



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI BAL ÇEŞİTLERİNDE UÇUCU (AROMA)
BİLEŞİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Elif Sultan ÖNALAN (EKİZ)

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof.Dr. Hacı ORAK

Ocak, 2009

İSTANBUL

Bu çalışma .11./02./ 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından .Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Danışman Adı (Danışman)
Prof.Dr. Hacı Orak
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Jüri Adı
Prof.Dr. Cemil İbiş
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Jüri Adı
Prof.Dr. İnci Arısan Ataç
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Jüri Adı
Prof.Dr. Serpil Göksel
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Jüri Adı
Prof Dr. Süleyman Tanyolaç
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin **2468** numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof.Dr. Hacı ORAK'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Yine bu tez çalışmalarım sırasında zaman mevhumu gözetmeden yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet ALTUN'a minnetlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne ve analiz çalışmalarının gerçekleşmesinde desteği olan İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürü borç bilirim.

Çalışmamda 2468 sayılı proje kapsamında malzeme alımı ve laboratuvar analizleri için maddi destek sağlayan, İstanbul Üniversitesi Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğine teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan ve desteklerini esirgemeyen aileme ve sevgili eşime sevgilerimi sunarım.

Ocak, 2009

Elif Sultan ÖNALAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	5
2.1 BALIN HAMMADDESİ VE SINIFLANDIRILMASI.....	5
2.2 BALIN İŞLENMESİ.....	6
2.3. BALIN BİLEŞİMİ	7
2.3.1. Şekerler	7
2.3.2. Su	8
2.3.3. Organik Asitler.....	8
2.3.4. Mineral Maddeler	8
2.3.5. Enzimler	8
2.3.6. (HMF) 5-Hidroksimetil-2-Furaldehit.....	9
2.3.7. Proteinler ve Aminoasitler	9
2.3.8. Vitaminler	9
2.4. BALIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	10
2.4.1. Akışkanlık (Viskozite).....	10
2.4.2. Yoğunluk.....	11
2.4.3. Higroskopik Özelliği	11
2.4.4. Renk.....	12
2.4.5. Kristalizasyon	13
2.5. AROMA BİLEŞİKLERİ	13

2.5.1. Aromanın Tanımı.....	13
2.5.2. Eşik Değer	14
2.6. AROMA İZOLASYON YÖNTEMLERİ	15
2.6.1. Destilasyon Yöntemleri.....	16
2.6.1.1. Moleküler Destilasyon	17
2.6.2. Ekstraksiyon Teknikleri	18
2.6.2.1. Organik Çözücülerle Adi Basınçta Ekstraksiyon	18
2.6.2.2. Destilasyon-Ekstraksiyon Tekniği.....	20
2.6.2.3. SDE (Simultaneous Distillation-Extraction) Yöntemi.....	20
2.6.2.4. Sıvılaştırılmış Gazlarla Ekstraksiyon	21
2.6.2.5. Diğer Sıvılaştırılmış Gazlarla Ekstraksiyon	22
2.6.2.6. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SFE)	22
2.6.2.7. Headspace Analizi.....	25
2.6.2.8. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi (SPE)	27
2.6.2.9. Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi (SPME)	28
2.6.3. Aroma Analiz Teknikleri.....	30
2.6.3.1. Geleneksel Analiz Teknikleri.....	30
2.6.3.10. Kütle Spektrometri Yöntemleri	32
2.6.3.2. Modern Analiz Teknikleri.....	30
2.6.3.3. Elektronik Burun Tasarımları.....	30
2.6.3.4. Gaz Kromatografisi-Olfaktometri (GC-O)	31
2.6.3.5. CHARM.....	31
2.6.3.6. AEDA.....	31
2.6.3.7. Tespit Frekansı Yöntemleri.....	32
2.6.3.8. Arka Şiddet (Posterior İntensity) Yöntemleri.....	32
2.6.3.9. Zaman-Şiddet Yöntemleri	32
2.6.4. Aroma Analiz Yöntemlerinin Karşılaştırılması	32
2.6.5. Aroma Analizinde Potansiyel Hata Kaynakları.....	33
2.6.5.1. Örnek Hazırlama.....	33
2.6.5.2. Analizci ve Çalışma Şartlarına Bağlı Kirlenmeler	34
2.6.5.3. Isının Yol Açtığı Kirlilikler	34
2.7. AROMA BİLEŞİKLERİNİN SINIFLANDIRILMASI	35
2.7.1. Enzimatik Reaksiyonlar İle Meydana Gelen Aroma Bileşikleri.....	35

