1	1,7±0,1	2,0±0,1

Tablo 5.2 Bal numunelerinin başlangıç (0. gün) şeker kompozisyonları (devamı)

Trehaloz (%)	-	-	-	-
Isomaltoz (%)	0,5±0,0	0,5±0,0	1,8±0,1	1,0±0,1
Erloz (%)	-	1,0±0,1	1,5±0,1	2,9±0,2
Melezitoz (%)	-	-	-	-
Maltotrioz (%)	-	-	0,8±0,1	-

-: Tespit edilemedi.

Cam kavanozda bulunan çiçek ve çam balı örneklerinin başlangıç (0. gün) ve belirli sıcaklıklarda (4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C) muhafaza edilerek altı aylık periyotlar sonunda saptanan nem değerleri Tablo 5.3’de, geçirimsiz tek kullanımlık ambalajlarda bulunan örneklerin nem değerleri ise Tablo 5.4’de verilmiştir.

Tablo 5.3 Cam kavanozda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen yüzde nem değerleri

Bal Türü	Sıcaklık	Nem değeri (%)				
		0. gün	6. ay	12. ay	18. ay	24. ay
Çiçek Balı	4±2°C	17,2±0,2 ^{aAI}	17,1±0,2 ^{aAI}	17,1±0,1 ^{aAI}	17,1±0,2 ^{aAI}	17,1±0,1 ^{aAI}
	25±2°C	17,2±0,2 ^{aAI}	17,1±0,3 ^{aAI}	17,1±0,1 ^{aAI}	17,1±0,2 ^{aAI}	17,1±0,0 ^{aAI}
	35±2°C	17,2±0,2 ^{aAI}	17,2±0,2 ^{aaAI}	17,0±0,3 ^{aAI}	17,0±0,1 ^{aAI}	17,0±0,1 ^{aAI}
Çam Balı	4±2°C	15,9±0,0 ^{aAII}	15,8±0,1 ^{abAII}	15,8±0,0 ^{abAII}	15,8±0,1 ^{aAII}	15,8±0,2 ^{aAII}
	25±2°C	15,9±0,0 ^{aAII}	15,8±0,2 ^{abAII}	15,8±0,0 ^{abAII}	15,7±0,2 ^{bAII}	15,7±0,2 ^{abAII}
	35±2°C	15,9±0,0 ^{aAII}	15,8±0,1 ^{abAII}	15,8±0,0 ^{abAII}	15,7±0,0 ^{bAII}	15,7±0,1 ^{abAII}

* Aynı satırdaki farklı küçük harfler (a-b); aynı bal türü ve sıcaklıkta farklı süreler arasındaki ortalama nem değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05). Aynı sütundaki farklı büyük harfler (A-B); aynı bal türü ve sürede farklı sıcaklıklar arasındaki ortalama nem değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05). Aynı sütundaki farklı roma rakamları (I- II); aynı süre ve sıcaklıkta farklı bal türleri arasındaki ortalama nem değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05).

Tablo 5.4 Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen yüzde nem değerleri

Bal Türü	Sıcaklık	Nem değeri (%)				
		0. gün	6. ay	12. ay	18. ay	24. ay
Çiçek Balı	4±2°C	16,9±0,2 ^{aAI}	16,9±0,1 ^{aAI}	16,8±0,0 ^{aAI}	16,8±0,2 ^{aAI}	16,8±0,2 ^{aAI}
	25±2°C	16,9±0,2 ^{aAI}	16,8±0,1 ^{aAI}	16,8±0,2 ^{aAI}	16,8±0,2 ^{aAI}	16,8±0,1 ^{aAI}
	35±2°C	16,9±0,2 ^{aAI}	16,8±0,1 ^{abAI}	16,8±0,1 ^{abAI}	16,7±0,0 ^{bAI}	16,7±0,0 ^{bAI}
Çam Balı	4±2°C	15,2±0,0 ^{aAII}	15,2±0,2 ^{aAII}	15,1±0,1 ^{aAII}	15,1±0,2 ^{aAII}	15,1±0,3 ^{aAII}
	25±2°C	15,2±0,0 ^{aAII}	15,2±0,4 ^{aAII}	15,1±0,3 ^{aAII}	15,1±0,1 ^{aAII}	15,0±0,4 ^{aAII}
	35±2°C	15,2±0,0 ^{aAII}	15,1±0,2 ^{aAII}	14,9±0,6 ^{aAII}	14,9±0,1 ^{aAII}	14,9±0,6 ^{aAII}

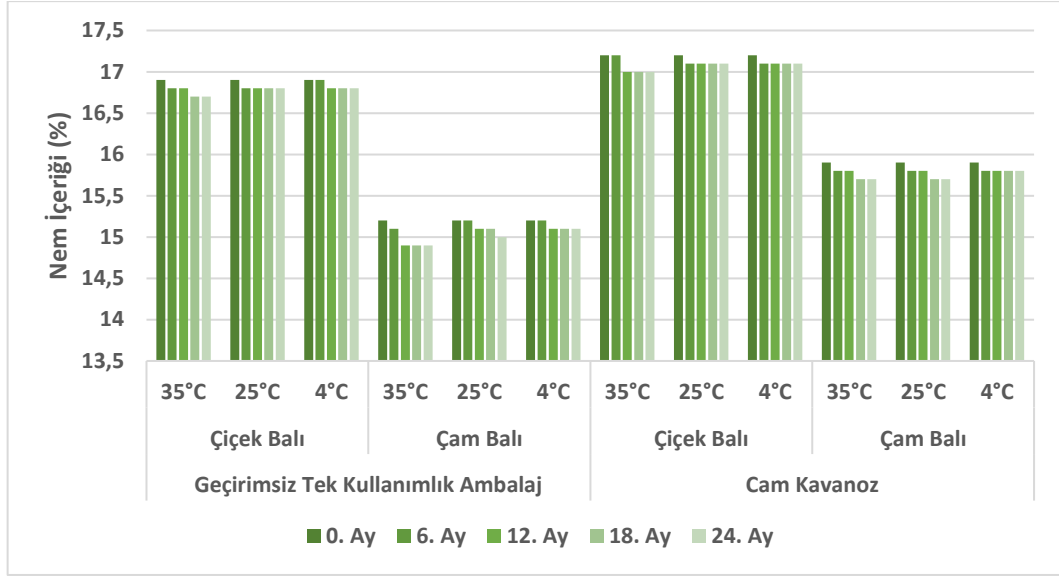
* Aynı satırdaki farklı küçük harfler (a-b); aynı bal türü ve sıcaklıkta farklı süreler arasındaki ortalama nem değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p < 0,05$). Aynı sütundaki farklı büyük harfler (A-B); aynı bal türü ve sürede farklı sıcaklıklar arasındaki ortalama nem değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p < 0,05$). Aynı sütundaki farklı roma rakamları (I- II); aynı süre ve sıcaklıkta farklı bal türleri arasındaki ortalama nem değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p < 0,05$).

Cam kavanozda saklanan çiçek balının başlangıç nem değeri %17,2±0,2 iken 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C’de saklanan numunelerin 24. ay sonunda nem değerleri sırasıyla %17,1±0,1, %17,1±0,0 ve %17,0±0,1 olarak tespit edilmiştir. Başlangıç nem değeri %15,9±0,0 olan çam balında ise bu değerler sırasıyla %15,8±0,1, %15,7±0,2 ve %15,7±0,1 olarak tespit edilmiştir.

Cam kavanozdaki çiçek ve çam balı numunelerinin sıcaklık ve süreye göre nem değerlerindeki değişim Şekil 5.1’de gösterilmiş olup istatistiksel açıdan anlamlı bir farklılık görülmemiştir ($p > 0,05$).

Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda saklanan çiçek balına bakıldığında başlangıç nem değeri %16,9±0,2 iken 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C’de saklanan numunelerin 24. ay sonunda nem değerleri sırasıyla %16,8±0,2, %16,8±0,1 ve %16,7±0,0 olarak tespit edilmiştir. Başlangıç nem değeri %15,2±0,0 olan çam balında ise bu değerler sırası ile %15,1±0,3, 15,0±0,4 ve 14,9±0,6’dır.

Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajdaki çiçek ve çam balı numunelerinin değişen sıcaklık ve süreye göre nem değerlerinde istatistiksel açıdan anlamlı bir farklılık görülmemiştir ($p > 0,05$).



Şekil 5.1 Cam kavanoz ve geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda farklı sıcaklıklarda saklanan çiçek ve çam ballarının nem değişim grafiği

Literatüre bakıldığında saklama koşullarının balın nem değeri üzerine etkisinin çok fazla incelenmediği görülmüştür. Bir çalışmada 6 ay boyunca oda koşullarında ve buzdolabında cam kavanoz ve pet ambalajda bekletilen Yateí bal örneklerinin nem değerleri belirli aralıklarla ölçülmüştür. Sonuçlara bakıldığında oda sıcaklığında korunan örneklerin nemi, 90 güne kadar cam kavanozda %26,5, plastik ambalajda %26,8 artmış; daha sonra için anlamlı değişiklikler görülmemiştir. Buzdolabında depolanan numuneler için nem değerlerinin, kullanılan ambalaj tipine bakılmaksızın sabit kaldığı görülmüştür [49]. Diğer bir çalışmada ise 6 farklı bal çeşidi (Tualang, Gelam, Ananas, Akasya, Kelulut ve Manuka) 4 °C'deki buzdolabında bekletilmiş ve 6 ay sonunda nem, elektriksel iletkenlik, kül, pH, serbest asitlik, HMF değerleri ile antioksidan değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında nem değerlerinde %0,1-0,4 artış olduğu görülmüştür. Bu az miktardaki artışın balın higroskopik özelliğinden dolayı buzdolabındaki nemi almasından dolayı kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir [9].

Cam ambalajda bulunan çiçek ve çam balı örneklerinin başlangıç ve altı aylık periyotlar sonunda saptanan HMF değerleri Tablo 5.5'te, geçirimsiz ambalajlarda bulunan örneklerin nem değerleri ise Tablo 5.6'da verilmiştir. Tüm numunelerdeki HMF değişimleri Şekil 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.5 Cam kavanozda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen HMF değerleri

Bal Türü	Sıcaklık	HMF değeri (mg/kg)				
		0. gün	6. ay	12. ay	18. ay	24. ay
Çiçek Balı	4±2°C	11,3±0,1 ^{cAI}	11,6±0,2 ^{bcBI}	12,3±0,6 ^{abBI}	12,5±0,5 ^{aBI}	12,9±0,4 ^{aBI}
	25±2°C	11,3±0,1 ^{eAI}	19,6±0,6 ^{dBI}	24,6±0,9 ^{cBI}	50,6±2,3 ^{bBI}	65,8±3,4 ^{aBI}
	35±2°C	11,3±0,1 ^{eAI}	176,8±14,3 ^{dAI}	301,4±16,3 ^{cAI}	602,3±40,9 ^{bAI}	1086,8±95,2 ^{aAI}
Çam Balı	4±2°C	6,1±0,2 ^{aAII}	6,2±0,6 ^{aBII}	6,4±0,0 ^{aBII}	6,5±0,4 ^{aBII}	6,5±0,6 ^{aBII}
	25±2°C	6,1±0,2 ^{dAII}	7,2±0,0 ^{cdBII}	7,8±0,5 ^{cBII}	15,1±1,0 ^{bBII}	18,5±1,3 ^{aBII}
	35±2°C	6,1±0,2 ^{eAII}	58,6±3,3 ^{dAII}	88,9±6,0 ^{cAII}	198,4±10,0 ^{bAII}	329,8±10,3 ^{aAII}

* Aynı satırdaki farklı küçük harfler (a-e); aynı bal türü ve sıcaklıkta farklı süreler arasındaki ortalama HMF değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0,05$). Aynı sütundaki farklı büyük harfler (A-B); aynı bal türü ve sürede farklı sıcaklıklar arasındaki ortalama HMF değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0,05$). Aynı sütundaki farklı roma rakamları (I- II); aynı süre ve sıcaklıkta farklı bal türleri arasındaki ortalama HMF değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0,05$).