2.7.2. Enzimatik Olmayan Reaksiyonlar İle Meydana Gelen Aroma Bileşikleri.....	35
2.7.3. Fermentatif Reaksiyonlar İle Meydana Gelen Aroma Bileşikleri.....	36
2.7.4. Otoksidatif Reaksiyonlar İle Meydana Gelen Aroma Bileşikleri.....	36
2.8. BALLARDA BULUNAN AROMA MADDELERİ.....	36
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	40
3.1. MALZEME.....	40
3.2. YÖNTEMLER.....	41
3.2.1. Analizde Kullanılan Ekipmanlar.....	41
3.2.2. Aroma Ekstraksiyonu.....	41
3.2.2.1. Ön Ekstraksiyon (Çözücü Ekstraksiyonu).....	41
3.2.2.2. Sürekli Destilasyon- Ekstraksiyon (SDE) İşlemi.....	42
3.2.3. Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrometresi (GC/MS) Analizleri.....	43
4. BULGULAR.....	45
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	54
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1	: Sürekli destilasyon –ekstraksiyon sistemi.....	43
Şekil 4.1	: Pamuk Balının Kromotogramı.....	45

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	: 1991-2007 yılları arasında ülkemizdeki arıcılık ve bal üretimi	2
Tablo 2.1	: Balda bulunan bileşenlerin ortalama değerleri ve aralıkları	10
Tablo 2.2	: 250°C'deki beyaz yonca balının viskozitesinin su içeriğine bağlı olarak değişmesi.....	10
Tablo 2.3	: %16,1 su içeren kokulu yonca balının viskozitesinin sıcaklık ile değişimi	11
Tablo 2.4	: Değişik su içeriklerine göre balın özgül ağırlığı	11
Tablo 2.5	: Havanın bağıl nemi (RH) ile yonca balının su içeriği arasındaki yaklaşık denge.....	12
Tablo 2.6	: A.B.D. Tarım Bakanlığı renk standartları ve Pfund Skalasında okunuşu	13
Tablo 2.7	: Bazı aroma bileşenlerinin sudaki (20°C) eşik değerleri.....	15
Tablo 2.8	: Aroma araştırmalarında izlenen sistematik yol.....	16
Tablo 2.9	: Katı örnek hazırlanması için kullanılan bazı ekstraksiyon yöntemlerinin karşılaştırılması.....	33
Tablo 3.1	: Denede kullanılan bal örnekleri	40
Tablo 4.1	: Narenciye Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları.....	46
Tablo 4.2	: Kestane Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları	47
Tablo 4.3	: Kekik Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları	48
Tablo 4.4	: Çam Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları.....	49
Tablo 4.5	: Geven Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları.....	50
Tablo 4.6	: Akasya Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları	51
Tablo 4.7	: Karışık Çiçek Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları.....	52
Tablo 4.8	: Pamuk Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları	53

KISALTMALAR LİSTESİ

AEDA: Aroma extract dilution analysis.

APCI: Atmosfer basıncında kimyasal iyonlaştırma.

API: Atmosfer basıncında normal iyonlaştırma.

CHARM: Combined hedonic response measurement.

DED: Doğrudan ekstraksiyon cihazı.

DHA: Dokosaheksaenoik asit.

DHS: Dinamik headspace (purge-and-trap).

Enose: Elektronik Burun

EPA:cis-5,8,11,14,17-aykospentaenoik asit.

FD: Factor of Dilution (seyreltme faktörü).

FID: Flame ionization dedector.

FPD: Alev fotometrik dedektörü.

GC: Gaz Kromatografisi.

GC/MS: Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrometresi

GC–O: Gaz kromatografisi-olfaktometri

GLC: Gaz-sıvı kromatografisi

GPC: Jel geçirgenlik kromatografisi.

GSC: Gaz-katı kromatografisi

HMF: 5-Hidroksimetil-2-furaldehit

HPLC: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi.

HS: Headspace.

HSA: Headspace analizi.

IAMS: Lithium Ion Attachment Mass Spectrometry.

IR: Kızılötesi spektroskopisi.

ITD: Ion-Trap Dedector.

ITMS: Ion-trap mass spectrometry.

LC: Sıvı kromatografisi.

MD: mikrodalga destilasyonu

MS: Kütle spektroskopisi.

NMR: Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi.

PTR: Proton transfer reaksiyonu.

RH: Bağıl Nem

RT: Retention time (gecikme zamanı).

SDE: Simultaneous Distillation-Extraction (Sürekli destilasyon-ekstraksiyon).

SFE: Süpekritik akışkan ekstraksiyonu.

SHS: Statik headspace.

SPE: Katı faz ekstraksiyonu.

SPME: Katı faz mikroekstraksiyonu.

TLC: İnce tabaka kromatografisi.

TOF: Time of flight (uçuş süresi).

UV: Morötesi spektroskopisi.

ÖZET

BAZI BAL ÇEŞİTLERİNDE UÇUCU (AROMA) BİLEŞİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bu çalışmada Türkiye'nin çeşitli yörelerinden temin edilen 8 çeşit bal örneğinde bulunan aroma maddeleri araştırılmıştır. Bu bal örneklerinin 7 tanesi tek çiçek balı (monofloral), 1 tanesi karışık çiçek balıdır (polifloral). Bu ballar sırasıyla; narenciye, kestane, kekik, çam, geven, akasya, yayla balı ve pamuk balıdır.

Ballarda bulunan aroma maddelerini tespit etmek için öncelikle aroma ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Aroma ekstraksiyonu iki aşamalı bir işlemdir. İlk aşaması ön (çözücü) ekstraksiyonudur. İkinci aşama ise mikro ekstraksiyon cihazı ile gerçekleştirilen sürekli destilasyon-ekstraksiyon (SDE) işlemidir. Sonrasında elde edilen ekstraktların içindeki aroma bileşiklerinin tayini amacıyla ekstraktlar GC/MS cihazında kalitatif olarak analiz edilmiştir.

Yapılan analiz sonucunda elde edilen bileşiklerin çoğunlukla hidrokarbon, alkol, fenol, aldehit ve keton gruplarına ait oldukları tespit edilmiştir.

SUMMARY

DETERMINATION OF VOLATILE (AROMA) COMPOUNDS IN SOME HONEYS

In this study, volatile aroma compounds found in 8 honey samples which were obtained from different cities in Turkey were investigated. 7 of these honey samples were monofloral and 1 of them was polifloral. These honeys are; citrus, chestnut, thyme, pine, astragalus (geven), acacia, flower honey and cotton honey respectively.

To determine the aroma compounds in these honeys, firstly aroma extraction was applied. Aroma extraction is a two step process. First step is (solvent) pre-extraction. Second step is Simultaneous Distillation-Extraction (SDE) process which was performed with micro extractor. Finally extracts were analysed qualitatively in GC/MS to determine the aroma compounds.

As result of the analysis, most of the obtained compounds were belong to the hydrocarbon, alcohol, phenol, aldehyde and ketone groups.