Cam kavanozda bulunan çiçek balının başlangıç HMF değeri 11,3±0,1 mg/kg iken 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C’de 24 ay saklanan numunelerin HMF değerleri sırasıyla 12,9±0,4, 65,8±3,4 ve 1086,8±95,2 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 4±2°C’de muhafaza edilen balların HMF değerleri Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’nde sınır değer olarak belirtilen 40 mg/kg’ı aşmazken; 25±2°C’de muhafaza edilen çiçek balının 18. aydan, 35±2°C’de muhafaza edilen çiçek balının 6. aydan limiti aştığı görülmektedir. Başlangıç HMF değeri 6,1±0,2 mg/kg olan çam balının 24 ay sonunda 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C’deki değerlerine bakıldığında sırasıyla 6,5±0,6, 18,5±1,3 ve 329,8±10,3 mg/kg olarak görülmektedir. 4±2°C ve 25±2°C’de muhafaza edilen balların HMF değerleri 40 mg/kg limit değerini aşmazken, 35±2°C’de muhafaza edilen çam balının 6. aydan limiti aştığı görülmektedir.

Cam kavanozda muhafaza edilen çiçek balında 4±2°C’de anlamlı bir HMF artışı görülürken ($p<0,05$), aynı koşuldaki çam balında anlamlı bir artış görülmemiştir ($p>0,05$). Her iki bal türünde de 25±2°C ve 35±2°C’de anlamlı artışlar görülmüştür ($p<0,05$). 25±2°C muhafaza edilen çiçek balında her 6 ayda bir anlamlı artış görülürken aynı koşuldaki çam balında ise 12. aydan sonra anlamlı bir artış görülmektedir ($p<0,05$). 25±2°C’de muhafaza edilen çiçek balının başlangıç HMF değeri 24 ay sonunda yaklaşık 6 katına çıkarken çam balında ise yaklaşık 3 katına çıkmıştır. Her iki bal türünde de en fazla artış 35±2°C’de görülmüştür. 35±2°C’de muhafaza edilen çiçek balının başlangıç

HMF değeri 24 ay sonunda yaklaşık 96 katına çıkarken çam balında ise yaklaşık 54 katına çıkmıştır.

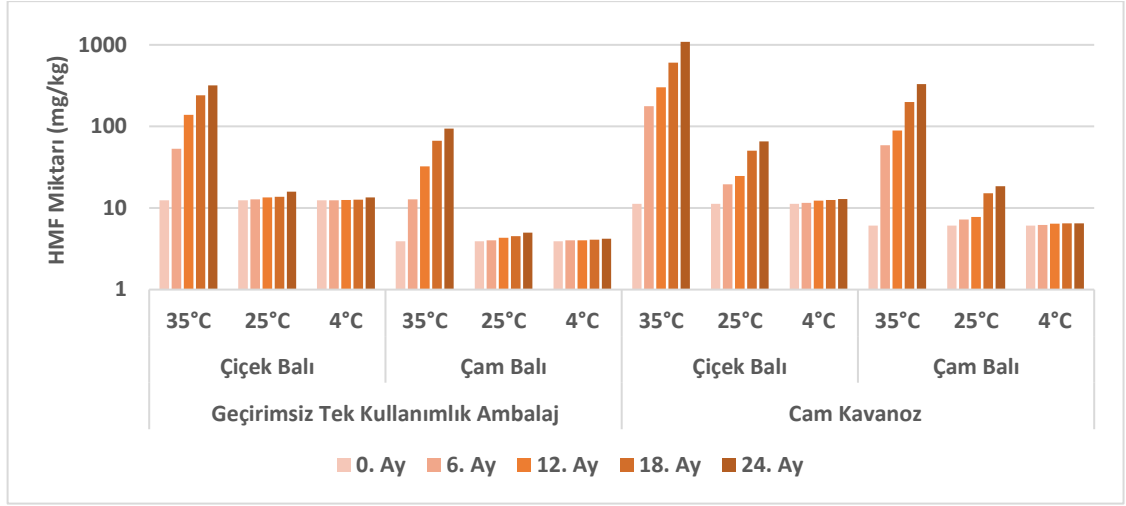
Tablo 5.6 Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen HMF değerleri

Bal Türü	Sıcaklık	HMF değeri (mg/kg)				
		0. gün	6. ay	12 ay	18. ay	24. ay
Çiçek Balı	4±2°C	12,4±0,1 ^{bAI}	12,4±0,4 ^{bBI}	12,5±0,3 ^{bBI}	12,7±0,2 ^{bBI}	13,5±0,1 ^{aBI}
	25±2°C	12,4±0,1 ^{cAI}	12,8±0,2 ^{cBI}	13,5±0,1 ^{bBI}	13,7±0,3 ^{bBI}	15,8±0,4 ^{aBI}
	35±2°C	12,4±0,1 ^{cAI}	53,4±2,2 ^{dAI}	139,3±9,3 ^{cAI}	240,7±16,7 ^{bAI}	318,8±17,6 ^{aAI}
Çam Balı	4±2°C	3,9±0,3 ^{aAII}	4,0±0,1 ^{aBII}	4,0±0,2 ^{aBII}	4,1±0,4 ^{aBII}	4,2±0,1 ^{aBII}
	25±2°C	3,9±0,3 ^{dAII}	4,0±0,0 ^{cdBII}	4,3±0,3 ^{bcBII}	4,5±0,4 ^{bBII}	5,0±0,1 ^{aBII}
	35±2°C	3,9±0,3 ^{eAII}	12,8±1,0 ^{dAII}	32,4±2,6 ^{cAII}	66,6±3,0 ^{bAII}	93,7±6,9 ^{aAII}

* Aynı satırdaki farklı küçük harfler (a-e); aynı bal türü ve sıcaklıkta farklı süreler arasındaki ortalama HMF değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05). Aynı sütundaki farklı büyük harfler (A-B); aynı bal türü ve sürede farklı sıcaklıklar arasındaki ortalama HMF değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05). Aynı sütundaki farklı roma rakamları (I- II); aynı süre ve sıcaklıkta farklı bal türleri arasındaki ortalama HMF değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05).

Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan çiçek balının başlangıç HMF değeri 12,4±0,4 mg/kg iken 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C’de 24 ay saklanan numunelerin HMF değerleri sırasıyla 13,5±0,1, 15,8±0,4 ve 318,8±17,6 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 4±2°C ve 25±2°C’de muhafaza edilen balların HMF değerleri Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’nde sınır değer olarak belirtilen 40 mg/kg’ı aşmazken; 35±2°C’de muhafaza edilen çiçek balının 6. aydan limiti aştığı görülmektedir. Başlangıç HMF değeri 3.9±0,3 mg/kg olan çam balının 24 ay sonunda 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C’deki değerlerine bakıldığında sırasıyla 4.2±0,1, 5,0±0,1 ve 93,7±6,9 mg/kg olarak görülmektedir. 4±2°C ve 25±2°C’de muhafaza edilen balların HMF değerleri 40 mg/kg limit değerini aşmazken, 35±2°C’de muhafaza edilen çam balının 18. aydan limiti aştığı görülmektedir.

Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda muhafaza edilen her iki bal türünde de 4±2°C ‘de anlamlı bir HMF artışı görülmezken (p>0,05), 25±2°C ve 35±2°C’de anlamlı artışlar görülmüştür (p<0,05). En fazla artışın görüldüğü 35±2°C’de; çiçek balının başlangıç HMF değeri 24 ay sonunda yaklaşık 26 katına çıkarken çam balında ise yaklaşık 24 katına çıkmıştır.



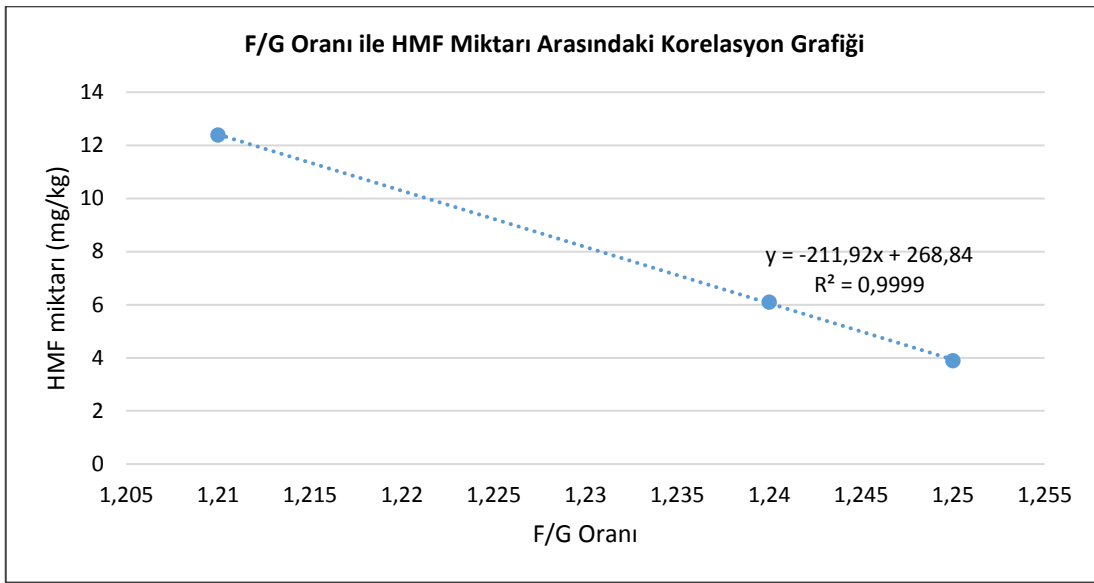
Şekil 5.2 Cam kavanoz ve geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda farklı sıcaklıklarda saklanan çiçek ve çam ballarının HMF değişim grafiği