1. GİRİŞ

Günümüzde arıcılık, tüm dünyada yapılan en yaygın tarımsal faaliyetlerden birisidir. Bugün dünyada 56 milyon dolayında arı kovanı bulunmakta ve bunlardan 1.2 milyon ton dolayında bal üretilmektedir. Üretilen balın yaklaşık 1/4'ü ticarete konu olmakta ve dış satımın %90'ı 20 dolayındaki bal üreticisi ülkeden yapılmaktadır. Dünyanın en çok kovan varlığına (65 milyon) sahip ve bal üreten (211 bin ton) ülkesi Çin'dir [1].

Kovan başına ortalama dünya bal üretimi 20 kg dolayında olup bu rakam Çin'de 33, Arjantin'de 40, Meksika'da 27, Kanada'da 64, Avustralya'da 55, Macaristan'da 40 ve Türkiye'de 16 kg dolayındadır. Bu ülkeler aynı zamanda dünyanın en çok bal ihraç eden ülkeleridir. Dünyada en çok bal ithal eden ülkeler ise; Almanya, ABD, Japonya, İngiltere, İtalya, İsviçre, Fransa, Avusturya ve diğer Avrupa ülkeleridir. Bu ülkelerden Almanya yalnız başına Türkiye'nin bal üretiminden daha fazla bal ithal etmektedir [1].

Türkiye, doğal dokusu bakımından dünyanın en güzel ülkelerinden biridir. Ülkemizdeki bitki zenginliği, özellikle arıcılığın altyapısını oluşturmaktadır. Türkiye'de arıcılık, çok eski yıllardan beri bir gelenek olarak yapıla gelen sosyo-ekonomik bir faaliyettir. Türkiye sahip olduğu 4 milyon dolayındaki kovan varlığı ve 63 bin ton dolayındaki bal üretimi ile dünyada 3. ve 4. sıralarda yer alarak hem kovan varlığı hem de bal üretimi bakımından dünyanın en önemli ülkeleri arasındadır. Ancak bu önemli gelişmeye karşın, ülkemizde kovan başına ortalama bal üretimi 16 kg dolayında olup dünya ortalaması olan 20 kg'ın altındadır. Bununla birlikte, Türkiye'nin dünya bal ticaretinde %1.87'lik bir payla 10. sırada yer alışı sahip olunan kovan varlığı ve bal üretimiyle uyum sağlamamaktadır. Hem dünya bal ticaretindeki payımız hem de koloni başına bal üretimimiz dikkate alındığında, ülkemizin sahip olduğu mevcut arıcılık potansiyelinden yeteri kadar faydalanamadığımız ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan ülkemizde, bal dışında diğer arı ürünlerinin üretimi ve bal arılarının bitkisel üretimde yeterli tozlaşmanın sağlanması amacıyla kullanılmaları da yaygın değildir. Kovan başına bal üretiminin artırılması, bal üretimi yanında diğer arı ürünlerinin üretilmesi ve bal

arılarının bitkisel üretimde daha yaygın kullanılması durumunda mevcut potansiyelimizi daha iyi değerlendireceğimiz açıktır. Ancak, ilkel ve geçit kovanlardan modern kovanlara geçişin büyük ölçüde tamamlanmış olması, koloni başına ortalama bal üretiminde bir miktar artışın sağlanması arıcılığımız için olumlu gelişmeler olarak sayılabilir [1].

Türkiye'nin ekolojik ve sosyo-ekonomik yapısı gereği, ülkemizin her yerinde arıcılık yapılabilirken sırasıyla Ege, Karadeniz ve Akdeniz Bölgeleri gerek kovan varlığı gerekse üretim payı bakımından arıcılık için en önemli bölgelerimizdir. Türkiye bal üretiminin yaklaşık yarısı bu üç bölgemizde gerçekleşmektedir. Bal üretimi bakımından sırasıyla ilk on ilimiz; Muğla, Ordu, Adana, Aydın, Sivas, Antalya, İzmir, İçel, Erzincan ve Samsun olup ülkemiz bal üretiminin yaklaşık yarısı bu illerimizde üretilmektedir [1].