Yapılan bir çalışmada farklı firmalardan temin edilen süzme çiçek ve çam balı örneklerinin HMF ve diastaz aktiviteleri üzerine farklı muhafaza sıcaklıklarının ($10\pm 2^\circ\text{C}$, $22\pm 2^\circ\text{C}$, $35\pm 2^\circ\text{C}$) etkisi araştırılmış ve 12 ay boyunca her 3 ayda bir diastaz ve HMF değerleri incelenmiştir. Çalışmamızın sonucuna benzer şekilde $10\pm 2^\circ\text{C}$ ve $22\pm 2^\circ\text{C}$ 'de örneklerin ortalama HMF değerleri 40 mg/kg 'ı aşmazken, $35\pm 2^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edilen örneklerde HMF hızlı bir şekilde artarak 6. aydan itibaren 40 mg/kg 'ın üzerine çıktığı belirtilmiştir [31]. Isıtmanın balın HMF ve diastaz değerleri üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada 5 farklı botanik orijine sahip bal örnekleri (çam, portakal, ayçiçeği, pamuk, kekik) 35 , 45 , 55 , 65 ve 75°C 'de 24 saat boyunca ısıtılıp HMF ve diastaz değerlerindeki değişimler incelenmiş. Sonuçlara bakıldığında balların ısı direncinin botanik orijine göre değiştiği; ısıya en dirençli balın çam ve sonrasında portakal balı olduğu görülmüştür. Bu balların HMF değerlerinin 65°C 'de halen düşükken diğer sıcaklıklarda 40 mg/kg 'ı aştığı görülmektedir [50]. Diğer bir çalışmada *Apis mellifera* ve *Apis florea* bal arıları tarafından elde edilen balların kimyasal özellikleri üzerinde ısı, süre ve depolama periyodunun etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucuna göre baldaki HMF değişiminin proste uygulanan ısıya ve ısıtma süresine bağlı olduğu görülmüştür. Ayrıca *Apis florea* balının ısıya karşı daha dirençli olduğu ve HMF artışının daha az olduğu tespit edilmiştir [51]. HMF değişiminin çam balında çiçek balına göre daha az olması pH farklılığına bağlanabilir. Ballardaki HMF miktarındaki farklılık depolama şartları ve ısı işleminden çok balın pH ve bitki kaynağına bağlı olduğu belirtilmektedir [52]. HMF'nin oluştuğu optimum pH aralığını 2,7-3,9 olarak belirtilmektedir [53]. Yapılan bir çalışmada

portakal, okaliptüs, sulla ve kestane balında uygulanan ısı işlem boyunca meydana gelen HMF değişimleri tespit edilmiş ve HMF oluşum kinetiği incelenmiştir. Sonuç olarak 50°C'nin altında sıcaklık uygulanan ballarda HMF değişiminin pH ve asitlik gibi balın özelliklerine bağlı olduğu görülmüştür. Ayrıca balların HMF limitlerinin balın pH değerine göre verilmesinin (pH<4 ise limitin 40 mg/kg olması, pH>4 ise 20-25mg/kg gibi daha düşük limit verilmesi) daha faydalı olabileceği belirtilmektedir [54]. Benzer bir durum çam balı ile hayıt balını raf ömrünün belirlenmesi amacıyla yürütülen bir çalışmada da görülmektedir. Çam balının başlangıçtaki HMF miktarının hayıt balına göre daha düşük olması hayıt balının pH değerinin çam balına göre daha düşük olmasından kaynaklanabileceği belirtilmektedir [55]. Bu durumda çam balındaki HMF değişimlerinin çiçek balına göre daha az olması durumunu çam balının pH değerinin (pH 4,5-6,5) çiçek balının pH değerinden (pH 3,5-4,5) daha yüksek olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Balın depolama süresi, botanik kaynak ve fruktoz/glukoz oranının baldaki HMF miktarı üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada botanik orijin, sıcaklık ve depolama süresinin HMF miktarını etkilediği görülmüştür. Taze ballarda HMF miktarı çok düşük miktarda iken 20°C'nin üzerinde hızla arttığı belirtilmektedir. Balın elde edildiği bitki orijininin HMF miktarını etkilediği ayrıca düşük pH'lı ballarda HMF'nin daha fazla oluştuğu tespit edilmiştir. Fruktoz/Glukoz oranı ile HMF oluşumu arasındaki korelasyona bakıldığında negatif bir korelasyon olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin HMF'nin fruktozun dehidrasyonu ile oluşmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [44]. Bizim çalışmamızda da benzer şekilde bir sonuç görülmektedir. Çiçek ve çam ballarının başlangıç Fruktoz/Glukoz oranları ile HMF miktarı arasındaki negatif korelasyon Tablo 5.7 ve Şekil 5.3'de görülmektedir.

Tablo 5.7 Balların fruktoz/glikoz oranı ile HMF miktarları arasındaki korelasyon

Bal Türü	Fruktoz Oranı (F)	Glikoz Oranı (G)	F/G	HMF miktarı (mg/kg)
Kavanoz Çiçek Balı	38,8	33,7	1,15	11,3
Tek Kullanımlık Geçirimsiz Ambalaj Çiçek Balı	37,5	31	1,21	12,4
Kavanoz Çam Balı	33,2	26,8	1,24	6,1
Tek Kullanımlık Geçirimsiz Ambalaj Çam Balı	34,8	27,8	1,25	3,9



Şekil 5.3 Fruktoz/Glikoz oranı ile HMF miktarı arasındaki korelasyon grafiği

Cam ambalajda bulunan çiçek ve çam balı örneklerinin başlangıç ve altı aylık periyotlar sonunda tespit edilen diastaz değerleri Tablo 5.8’de, ışık geçirmez ambalajda bulunan örneklerin diastaz değerleri ise Tablo 5.9’de verilmiştir. Tüm numunelerdeki diastaz değişimleri Şekil 5.4’de gösterilmiştir.

Cam kavanozda bulunan çiçek balının başlangıç diastaz değeri $14,3 \pm 0,3$ iken $4 \pm 2^\circ\text{C}$, $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ve $35 \pm 2^\circ\text{C}$ ’de 24 ay saklanan numunelerin diastaz değerleri sırasıyla 13,1, 10,4 ve 7,1 olarak tespit edilmiştir. $4 \pm 2^\circ\text{C}$ ve $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ’de muhafaza edilen balların diastaz değerleri Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’nde minimum sınır değer olarak belirtilen 8’in altına inmezken $35 \pm 2^\circ\text{C}$ ’de muhafaza edilen çiçek balının 12. aydan limitin altına düştüğü görülmektedir. Başlangıç diastaz değeri $13,5 \pm 0,0$ olan çam balının 24 ay sonunda

4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C'deki değerlerine bakıldığında sırasıyla 11,9±0,1, 10,9±0,1 ve 10,4±0,1 olarak tespit edildiği ve 8 limit değerinin altına düşmedikleri görülmektedir.

Tablo 5.8 Cam ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen diastaz değerleri

Bal Türü	Sıcaklık	Diastaz sayısı				
		0. gün	6. ay	12. ay	18. ay	24. ay
Çiçek Balı	4±2°C	14,3±0,3 ^{aAI}	14,1±0,3 ^{abAI}	13,8±0,3 ^{bcAI}	13,5±0,4 ^{cdAI}	13,1±0,2 ^{dAI}
	25±2°C	14,3±0,3 ^{aAI}	11,9±0,3 ^{bBII}	11,9±0,2 ^{bBI}	10,9±0,2 ^{cBII}	10,4±0,2 ^{dBII}
	35±2°C	14,3±0,3 ^{aAI}	8,1±0,2 ^{bCII}	7,8±0,2 ^{bcCII}	7,8±0,8 ^{bcCII}	7,1±0,2 ^{cCII}
Çam Balı	4±2°C	13,5±0,0 ^{aAII}	12,5±0,2 ^{bAII}	12,5±0,1 ^{bAII}	11,9±0,4 ^{cAII}	11,9±0,1 ^{cAII}
	25±2°C	13,5±0,0 ^{aAII}	12,5±0,7 ^{bAI}	11,9±0,2 ^{cBI}	11,4±0,1 ^{cdBI}	10,9±0,1 ^{dBI}
	35±2°C	13,5±0,0 ^{aAII}	12,0±0,2 ^{bAI}	11,8±0,2 ^{cBI}	11,1±0,1 ^{dBI}	10,4±0,1 ^{eCI}

* Aynı satırdaki farklı küçük harfler (a-e); aynı bal türü ve sıcaklıkta farklı süreler arasındaki ortalama diastaz değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05). Aynı sütundaki farklı büyük harfler (A-C); aynı bal türü ve sürede farklı sıcaklıklar arasındaki ortalama diastaz değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05). Aynı sütundaki farklı roma rakamları (I- II); aynı süre ve sıcaklıkta farklı bal türleri arasındaki ortalama diastaz değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05).

Cam kavanozda muhafaza edilen her iki bal türünün diastaz değerlerinde 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C'de anlamlı düşüşler görülmüştür (p<0,05). Sıcaklık yükseldikçe diastaz düşüş oranında artış gözlemlenmiştir. 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C'de muhafaza edilen çiçek balında başlangıca göre 24 ayın sonundaki diastaz düşüş oranları sırası ile %8, %27 ve %50 iken; çam balında sırası ile %12, %19 ve %22'dir.

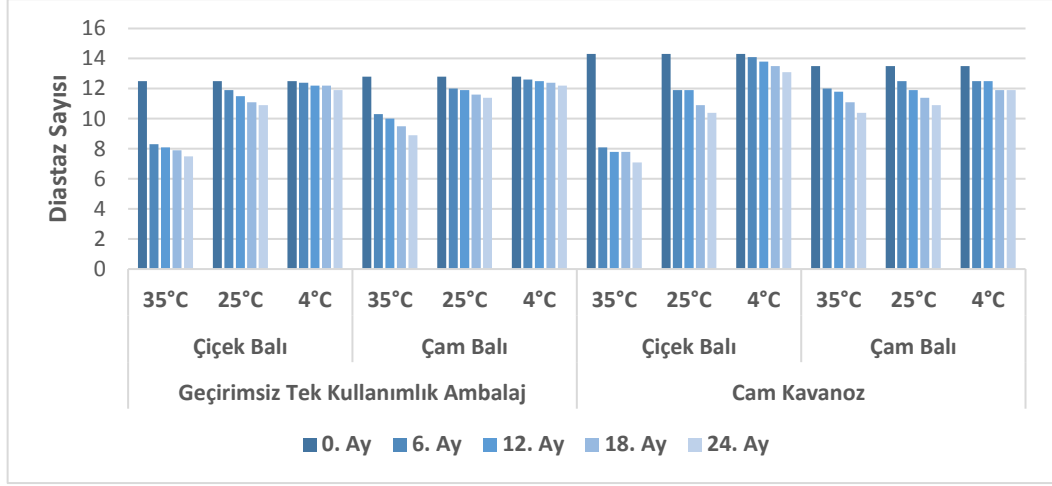
Tablo 5.9 Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen diastaz değerleri

Bal Türü	Sıcaklık	Diastaz sayısı				
		0. gün	6. ay	12. ay	18. ay	24. ay
Çiçek Balı	4±2°C	12,5±0,1 ^{aAII}	12,4±0,3 ^{aAI}	12,2±0,3 ^{abAI}	12,2±0,1 ^{abAI}	11,9±0,1 ^{bAII}
	25±2°C	12,5±0,1 ^{aAII}	11,9±0,6 ^{bAI}	11,5±0,1 ^{bcBII}	11,1±0,2 ^{cdBII}	10,9±0,1 ^{dBII}
	35±2°C	12,5±0,1 ^{aAII}	8,3±0,2 ^{bBII}	8,1±0,4 ^{bcCII}	7,9±0,1 ^{cCII}	7,5±0,1 ^{dCII}
Çam Balı	4±2°C	12,8±0,1 ^{aAI}	12,6±0,3 ^{abAI}	12,5±0,4 ^{abAI}	12,4±0,2 ^{abAI}	12,2±0,1 ^{bAI}
	25±2°C	12,8±0,1 ^{aAI}	12,0±0,2 ^{bBI}	11,9±0,1 ^{bBI}	11,6±0,2 ^{cBI}	11,4±0,1 ^{dBII}
	35±2°C	12,8±0,1 ^{aAI}	10,3±0,2 ^{bCI}	10,0±0,1 ^{bCI}	9,5±0,3 ^{cCI}	8,9±0,1 ^{dCI}

* Aynı satırdaki farklı küçük harfler (a-d); aynı bal türü ve sıcaklıkta farklı süreler arasındaki ortalama diastaz değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0,05$). Aynı sütundaki farklı büyük harfler (A-C); aynı bal türü ve sürede farklı sıcaklıklar arasındaki ortalama diastaz değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0,05$). Aynı sütundaki farklı roma rakamları (I- II); aynı süre ve sıcaklıkta farklı bal türleri arasındaki ortalama diastaz değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0,05$).

Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan çiçek balının başlangıç diastaz değeri 12,5 iken 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C’de 24 ay saklanan numunelerin diastaz değerleri sırasıyla 11,9±0,1, 10,9±0,1 ve 7,5±0,1 olarak tespit edilmiştir. 4±2°C ve 25±2°C’de muhafaza edilen balların diastaz değerleri Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’nde minimum sınır değer olarak belirtilen 8’in altına düşmezken 35±2°C’de muhafaza edilen çiçek balının 18. aydan limitin altına düştüğü görülmektedir. Başlangıç diastaz değeri 12,8±0,1 olan çam balının 24 ay sonunda 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C’deki değerlerine bakıldığında sırasıyla 12,2±0,1, 11,4±0,1 ve 8,9±0,1 olarak tespit edildiği ve 8 limit değerinin altına düşmedikleri görülmektedir.

Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda muhafaza edilen her iki bal türünün diastaz değerlerinde 4±2°C’de anlamlı düşüş görülmezken ($p>0,05$), 25±2°C ve 35±2°C’de anlamlı düşüşler görülmüştür ($p<0,05$). Sıcaklık yükseldikçe diastaz düşüş oranında artış gözlemlenmiştir. 4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C’de muhafaza edilen çiçek balında başlangıça göre 24 ayın sonundaki diastaz düşüş oranları sırası ile %5, %13 ve %40 iken; çam balında sırası ile %5, %11 ve %30’dur.



Şekil 5.4 Cam kavanoz ve geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda farklı sıcaklıklarda saklanan çiçek ve çam ballarının diastaz değişim grafiği

Yapılan bir çalışmada benzer şekilde 12 ay boyunca $10\pm 2^{\circ}\text{C}$, $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza çiçek ve çam ballarında $10\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki diastaz değerleri sınır değer olan 8'in altına düşmezken $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çiçek balları için bu değer 6. aydan itibaren 8'in altında saptandığı belirtilmiştir. Çalışmamızın sonucuna benzer şekilde çam ballarında ise hiçbir sıcaklıkta diastaz değerleri 8'in altına düşmediği görülmektedir [31]. Diğer bir çalışmada tropikal şartlarda ($35-40^{\circ}\text{C}$) muhafaza edilen Brezilya ballarında meydana gelen değişimler incelenmiş; bu kapsamda diastaz değerleri analiz edilmiştir. 6 ay sonundaki diastaz düşüş oranları %67-71 arasında olduğu görülmektedir [32]. Çalışmamızda kavanozda muhafaza edilen çiçek balı numunelerinin 6 ay sonundaki diastaz değerlerindeki azalma oranının daha az olduğu (%43) görülmektedir. Değişim oranının daha düşük olması muhafaza sıcaklığının 35°C 'de sabit kalması olması gösterilebilir. Başka bir çalışmada farklı botanik orijinli ballar 18 ay boyunca oda sıcaklığında (25°C) saklanmıştır. 12. ve 18. ay sonunda narenciye, kestane, ökaliptus ve multifloral ballardaki diastaz değişim oranları sırasıyla %19 ve %42, %16 ve %23, %24 ve %34, %16 ve %29 şeklinde tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızdaki 25°C 'de saklanan kavanoz çiçek ballarının 12. ve 18. ay sonunda diastaz değişim oranları (%17 ve %24) ile bu çalışmada incelenen kestane ve multifloral ballardaki diastaz değişim oranları benzerlik göstermekte olup narenciye ve ökaliptus ballarında değişimin daha fazla olduğu görülmüştür [56]. Bizim çalışmamıza benzer bir çalışmada kavanoz ve pet ambalajda, oda sıcaklığı ve buzdolabında saklanan bal numunelerinin diastaz değişimlerine bakıldığında, ilk 15 günde tüm ballarda diastaz değerlerinin düştüğü

görülmüştür. Oda sıcaklığında saklanan numunelerde 90. günde enzim aktivitesinin tamamen yok olduğu tespit edilmiştir. Buzdolabında saklanan numunelerde 180. güne kadar düşüş gözlenmekle birlikte yasal limitin altına inmediği görülmektedir. Oda ve buzdolabı sıcaklığında saklanan numunelerdeki bu farklılık oda sıcaklığındaki balların pH değerlerinde daha fazla oranda düşüş olması ve bu yüzden enzim aktivitesinin daha fazla etkilendiği şeklinde açıklanmaktadır [49]. Buna paralel olarak çalışmamızdaki çiçek balı numunelerindeki diastaz değişimlerinin çam balına göre daha fazla olması da çiçek balının pH değerlerinin çam balına göre daha düşük olmasına bağlanabilir.

Cam ambalajda bulunan çiçek ve çam balı örneklerinin altı aylık periyotlar sonunda tespit edilen şeker içerikleri Tablo 5.10'da geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan örneklerin şeker içerikleri ise Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.10 Cam ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen yüzde şeker değerleri

Şeker Türü	Bal Türü	Sıcaklık (°C)	0. ay	6. ay	12. ay	18. ay	24. ay
Fruktoz	Çiçek	4	38,8±1,4 ^{baI}	38,9±1,0 ^{baI}	38,9±0,6 ^{abBI}	39,0±0,3 ^{abBI}	40,4±0,4 ^{aAI}
		25	38,8±1,4 ^{baI}	39,1±1,0 ^{baI}	39,3±0,3 ^{abBI}	39,9±0,2 ^{abABI}	40,8±0,3 ^{aAI}
		35	38,8±1,4 ^{baI}	40,2±0,6 ^{abAI}	40,3±0,3 ^{abAI}	40,7±1,1 ^{aAI}	41,0±1,2 ^{aAI}
	Çam	4	33,2±0,6 ^{baII}	34,8±0,2 ^{abII}	34,7±0,7 ^{aBII}	34,7±0,1 ^{aBII}	34,7±0,4 ^{abII}
		25	33,2±0,6 ^{baII}	35,1±0,4 ^{aABII}	35,3±0,2 ^{aABII}	35,4±0,3 ^{aABII}	35,4±0,3 ^{aABII}
		35	33,2±0,6 ^{baII}	35,6±0,2 ^{aAII}	35,9±0,2 ^{aAII}	35,9±0,6 ^{aAII}	36,0±0,5 ^{aAII}
Glukoz	Çiçek	4	33,7±1,6 ^{aAI}	34,1±1,2 ^{aBI}	34,1±1,4 ^{aBI}	34,1±0,2 ^{aBI}	34,2±0,2 ^{aBI}
		25	33,7±1,6 ^{aAI}	35,0±0,3 ^{abABI}	35,0±0,5 ^{abABI}	35,1±0,3 ^{abABI}	35,2±0,7 ^{aABI}
		35	33,7±1,6 ^{aAI}	36,1±1,1 ^{aAI}	36,4±0,9 ^{aAI}	36,4±0,3 ^{aAI}	36,5±1,2 ^{aAI}
	Çam	4	26,8±0,4 ^{aAII}	27,1±0,2 ^{aBII}	27,1±0,6 ^{aBII}	27,2±0,2 ^{aBII}	27,2±0,5 ^{aBII}
		25	26,8±0,4 ^{aAII}	27,7±0,5 ^{aABII}	27,8±0,2 ^{aABII}	28,0±0,3 ^{aABII}	28,0±0,3 ^{aABII}
		35	26,8±0,4 ^{aAII}	27,9±0,2 ^{aAII}	28,5±0,5 ^{aAII}	29,1±0,1 ^{aAII}	29,1±0,2 ^{aAII}
Sakaroz	Çiçek	4	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}
		25	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}
		35	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}
	Çam	4	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}
		25	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}
		35	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{aAI}
Turanoz	Çiçek	4	1,5±0,1 ^{aAI}	1,5±0,2 ^{aAI}	1,5±0,2 ^{aAI}	1,6±0,1 ^{aAII}	1,6±0,2 ^{aAII}
		25	1,5±0,1 ^{aAI}	1,5±0,2 ^{aAII}	1,5±0,2 ^{aAII}	1,6±0,2 ^{aAII}	1,6±0,1 ^{abBI}
		35	1,5±0,1 ^{baI}	1,7±0,2 ^{abAII}	1,7±0,2 ^{abAII}	1,8±0,2 ^{aAII}	1,8±0,1 ^{aAII}
	Çam	4	1,7±0,2 ^{aAI}	1,8±0,2 ^{aAI}	1,8±0,2 ^{aAI}	1,8±0,2 ^{aAI}	1,8±0,1 ^{aAI}
		25	1,7±0,2 ^{baI}	2,0±0,2 ^{aAI}	2,0±0,2 ^{aAI}	2,0±0,2 ^{aAI}	2,0±0,2 ^{aAI}
		35	1,7±0,2 ^{baI}	2,0±0,2 ^{abAI}	2,0±0,2 ^{abAI}	2,0±0,2 ^{abAI}	2,2±0,3 ^{aAI}
Maltoz	Çiçek	4	1,8±0,1 ^{aAI}	2,0±0,2 ^{aAI}	2,0±0,0 ^{aAII}	2,0±0,1 ^{aAII}	2,0±0,2 ^{aAII}
		25	1,8±0,1 ^{aAI}	1,9±0,1 ^{aAI}	1,8±0,2 ^{aABII}	1,9±0,1 ^{aABII}	1,9±0,2 ^{aAII}
		35	1,8±0,1 ^{baI}	1,7±0,1 ^{baBII}	1,7±0,2 ^{baBII}	1,8±0,1 ^{baBII}	2,2±0,2 ^{aAII}
	Çam	4	1,7±0,1 ^{caI}	1,6±0,0 ^{caBII}	2,4±0,2 ^{baBI}	2,7±0,1 ^{caCI}	2,3±0,2 ^{baCI}
		25	1,7±0,1 ^{caI}	1,6±0,1 ^{caBII}	2,4±0,1 ^{baBI}	3,2±0,1 ^{aBI}	3,1±0,1 ^{aBI}
		35	1,7±0,1 ^{daI}	2,9±0,3 ^{caCI}	3,1±0,3 ^{caCI}	3,8±0,3 ^{baAI}	4,4±0,3 ^{aAI}
Trehaloz	Çiçek	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-
	Çam	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-