Türkiye İstatistik Kurumu'nun [2] yapmış olduğu araştırmaya göre Türkiye'de yıllara göre üretilen bal miktarı Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: 1991-2007 yılları arasında ülkemizdeki arıcılık ve bal üretimi

Yıllar	Köysayısı	Yeni Kovan Sayısı	Eski Kovan Sayısı	Bal (ton)	Balmumu (ton)
1991	21540	3161583	266859	54655	2863
1992	21931	3289672	250656	60318	2916
1993	21975	3450755	234692	59207	3110
1994	22050	3567352	219236	54908	3353
1995	21987	3701444	214594	68620	3735
1996	22329	3747578	217140	62950	3235
1997	22145	3798200	204102	63319	3751
1998	22302	4005369	193982	67490	3324
1999	22447	4135781	185915	67259	4073
2000	22571	4067514	199609	61091	4527
2001	22606	3931301	184052	60190	3174
2002	22423	3980660	180232	74554	3448
2003	22110	4098315	190538	69540	3130
2004	22133	4237065	162660	73929	3471
2005	22550	4432954	157059	82336	4178
2006	22305	4704733	146950	83842	3484
2007	21560	4690278	135318	73935	3837

Ülkemizde farklı bölgelerde çok çeşitli ballar üretilmektedir. Bunların başlıcaları şunlardır:

- Kestane Balı
- Narenciye Balı
- Kekik Balı
- Çam Balı
- Akasya Balı
- Ayçiçeği Balı
- Pamuk Balı
- Ihlamur Balı
- Karışık Çiçek Balı (Yayla Balı)
- Anzer Balı
- Karakovan Balı
- Delibal

Gıda kodeksine göre bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı (*Apis mellifera*) tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürün bal olarak tanımlanmaktadır [3].

Bal antibakteriyel [4,5] (enfeksiyon iyileştirici ve bakterilerin gelişimini durdurucu özelliği), antioksidan [6] (kanser ve kalp sağlığının korunmasında etkili), mevsimsel alerjileri önleyici (polenlerden kaynaklanan mevsimsel alerjilerde, bölgenizden elde edilmiş ballar ile insan vücudu polenlere hazırlamaktadır) ve yara iyileştirici [4,5] (yaraların üzerine yüzeysel olarak uygulama ile, yaraların daha hızlı iyileşmesini sağlamakta aynı zamanda içerdiği hidrojen peroksit ile dezenfektan etkisi göstererek mikropları öldürüp daha hızlı deri yenilenmesi sağlamaktadır) özellikleri nedeniyle sağlık açısından önemli, faydalı özelliklere sahiptir.

Her gıda maddesinde, gıdanın kendisine has ve o gıdayı temsil eden kokuyu ve tadı veren uçucu aroma bileşenleri bulunmaktadır. Aromayı oluşturan bu bileşenler tat ve diğer fiziksel faktörlerle bir araya gelerek gıda maddesinin lezzetini (flavour) oluşturmaktadırlar.

Bal, lezzet bakımından zengin (flavour-rich product) doğal bir besin maddesidir. Balın aroma bileşenleri zengin bir aroma profiline sahip olup birçok uçucu bileşik içermektedir. Bu uçucu maddelerden meydana gelen aroma profili aynı zamanda balın parmak izi (fingerprint) gibidir ve balın orijinini tespit etmede kullanılmaktadır.

Bu nedenle aromayı oluşturan uçucu maddelerin belirlenmesi ve aroma profillerinin elde edilmesi ile balın orijini, hangi yörede üretildiği ve doğallığı tespit edilebilmektedir. Bu konu ile ilgili çalışmalar günümüzde aroma bileşikleri ile ilgili en revaçta olan araştırma konularından bir tanesini oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, tek floralı bazı bal türlerinin kendine özgü uçucu bileşenlerin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Belirlenen uçucu bileşenler karşılaştırılarak farklı bal türleri arasında her balın kendisini temsil eden biomarker bileşenlerini tespit etmek suretiyle bu balların kalitelerinin, orijinlerinin ve doğallıklarının belirlenmesinde temel teşkil edecek verilerin sağlanmasıdır. Ayrıca Türkiye’de bu konudaki yapılacak yeni çalışmalara öncülük yapılması hedeflenmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 BALIN HAMMADDESİ VE SINIFLANDIRILMASI