Tablo 5.10 Cam ambalajda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin farklı sıcaklıklarda 6 ay aralıkla değişen yüzde şeker değerleri (devamı)

Şeker Türü	Bal Türü	Sıcaklık (°C)	0. ay	6. ay	12. ay	18. ay	24. ay
İzomaltoz	Çiçek	4	0,5±0,0 ^{cAII}	0,6±0,0 ^{bBII}	0,7±0,1 ^{aAII}	0,3±0,0 ^{dCII}	0,5±0,0 ^{cBII}
		25	0,5±0,0 ^{bAII}	0,7±0,1 ^{aAII}	0,4±0,0 ^{cCII}	0,4±0,0 ^{cBII}	0,5±0,0 ^{bBII}
		35	0,5±0,0 ^{cAII}	0,4±0,0 ^{dCII}	0,6±0,0 ^{bBII}	0,6±0,0 ^{bAII}	0,9±0,1 ^{aAII}
	Çam	4	1,8±0,1 ^{cAI}	2,3±0,2 ^{bBI}	2,6±0,2 ^{aBI}	1,8±0,1 ^{cCI}	2,5±0,1 ^{abBI}
		25	1,8±0,1 ^{dAI}	2,3±0,1 ^{cBI}	3,3±0,2 ^{aAI}	2,7±0,1 ^{bBI}	2,7±0,1 ^{bBI}
		35	1,8±0,1 ^{cAI}	3,3±0,2 ^{bAI}	3,3±0,2 ^{bAI}	3,4±0,2 ^{bAI}	3,8±0,2 ^{aAI}
Erloz	Çiçek	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-
	Çam	4	1,5±0,1 ^{aA}	1,2±0,1 ^{bA}	1,2±0,1 ^{bA}	1,0±0,1 ^{cA}	1,0±0,0 ^{cA}
		25	1,5±0,1 ^{aA}	1,2±0,1 ^{bA}	1,0±0,1 ^{cB}	0,4±0,0 ^{dB}	0,3±0,0 ^{dB}
		35	1,5±0,1 ^{aA}	0,2±0,0 ^{bB}	-	-	-
Melezitöz	Çiçek	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-
	Çam	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-
Maltotriöz	Çiçek	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-
	Çam	4	0,8±0,1 ^{aA}	0,7±0,1 ^{bA}	-	-	-
		25	0,8±0,1 ^{aA}	0,7±0,1 ^{bA}	-	-	-
		35	0,8±0,1 ^{aA}	0,7±0,1 ^{bA}	-	-	-

-: Tespit edilemedi.

* Aynı satırdaki farklı küçük harfler (a-d); aynı bal türü ve sıcaklıkta farklı süreler arasındaki ortalama şeker değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0,05$). Aynı sütundaki farklı büyük harfler (A-C); aynı bal türü ve sürede farklı sıcaklıklar arasındaki ortalama şeker değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0,05$). Aynı sütundaki farklı roma rakamları (I- II); aynı süre ve sıcaklıkta farklı bal türleri arasındaki ortalama şeker değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0,05$).

Kavanoz çiçek ve çam balı numunelerinde trehaloz ve melezitöz tespit edilememiştir.

4±2°C, 25±2°C ve 35±2°C'de muhafaza edilen kavanoz çiçek balı numunelerindeki fruktoz miktarlarında artışın istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı ($p>0,05$) fakat çam balı

numunelerinde fruktoz miktarının depolama süresince tüm sıcaklıklarda anlamlı bir şekilde arttığı görülmektedir ($p<0,05$). $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çam balında başlangıca göre 24 ayın sonundaki fruktoz artışı sırasıyla %5, %7 ve %8'dir. Glukoz miktarındaki değişimlere bakıldığında $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çiçek balı numunelerinde anlamlı bir artış görülmezken ($p>0,05$); $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çiçek ballarında anlamlı bir artış görülmektedir ($p<0,05$). $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çiçek balında başlangıca göre 24 ayın sonundaki glukoz artış oranı %8 olarak tespit edilmiştir. Çam balı numunelerinin glukoz miktarlarında $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de anlamlı artış görülmezken ($p>0,05$); $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çam ballarında anlamlı bir artış görülmektedir ($p<0,05$). $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çiçek balında başlangıca göre 24 ayın sonundaki glukoz artış oranları sırasıyla %4 ve %9 olarak belirlenmiştir.

Başlangıçta %0,1 sakaroz içeren kavanoz çiçek ve çam ballarının sakaroz miktarlarında hiçbir sıcaklıkta değişim görülmemiştir.

$4\pm 2^{\circ}\text{C}$, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de kavanozda muhafaza edilen çiçek ballarının turanoz miktarında depolama süresince meydana gelen artışların istatistiksel olarak anlamlı olmadığı görülmüştür ($p>0,05$). Çam balında ise sadece $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen numunelerde anlamlı bir artış görülmüştür ($p<0,05$). $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çam balında başlangıca göre 24 ayın sonundaki turanoz artış oranı %29 olarak tespit edilmiştir.

Kavanozdaki çiçek balı numunelerinin maltoz miktarında depolama süresince sadece $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de anlamlı bir artış görülmüş olup ($p<0,05$) $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki artışların istatistiksel olarak anlamlı olmadığı görülmüştür ($p>0,05$). $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çiçek balında başlangıca göre 24 ayın sonundaki maltoz artış oranı %22 olarak tespit edilmiştir. Çam balı numunelerinin maltoz miktarlarında ise depolama süresince tüm sıcaklıklarda anlamlı bir artış görülmüştür ($p<0,05$). $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çam ballarında başlangıca göre 24 ayın sonundaki maltoz artış oranları sırasıyla %35, %82 ve %159 olarak tespit edilmiştir.

Kavanozda muhafaza edilen çiçek ballarının izomaltoz miktarında sadece $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de anlamlı bir artış görülürken ve çam ballarını da tüm sıcaklıklarda anlamlı bir artış görülmüştür ($p<0,05$). $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilen çiçek ballarında başlangıca göre 24 ayın sonundaki izomaltoz artış oranı %80 olarak tespit edilirken $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve

35±2°C’de muhafaza edilen am ballarında sırasıyla %39, %50 ve %111 artış tespit edilmiştir.

Kavanoz iek balı numunelerinde erloz tespit edilememiştir. am ballarında ise tüm sıcaklıklarda depolama süresince anlamlı bir azalış görölmüştür ($p<0,05$). 35±2°C’de muhafaza edilen am ballarında 12. ayda hiç erloz tespit edilemezken, 4±2°C ve 25±2°C’de 24 ayın sonunda başlangıca göre sırasıyla %33 ve %80 azalma görölmüştür.

Kavanoz iek balı numunelerinde maltotrioz tespit edilememiştir. am ballarında ise tüm sıcaklıklarda 6. ayda başlangıca göre %13 azalış görölürken 12. ayda maltotrioz tespit edilememiştir.



Tablo 5.11 Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda farklı sıcaklıklarda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin 6 ay aralıkla değişen yüzde şeker değerleri ¹

Şeker Türü	Bal Türü	Sıcaklık (°C)	0. ay	6. ay	12. ay	18. ay	24. ay
Fruktoz	Çiçek	4	37,5±0,5 ^{bAI}	37,5±0,2 ^{bAI}	39,5±0,7 ^{aAI}	39,1±0,5 ^{aAI}	39,1±1,0 ^{aAI}
		25	37,5±0,5 ^{bAI}	37,7±0,8 ^{bAI}	39,2±0,3 ^{aAI}	39,1±1,0 ^{aAI}	39,2±0,2 ^{aAI}
		35	37,5±0,5 ^{dAI}	37,8±0,2 ^{cdAI}	38,8±0,5 ^{bAI}	38,6±0,7 ^{bcAI}	40,3±0,5 ^{aAI}
	Çam	4	34,8±0,3 ^{aAII}	33,5±0,2 ^{bcBII}	34,3±0,4 ^{abBII}	33,2±0,4 ^{cBII}	33,3±0,7 ^{cBII}
		25	34,8±0,3 ^{dAII}	35,2±0,3 ^{cdAII}	35,6±0,4 ^{bcAII}	35,8±0,3 ^{bBII}	36,8±0,2 ^{aAII}
		35	34,8±0,3 ^{bAII}	35,1±0,7 ^{bAII}	36,5±0,5 ^{aAII}	36,8±0,4 ^{aAII}	37,1±0,2 ^{aAII}
Glukoz	Çiçek	4	31,0±1,4 ^{aAI}	31,2±1,5 ^{aAI}	31,2±1,1 ^{aAI}	31,5±0,5 ^{aAI}	31,4±1,2 ^{aBI}
		25	31,0±1,4 ^{aAI}	31,1±1,0 ^{aAI}	31,6±1,0 ^{aAI}	31,9±0,2 ^{aAI}	32,3±0,8 ^{aABI}
		35	31,0±1,4 ^{bAI}	32,1±1,3 ^{abAI}	32,7±0,9 ^{abAI}	33,1±1,7 ^{abAI}	33,5±0,4 ^{aAI}
	Çam	4	27,8±0,2 ^{aAII}	27,9±0,5 ^{aAII}	27,9±0,3 ^{aBII}	28,0±0,3 ^{aBII}	28,1±1,4 ^{aBII}
		25	27,8±0,2 ^{cAII}	28,1±1,0 ^{bcAII}	28,7±0,6 ^{abcAII}	29,0±0,2 ^{abAII}	29,2±0,4 ^{abAII}
		35	27,8±0,2 ^{cAII}	28,4±0,5 ^{bcAII}	29,1±0,2 ^{abAII}	29,5±1,1 ^{aAII}	30,1±0,1 ^{aAII}
Sakaroz	Çiçek	4	0,2±0,0 ^{aAII}	0,1±0,0 ^{bAII}	0,1±0,0 ^{bAII}	0,1±0,0 ^{bAI}	-
		25	0,2±0,0 ^{aAII}	0,1±0,0 ^{bAI}	-	-	-
		35	0,2±0,0 ^{aAII}	-	-	-	-
	Çam	4	0,6±0,0 ^{aAI}	0,2±0,0 ^{bAI}	0,2±0,0 ^{bAI}	0,1±0,0 ^{cAI}	-
		25	0,6±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{bBI}	0,1±0,0 ^{bBI}	-	-
		35	0,6±0,0 ^{aAI}	0,1±0,0 ^{bBI}	-	-	-
Turanoz	Çiçek	4	1,5±0,0 ^{aAII}	1,6±0,2 ^{aAII}	1,6±0,2 ^{aAII}	1,6±0,2 ^{aAII}	1,6±0,1 ^{aCII}
		25	1,5±0,0 ^{bAII}	1,6±0,0 ^{abAII}	1,6±0,2 ^{abAII}	1,6±0,1 ^{abAII}	1,7±0,1 ^{aBII}
		35	1,5±0,0 ^{cAII}	1,8±0,2 ^{abAII}	1,6±0,0 ^{bcAII}	1,9±0,2 ^{aAII}	1,9±0,1 ^{aAII}
	Çam	4	1,8±0,1 ^{aAI}	1,9±0,1 ^{aAI}	1,8±0,1 ^{aBI}	1,9±0,2 ^{aAI}	1,8±0,0 ^{aBI}
		25	1,8±0,1 ^{bAI}	2,0±0,2 ^{aAI}	1,9±0,1 ^{abABI}	1,9±0,1 ^{abAI}	1,9±0,1 ^{abABI}
		35	1,8±0,1 ^{aAI}	2,0±0,3 ^{aAI}	2,0±0,0 ^{aAI}	2,1±0,2 ^{aAI}	2,1±0,2 ^{aAI}
Maltoz	Çiçek	4	2,0±0,1 ^{bAI}	2,0±0,1 ^{abAI}	2,0±0,0 ^{abAI}	2,2±0,2 ^{aAII}	1,9±0,1 ^{bBII}
		25	2,0±0,1 ^{abAI}	2,1±0,2 ^{aAI}	1,9±0,1 ^{bAI}	2,1±0,2 ^{aAII}	2,1±0,2 ^{aBII}
		35	2,0±0,1 ^{cAI}	2,0±0,1 ^{cAI}	2,0±0,1 ^{cAI}	2,3±0,2 ^{bAII}	2,7±0,1 ^{aAII}
	Çam	4	2,0±0,1 ^{bAI}	1,7±0,2 ^{cAII}	2,2±0,2 ^{bBII}	2,5±0,3 ^{aBI}	2,5±0,2 ^{aBI}
		25	2,0±0,1 ^{bAI}	1,7±0,2 ^{cAII}	2,2±0,2 ^{bBII}	2,7±0,2 ^{aBI}	2,7±0,2 ^{aBI}
		35	2,0±0,1 ^{cAI}	1,5±0,1 ^{dAII}	2,8±0,3 ^{bAII}	3,3±0,1 ^{aAI}	3,5±0,2 ^{aAI}

Tablo 5.11 Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda farklı sıcaklıklarda bulunan çiçek ve çam balı numunelerinin 6 ay aralıkla değişen yüzde şeker değerleri (devamı)

Şeker Türü	Bal Türü	Sıcaklık (°C)	0. ay	6. ay	12. ay	18. ay	24. ay
Trehaloz	Çiçek	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-
	Çam	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-
İzomaltoz	Çiçek	4	0,5±0,0 ^{bAII}	0,6±0,0 ^{aBII}	0,6±0,0 ^{aAII}	0,4±0,0 ^{cCII}	0,5±0,0 ^{bBII}
		25	0,5±0,0 ^{aAII}	0,5±0,0 ^{aBII}	0,5±0,0 ^{aBII}	0,5±0,0 ^{aBII}	0,5±0,0 ^{aBII}
		35	0,5±0,0 ^{aAII}	1,8±0,2 ^{aAI}	0,6±0,0 ^{bcAII}	0,7±0,1 ^{bAII}	0,7±0,1 ^{bAII}
	Çam	4	1,0±0,1 ^{cAI}	1,6±0,1 ^{aAI}	1,6±0,1 ^{aBI}	1,2±0,1 ^{bCI}	1,7±0,1 ^{aBI}
		25	1,0±0,1 ^{dAI}	1,5±0,1 ^{cBI}	1,5±0,0 ^{cBI}	1,6±0,1 ^{bBI}	1,7±0,1 ^{aBI}
		35	1,0±0,1 ^{cAI}	1,5±0,1 ^{bBII}	2,1±0,1 ^{aAI}	1,9±0,1 ^{aAI}	2,0±0,1 ^{aAI}
Erltoz	Çiçek	4	1,0±0,1 ^{aAII}	1,0±0,1 ^{aAII}	1,0±0,1 ^{aAII}	0,9±0,1 ^{aAII}	0,9±0,1 ^{aAII}
		25	1,0±0,1 ^{aAII}	0,7±0,1 ^{cBII}	0,9±0,1 ^{aAII}	0,8±0,0 ^{bcBII}	0,8±0,1 ^{bAII}
		35	1,0±0,1 ^{aAII}	0,6±0,1 ^{cCII}	0,9±0,1 ^{aAII}	0,7±0,0 ^{bcCII}	0,9±0,1 ^{aAII}
	Çam	4	2,9±0,2 ^{aAI}	2,4±0,1 ^{bAI}	2,5±0,1 ^{bAI}	2,5±0,1 ^{bAI}	2,5±0,1 ^{bAI}
		25	2,9±0,2 ^{aAI}	1,9±0,1 ^{bBI}	1,9±0,2 ^{bBI}	1,9±0,0 ^{bBI}	1,9±0,1 ^{bBI}
		35	2,9±0,2 ^{aAI}	1,9±0,1 ^{bBI}	1,9±0,1 ^{bBI}	1,3±0,1 ^{cCI}	1,8±0,1 ^{bBI}
Melezitoz	Çiçek	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-
	Çam	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-
Maltotrioz	Çiçek	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-
	Çam	4	-	-	-	-	-
		25	-	-	-	-	-
		35	-	-	-	-	-

-: Tespit edilemedi.

* Aynı satırdaki farklı küçük harfler (a-d); aynı bal türü ve sıcaklıkta farklı süreler arasındaki ortalama şeker değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05). Aynı sütundaki farklı büyük harfler (A-C); aynı bal türü ve sürede farklı sıcaklıklar arasındaki ortalama şeker değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05). Aynı sütundaki farklı roma rakamları (I- II); aynı süre ve sıcaklıkta farklı bal türleri arasındaki ortalama şeker değerlerinde anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir (p<0,05).

Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda muhafaza edilen çiçek ve çam balı numunelerinde trehaloz, melezitoz ve maltotrioz tespit edilememiştir.

Çiçek balında $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de fruktozda anlamlı artış ($p<0,05$) görülmüştür. Başlangıç değerlerine göre hesaplandığında 24 ayın sonunda $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de sırasıyla %4,3, %4,5 ve %7 artış olduğu tespit edilmiştir. Glukoz değerlerinde ise anlamlı bir değişim görülmemiştir ($p>0,05$).

Sakaroz miktarına bakıldığında tüm sıcaklıklarda anlamlı bir azalış tespit edilmiştir ($p<0,05$). Başlangıç sakaroz değeri $\%0,2\pm 0,0$ iken $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 24. ayda $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 12. ayda, $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ise 6. ayda tespit edilebilir limitin altına düşmüştür.

Turanoz, maltoz ve izomaltoz değerleri incelendiğinde sadece $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de anlamlı bir artış olduğu görülmektedir ($p<0,05$). 24 ayın sonunda başlangıç değerine göre turanoz, maltoz ve izomaltozda sırasıyla %26,7, %35 ve %40 artış olduğu tespit edilmiştir

Erloz değerlerine bakıldığında $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de anlamlı bir değişim olmadığı görülmektedir ($p<0,05$). $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve %35'de ise 24 ayın sonunda başlangıç değerine göre sırasıyla %20 ve %10 azalış olduğu görülmektedir.

Geçirimsiz tek kullanımlık ambalajdaki çam balının fruktoz değerlerine bakıldığında $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de değişken bir artış-azalış olduğu görülmektedir. Sadece 12. ayda yükseliş gözlenirken diğer aylarda azalış olduğu görülmektedir. Başlangıç değerine göre hesaplandığında fruktoz değerinde 24 ayın sonunda %4,3 azalış olduğu görülmektedir. $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ise anlamlı bir artış olduğu ($p<0,05$) ve başlangıç değerine göre 24 ayın sonunda fruktoz değerinin sırasıyla %5,7 ve %6,6 arttığı tespit edilmiştir.

Glukoz değerleri incelendiğinde sadece $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve %35'de anlamlı bir değişim olduğu ($p<0,05$) görülmektedir. 24 ayın sonunda başlangıç değerine göre $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve %35'de sırasıyla %5,0 ve %8,3 artış olduğu görülmektedir.

Sakaroz miktarına bakıldığında tüm sıcaklıklarda anlamlı bir azalış ($p<0,05$) tespit edilmiştir ($p<0,05$). Başlangıç sakaroz değeri $\%0,6\pm 0,0$ iken $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 24. ayda $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 18. ayda, $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ise 12. ayda tespit edilebilir limitin altına düşmüştür.

Turanoz değişimleri incelendiğinde çam balında $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki artışların istatistiksel olarak anlamlı olmadığı görülmüştür ($p>0,05$). 24 ayın sonunda

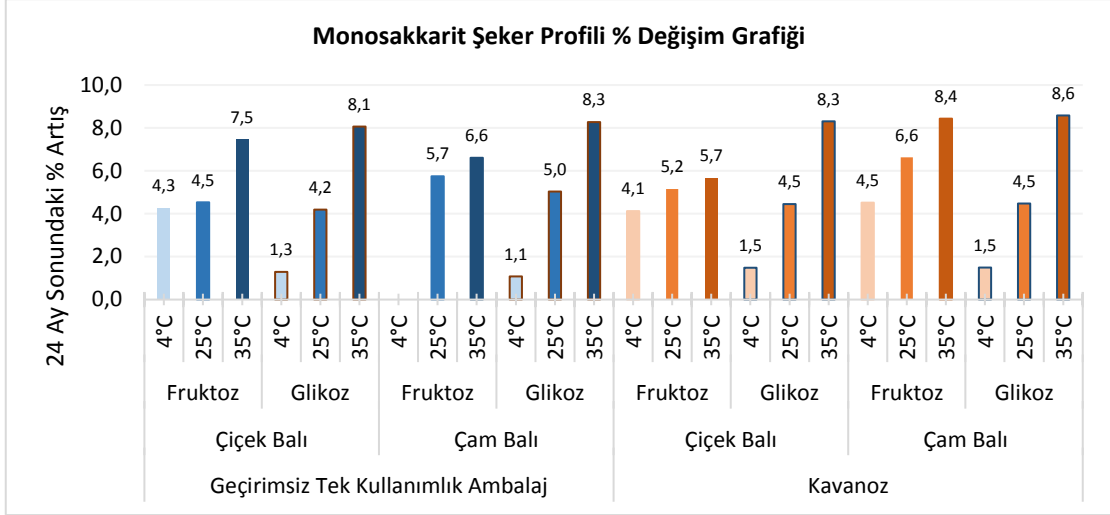
başlangıç değerine göre $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki numunelerin turanoz değerlerinde sırasıyla %5,5 ve %16,7 artış olduğu tespit edilmiştir.

Maltoz değerlerinde tüm sıcaklıklarda sadece 6. ayda bir düşüş görülürken diğer aylarda anlamlı bir artış olduğu görülmektedir ($p<0,05$). 24 ayın sonunda başlangıç değerine göre $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve 35°C 'deki numunelerin maltoz değerlerinde sırasıyla %25, %35 ve %75 artış olduğu tespit edilmiştir.