Ballar elde ediliş kaynaklarına göre çiçek veya nektar balı ve salgı balı olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Bunlardan çiçek veya nektar balı bitki nektarlarından elde edilen balı, salgı balı ise bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin -Hemiptera- salgılarından elde edilen balı ifade eder [3].

Balın temel hammaddesi floem özsuyudur. Kalburlu borular, kozalaklılarda kalburlu hücreler bitki içinde belirli basınç altında suda çözülmüş besin maddelerini gerekli yerlere iletir. Bu sisteme floem denir [7].

Floem özsuyu berrak, genellikle renksiz, pH'sı 7,3-8,6 olan %15-25 kuru madde içeren tatlı bir sıvıdır. Kuru madde %1-3 kül ve %90 oranında karbonhidrat içerir.

Floem özsuyunda bulunan şekerlere göre bitkiler üç grupta toplanırlar:

1. Başlıca sakkaroz içerenler (baklagiller, kozalaklılar)
2. Sakkaroz yanında çok miktarda oligosakkarit içerenler (Oleaceae, Bignoniaceae)
3. Yukarıdaki şekerler yanında şeker alkollerini içerenler (Oleaceae, Rosaceae)

Floem özsuyu, karbonhidratlar yanında az da olsa azotlu maddeler, yağlar, organik asitler, nükleik asitler, vitaminler ve mineraller içerir. En çok bulunan amino asitler glutamik asid, glutamin, aspartik asid ve asparagindir. Bazı bitkilerde şeker fosfatlar ve monosakkaritler bulunabilirler. Bileşim bitki türüne ve aynı bitkide günlük ve mevsimlere göre değişiklik gösterir [7].

Ballar üretim ve/veya pazara sunuluş şekline göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır:

- Petekli bal: Kuluçka amaçlı kullanılmamış olan saf balmumundan hazırlanmış temel peteklerin veya arılar tarafından yapılmış peteklerin gözlerinde depolanmış ve tamamı veya büyük bölümü sırlanmış olarak satışa sunulan bal.
- Süzme bal: Sırları alınan yavrusuz peteklerden santrifuj yolu ile elde edilen bal.
- Petekli süzme bal: Süzme bal içerisinde petekli bal parçaları ile hazırlanmış bal.
- Sızma bal: Süzme bal elde edilirken alınan sırlardan ve balı alınmış peteklerden sızdırılarak toplanan bal.
- Pres balı: Yavrusuz peteklerin doğrudan veya 45°C'yi aşmamak üzere ısıtılarak preslenmesi ile elde edilen bal.
- Filtre edilmiş bal: Yabancı organik ve/veya inorganik maddelerin filtrasyon yolu ile uzaklaştırılması sırasında polen içeriği önemli ölçüde azalmış bal [3].

Çiçek balları, toplandıkları yörenin hakim çiçek örtüsünün isimleriyle anılan (ıhlamur, pamuk, ayçiçeği, akasya, kestane, narenciye vb. gibi) monofloral ballar olarak pazara sürülebileceği gibi, tek çeşidin hakim olduğu bir bitki örtüsünün olmadığı yerlerde arıların muhtelif çiçeklerden topladığı ve polifloral olarak bilinen şekilde de pazara sunulmaktadır [8].

2.2 BALIN İŞLENMESİ

Nektar (balözü), salgı ve diğer şeker içeren materyal işçi arı tarafından hortumla çekilerek sindirim sisteminden proventriküler valfla ayrılan bal kesesine nakledilir. Ham ürün salya ile karışır ve ilk seyrelemeye uğrar. İşçi arı kovana döner ve yükünü evci arılardan birine veya birkaçına nakleder. Nakil işlemi çabuk olur. Bu işleme ne kadar çok arı iştirak ederse bal enzim ve diğer salgıları daha çok içerir. Bu durum nektarın miktarına ve koloninin gücüne bağlıdır [7].