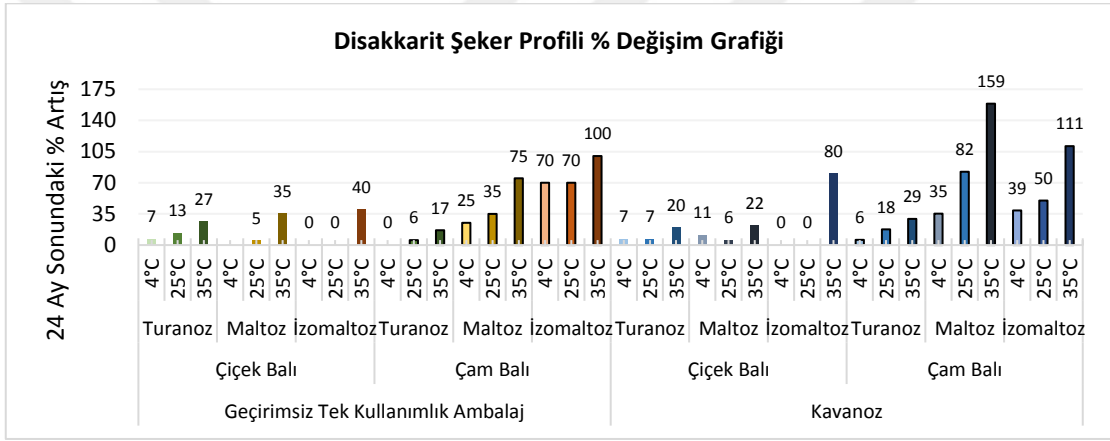
İzomaltoz değerlerinde $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de sadece 18. ayda bir düşüş görülürken diğer aylarda tüm sıcaklıklarda anlamlı artış olduğu, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ise tüm sıcaklıklarda anlamlı artış olduğu görülmektedir ($p<0,05$). 24 ayın sonunda başlangıç değerine göre $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve 35°C 'deki numunelerin izomaltoz değerlerinde sırasıyla %70, %70 ve %100 artış olduğu tespit edilmiştir.

Erloz miktarlarına bakıldığında $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de anlamlı bir azalış olduğu ($p<0,05$) görülmektedir. $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ise 6 ayda düşüş yaşanırken, 12. ayda sabit kaldığı, 18. ayda tekrar düşüş görüldükten sonra 24. ayda yükseldiği görülmektedir. 24 ayın sonunda başlangıç değerine göre $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve 35°C 'deki numunelerin erloz değerlerinde sırasıyla %13,8, %34,5 ve %37,9 azalış olduğu tespit edilmiştir.

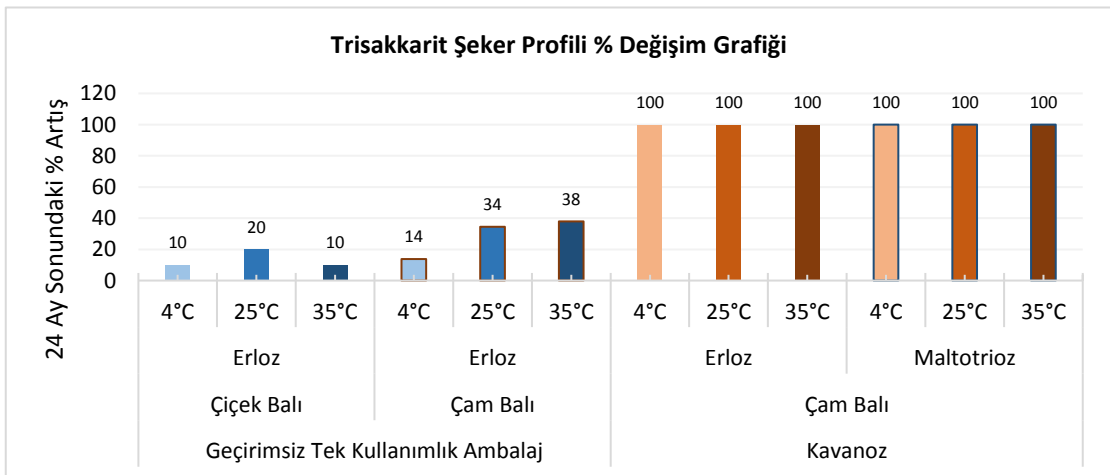
Baldaki monosakkaritlerde meydana gelen artışın invertaz enzimi ile sakarozun glukoz ve fruktoza parçalanmasına bağlanmaktadır [32]. Fakat bizim çalışmamızda başlangıç sakaroz miktarı çok düşük olup herhangi bir değişim tespit edilmemiştir. Genel olarak bakıldığında monosakkarit ve diasakkarit yapılarında artış görülürken (Şekil 5.5 ve Şekil 5.6), trisakkaritlerde azalış (Şekil 5.7) tespit edilmiştir. Bu durum depolama sırasında trisakkaritlerin disakkarit ve monosakkaritlere dönüşmesi şeklinde açıklanabilir [6]. Ayrıca invertaz enzimi; sekonder transglukoziyasyon aktivite ile oligosakkarit oluşumunda da etkili olmaktadır. İvertaz tarafından katalizlenen bu reaksiyonlarda α -D-glukozil grupları fruktoz, glukoz, sakaroz gibi diğer bileşiklere transfer edilmektedir. Bunun sonucunda da maltoz ve turanoz miktarlarında artış görülmektedir.



Şekil 5.5 Monosakkarit şeker profili % değişim grafiği



Şekil 5.6 Disakkarit şeker profili % değişim grafiği



Şekil 5.7 Trisakkarit şeker profili % değişim grafiği

Yapılan bir çalışmada iki farklı Brezilya balı 6 ay boyunca 35-40°C’de sıcaklıkta tutulmuş. Aynı balların bir kısmı metabisülfite (120 ppm) eklenerek aynı koşullarda muhafaza edilmiştir. 3 ve 6 ay sonunda yapılan analizlerde metabisülfite eklenmiş ve eklenmemiş balların şeker miktarlarında (fruktoz, glukoz, sakaroz, maltoz, turanoz) anlamlı bir değişiklik saptanmamıştır. Şeker miktarlarında beklenen değişimlerin görülmemesi invertaz enziminin sıcaklıkla birlikte denatüre olup aktivitesinin düşmesine bağlanmaktadır [32]. Diğer bir çalışmada 24 hafta boyunca farklı sıcaklıklarda saklanan bal numunelerindeki şeker miktarları incelenmiştir. 4°C’de saklanan numunelerde glukoz ve fruktoz miktarı sırasıyla %1,1 ve %4 artarken; 20°C’de bu oranlar %8,8 ve %7’dir. Trehaloz ve izomaltoz oranlarında anlamlı değişiklikler tespit edilmemiştir. Fruktoz ve glukoz oranlarında artışın bizim çalışmamıza göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Fakat çalışmamıza paralel şekilde; artan sıcaklıkla birlikte fruktoz ve glukoz miktarlarındaki yükseliş de artmıştır [12].

Bu çalışmada, cam kavanoz ve geçirimsiz tek kullanımlık ambalajda bulunan iek ve am balı örneklerinin nem, HMF miktarı, diastaz aktivitesi ve şeker profili üzerinde farklı muhafaza sıcaklıklarının ve ambalajın etkisinin tespit edilip balın kimyasal özelliklerinin korunması için optimum depolama sıcaklığı ve ambalaj türü belirlenmiştir. Üç farklı sıcaklık değerinde (4 ± 2 , 25 ± 2 , $35\pm 2^\circ\text{C}$) 24 ay boyunca muhafaza edilen örneklerin nem, HMF, diastaz aktivitesi ve şeker profili yönünden değerimleri değerlendirilmiş, muhafaza sıcaklığının ve ambalajın raf ömrüne etkisi ortaya konulmuştur.

Farklı sıcaklık ve ambalajlardaki iek ve am ballarının nem anlamlı bir değerim olmamaktadır. Sıcaklık, süre ve ambalaj türünün balın nem değerisi üzerinde herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.

iek ve am ballarının HMF ve diastaz değerlerindeki değerimlerde bal türü, sıcaklık, süre ve ambalaj çeşidi parametrelerinin hepsi etkilidir. Artan sıcaklık ve sre ile HMF değerisi artmakta, diastaz sayısı düşmekte ve am balındaki değerimler aynı koşullardaki iek balına göre daha az ve yavaş olmaktadır. Aynı zamanda geçirimsiz tek kullanımlık ambalaj balı ısı ve ışıktan koruyarak HMF ve diastaz değerimlerini minimize etmektedir.

Sıcaklık ve bal türü balın şeker profili değerimleri üzerinde etkili olmaktadır. şeker profili iek balında daha stabilken am balında değerimler daha fazladır. Artan sıcaklıkla birlikte değerim oranları da artmaktadır.

Tüm bu sonuçlar göze alındığında depolama koşulları ve ambalaj türü balın kalite parametrelerinin korunmasında önemli bir yer tutmaktadır. Değerim oranı ve hızı bal türüne göre değerse de, kalite parametrelerindeki değerimleri minimize etmek için her çeşit balın ısı ve ışıktan etkilenmeyecek şekilde uygun depolama alanlarında ve ambalajlarda muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu anlamda balın depolama sıcaklığının 25°C 'nin üzerine çıkmaması, ısı ve ışık geçirgenliği düşük olan ambalajlarda muhafaza edilmesi gerekmektedir.

Elde edilen bu verilerin, balın kendine özgü kimyasal özelliklerinin korunması ve böylece doğru balın piyasaya sunulmasına ilişkin olarak sektöre yardımcı olacağı düşünülmektedir.



- [1] S. D. Kahraman, "Süzme ballarda depolama sıcaklığının HMF değeri ve diastaz aktivitesi üzerine etkisi," Doktora tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2012.
- [2] I. N. Pasiak, I. K. Kiriakou, and C. Proestos, "HMF and diastase activity in honeys: A fully validated approach and a chemometric analysis for identification of honey freshness and adulteration," *Food Chemistry*, vol. 229, pp. 425-431, 2017.
- [3] Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, 2012/58, 2012.
- [4] C. Pita-Calvo and M. Vázquez, "Differences between honeydew and blossom honeys: a review," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 59, pp. 79-87, 2017.
- [5] F. Tornuk, S. Karaman, İ. Öztürk, Ö. Toker, B. Tastemur, O. Sağdıç, M. Doğan, and A. Kayacier, "Quality characterization of artisanal and retail Turkish blossom honeys: Determination of physicochemical, microbiological, bioactive properties and aroma profile," *Industrial Crops and Products*, vol. 46, pp. 124-131, 2013.
- [6] P. Missio da Silva, C. Gauche, V. Luciano, A. Gonzaga, R. Costa, and R. Fett, "Honey: Chemical composition, stability and authenticity," *Food Chemistry*, vol. 196, pp. 309-323, 2016.
- [7] C. Mutlu, M. Erbaş ve S. Tontul, "Bal ve diğer arı ürünlerinin bazı özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkileri," *Akademik Gıda*, cilt 15, ss. 75-83, 2017.
- [8] Codex Standard for Honey, Codex Stan 12-1981, 1981.
- [9] M. Monggudal, M. Radzi, M. Ismail, and W. I. Wan Ismail, "Effect of six months storage on physicochemical analysis and antioxidant activity of several types of honey," in *The International Fundamentum Sciences Symposium 2018*, in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 440, 2018.
- [10] D. Al-Diab, and B. Jarkas, "Effect of storage and thermal treatment on the quality of some local brands of honey from Latakia markets," *Journal of Entomology and Zoology Studies*, vol. 3, pp. 328-334, 2015.
- [11] A. De-Melo, L. Almeida-Muradian, M. Sancho, and A. Pascual Maté, "Composition and properties of *Apis mellifera* honey: a review," *Journal of Apicultural Research*, vol. 57, pp. 5-37, 2018.
- [12] H. Rybak-Chmielewska, "Changes in the carbohydrate composition of honey undergoing during storage," *Journal of Apicultural Science*, vol. 51, pp. 39-48, 2007.
- [13] I. K. Karabagias, A. Badeka, S. Kontakos, S. Karabournioti, and M. G. Kontominas, "Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics," *Food Chemistry*, vol. 146, pp. 548-557, 2014.
- [14] N. Şahinler, S. Şahinler, ve A. Gül, "Hatay yöresi ballarının bileşimi ve biyokimyasal analizi," *MKÜ Ziraat Fak. Dergisi*, cilt 6, ss. 93-108, 2001.

- [15] F. Dimiņš, P. Kūka, M. Kūka, and I. Čakste, "The criteria of honey quality and its changes during storage and thermal treatment," in *Proceedings of the Latvia University of Agriculture*, vol. 16, no. 311, pp. 73-78, 2006.
- [16] Y. Eshete and T. Eshete, "A review on the effect of processing temperature and time duration on commercial honey quality," *Madridge J. Food Technology*, vol. 4, no.1, pp. 158-162, 2019.
- [17] O. Sagdic, S. Silici, and L. Ekici, "Evaluation of the phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activity of different floral sources of honey," *International Journal of Food Properties*, vol. 16, pp. 658-666, 2013.
- [18] S. Silici, O. Sagdic, and L. Ekici, "Total phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of *Rhododendron* honeys," *Food Chemistry*, vol. 121, pp. 238-243, 2010.
- [19] S. Bogdanov, "Honey composition" in *The Honey Book*, 2011, ch. 5, pp. 15-18. Available: <http://www.bee-hexagon.net/honey/> Erişim Tarihi: 15 Mayıs 2019.
- [20] O. Escuredo, M. Miguez, M. Fernández-González, and S. M. Carmen, "Nutritional value and antioxidant activity of honeys produced in a European Atlantic area," *Food Chemistry*, vol. 138, no. 2-3, pp. 851-856, 2013.
- [21] M. O. Iurlina and R. Fritz, "Characterization of microorganisms in Argentinean honeys from different sources," *International Journal of Food Microbiology*, vol. 105, no. 3, pp. 297-304, 2005.
- [22] O. Escuredo, I. Dobre, M. Fernández-González, and S. M. Carmen, "Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon," *Food Chemistry*, vol. 149, pp. 84-90, 2014.
- [23] A. Maté, S. Osés, G. Marcazzan, S. Gardini, M. A. Muiño, and M. Sancho, "Sugar composition and sugar-related parameters of honeys from the northern Iberian Plateau," *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 74, pp. 34-43, 2018.
- [24] L. Wu, B. Du, Y. Heyden, L. Chen, L. Zhao, M. Wang, and X. Xue, "Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey – A challenge," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 86, pp. 25-38, 2016.
- [25] M. Cengiz, M. Tosun, ve M. Topal, "Determination of the physicochemical properties and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios of some honeys from the northeast Anatolia region of Turkey," *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 69, pp. 39-44, 2018.
- [26] A. M. Gonzalez-paramas, A. G. Bárez, C. Marcos, R. J. Garcia-Villanova, and J. Sánchez, "HPLC-fluorimetric method for analysis of amino acids in products of the hive (honey and bee-pollen)," *Food Chemistry*, vol. 95, pp. 148-156, 2006.
- [27] I. Hermosín-Gutiérrez, R. Chicón, and M. Cabezudo, "Free Amino acid composition and botanical origin of honey," *Food Chemistry*, vol. 83, pp. 263-268, 2003.
- [28] L. Vorlová and A. Pridal, "Invertase and diastase activity in honeys of Czech provenience," *Acta Universitatis Agriculturae et Siviculturae Mendeliannae*, vol. 8, pp. 57-66, 2010.

- [29] M. Juan, E. Domenech, M. Hellebrandova, and I. Escriche, "Effect of country origin on physicochemical, sugar and volatile composition of acacia, sunflower and tilia honeys," *Food Research International*, vol. 60, pp. 86-94, 2014.
- [30] R. Krell, "Value-Added Products From Beekeeping," *FAO Agricultural Services Bulletin*, vol. 124, p. 54, Food and Agriculture Organization, Rome, Italy, 1996.
- [31] S. D. Korkmaz and Ö. Küplülü, "Effects of storage temperature on HMF and diastase activity of strained honeys," *Ankara Üniversitesi Vet. Fak. Dergisi*, vol. 64, pp. 281-287, 2017.
- [32] R. Moreira, C. Maria, M. Pietroluongo, and L. Trugo, "Chemical changes in the non-volatile fraction of Brazilian honeys during storage under tropical conditions," *Food Chemistry*, vol. 104, pp. 1236-1241, 2010.
- [33] S. Alonso-Torre, M. M. Cavia, M. A. Muiño, G. Moreno, J. F. Huidobro, and M. Sancho, "Evolution of acid phosphatase activity of honeys from different climates," *Food Chemistry*, vol. 97, pp. 750-755, 2006.
- [34] S. Bogdanov, T. Jurendic, R. Sieber, and P. Gallmann, "Honey for nutrition and health: a review," *Journal of the American College of Nutrition*, vol. 27, pp. 677-89, 2009.
- [35] H. Lachman, D. Kolihová, D. Miholová, J. Košata, D. Titera, and K. Kult, "Analysis of minority honey components: Possible use for the evaluation of honey quality," *Food Chemistry*, vol. 101, pp. 973-979, 2007.
- [36] I. Huidobro, J. Simal-Lozano, and M. Sancho, "Significance of nonaromatic organic acids in honey," *Journal of Food Protection*, vol. 66, pp. 2371-2376, 2003.
- [37] S. Bogdanov, K. Ruoff, and L. P. Oddo, "Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: a review," *Apidologie*, vol. 35, pp. S4-S17, 2004.
- [38] M. C. Maria, J. F. Huidobro, M. A. Fernández-Muiño, and M. T. Sancho, "Evolution of hydroxymethylfurfural content of honeys from different climates: Influence of induced granulation," *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, vol. 59, no. 1, pp. 88-94, 2008.
- [39] L. Ekici, O. Sagdic, S. Silici, and I. Ozturk, "Determination of phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of Turkish Pine Honeys," *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, vol. 6, pp. 439-444, 2014.
- [40] D. Cianciosi, T. Y. Forbes-Hernández, S. Afrin, M. Gasparrini, P. Reboredo-Rodriguez, P. P. Manna, J. Zhang, L. Bravo Lamas, S. Martínez Flórez, P. Agudo Toyos, J. L. Quiles, F. Giampieri, and M. Battino, "Phenolic compounds in honey and their associated health benefits: a review," *Molecules*, vol. 23, no. 9, p. 2322, 2018.
- [41] E. Güven, G. Otkun, ve D. Boyacıoğlu, "Flavonoidlerin biyoyararlılığını etkileyen faktörler," *Gıda*, cilt 35, sayı 5, ss. 394-387, 2010.
- [42] U. M. Shapla, M. Solayman, N. Alam, M. I. Khalil, and S. H. Gan, "5-Hydroxymethylfurfural (HMF) levels in honey and other food products: Effects on bees and human health," *Chem Cent J.*, vol. 12, no. 1, p. 35, 2018.

- [43] M. N. Islam, M. I. Khalil, M. A. Islam, and S. H. Gan, "Toxic compounds in honey," *Journal of Applied Toxicology*, vol. 34, pp. 733-742, 2014.
- [44] A. Kesić, A. Crnkić, Z. Hodzic, N. Ibrišimović, and A. Šestan, "Effects of botanical origin and ageing on HMF content in bee honey," *Journal of Scientific Research and Reports*, vol. 3, pp. 1057-1066, 2014.
- [45] Z. Mouhoubi-Tafinine, S. Ouchemoukh, M. Bey, H. Louaileche, and A. Tamendjari, "Effect of storage on hydroxymethylfurfural (HMF) and color of some Algerian honey," *International Food Research Journal*, vol. 25, pp. 1044-1050, 2018.
- [46] J. W. White, "Moisture in honey: Review of chemical and physical methods," *Journal of AOAC International*, vol. 52, no. 4, pp. 729-737, 1969.
- [47] Bal Standardı, TS 3036:2002, 2002.
- [48] Analysis of Honey - Determination of the Content of Saccharides Fructose, Glucose, Saccharose, Turanose and Maltose-HPLC Method, DIN 10758, 1997.
- [49] R. Martínez, N. Schvezov, L. Brumovsky, and A. Pucciarelli, "Influence of temperature and packaging type on quality parameters and antimicrobial properties during Yateí honey storage," *Food Science and Technology*, vol. 38, pp. 196-202, 2017.
- [50] S. Karabournioti and P. Zervalaki, "The effect of heating on honey HMF and invertase," *Apiacta*, vol. 36, no. 4, pp. 177-181, 2001.
- [51] A. Al-Ghamdi, S. E. Mohammed, M. J. Ansari, and N. Adgaba, "Comparison of physicochemical properties and effects of heating regimes on stored *Apis mellifera* and *Apis florea* honey," *Saudi Journal of Biological Sciences*, vol. 26, no. 4, pp. 845-848, 2019.
- [52] E. Arena, G. Ballistreri, and B. Fallico, "Kinetics of 3-Deoxy-D-Erythro-Hexos-2-Ulose in unifloral honeys," *Journal of Food Science*, vol. 76, no. 7, pp. C1044-C1049, 2011.
- [53] R. L. Souza, H. J. Yu, F. Rataboul, and N. Essayem, "5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: Limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system," *Challenges*, vol. 3, pp. 212-232, 2012.
- [54] B. Fallico, M. Zappalà, E. Arena, and V. Antonella, "Effect of conditioning on HMF content in unifloral honeys," *Food Chemistry*, vol. 85, pp. 305-313, 2004.
- [55] A. Koç, M. Karacaoğlu, H. Sahin-Nadeem, and M. Doğan, "Determination of shelf life of chaste tree (*vitex agnus castus*) and pine honeydew (*marchalina hellenica*) honeys," *Gıda / The Journal of Food*, vol. 42, no.5, pp. 577-587, 2017.
- [56] B. Fallico, E. Arena, and M. Zappala, "Prediction of honey shelf life," *Journal of Food Quality*, vol. 32, pp. 352-368, 2009.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: gizem_mergen@hotmail.com

Konferans Bildirileri

1. G. Duymaz, O. Sağdıç, A. Karakuş, Ö. Cengiz, and S. Acar, "Effect of storage temperature and packaging type on various quality characteristics of flower and pine honey," 5th International Agriculture Congress Abstract Book, p. 69, 21-24 August 2019.