Kovanda bal olgunlaşması iki safhada olur. İlk safha arılar tarafından yapılır. İkinci safha petekte vuku bulur. Evci arılar bal keselerine indirdikleri muhtevayı hortumun alt tarafında ince bir film haline getirir ve sonra tekrar bal kesesine çeker. Süreç 15-20 dakika süreyle tekrarlanıp durur. Burada sıvı ince film halinde kovanın ılık ve kuru havasına maruz kaldığından suyunun bir kısmını kaybeder. Böylece arılar %50-70 kuru

madde içeren yarı olgun balı yapmış olurlar. Yarı olgun bal damlalar halinde gözlerin duvarlarına veya ince film halinde gözlerin tabanında depolanır. Gözler hacimlerinin 1/4 veya 1/3'ü oranında doldurulur. Bal olgunlaştıkça gözlerdeki bal tekrar hareket ettirilir ve göz hacminin 3/4'ü doldurulur [7].

Balın peteklerde olgunlaşma süresi 1-4 gün arasında değişir. Bal tam olgunlaştığında (%18'den az su içerdiğinde) gözler tam olarak doldurulur ve hava geçirmeyen mumla kapatılır [7]

2.3. BALIN BİLEŞİMİ

2.3.1. Şekerler

Şekerler baldaki kuru madde miktarının % 95-99'luk kısmını oluşturmaktadır. Bunların büyük çoğunluğu fruktoz ve glukozdur ve toplam şekerlerin %85-95'ini oluşturmaktadırlar. Genellikle fruktoz glukozdan daha fazla miktarda bulunmaktadır. Glukoz ve fruktozun büyük çoğunluğu oluşturması ve fruktozun yüksek oranda olması balın birçok fiziksel ve beslenme ile ilgili karakteristiklerini etkilemektedir [9].

Az miktarlarda diğer şekerler de bulunmaktadır. Bunlar disakkaritler (sukroz, maltoz ve izomaltoz) ve çok az miktarda trisakkaritler ve oligosakkaritlerdir. Bu şekerler az miktarlarda bulunsalar da varlıkları balda yapılan hileler hakkında ve balın botanik kökeni ile ilgili bilgiler vermektedir [9].

Ivanov [10] 11 Bulgar bal örneğinin şekerlerini HPLC ile belirlemiştir. Bunlarda fruktoz %31.1-41.44, glukoz %23.26-30.28 arasında bulunmuştur. Disakkaritlerden turanoz %2.15-5.00, maltoz %2.11-4.41 ve bazı örneklerde isomaltoz bulunmuştur. Sakkaroz %0.00-3.99 ve trehaloz %0.00-1.51 arasında, trisakkaritlerden erlos ve melezitoz %0.00-1.17 arasında bulunmuştur.

Ayrıca Tablo 2.1'de de balda bulunan şekerlerin ortalama değerleri ve aralıkları yer almaktadır [9].

2.3.2. Su

Su miktar olarak balın ikinci en önemli bileşimidir. Miktarı kritiktir, çünkü balın depolanmasını etkilemektedir. Sadece su içeriği %18'in altında bulunan ballar çok az veya hiç fermentasyon riski olmadan depolanabilir [9].

2.3.3. Organik Asitler

Balda bulunan küçük bileşenler arasında en önemlisi organik asitlerdir. Balda en çok bulunan asit glukonik asittir [9,7] Bu asit glukoz oksidaz enziminin glukoz üzerine etkisiyle oluşur ve laktonu ile dengededir. Glukonik asit yanında formik, asetik, bütirik, sitrik, laktik, maleik, malik, okzalik, piroglukonik, suksinik asidin varlığı kesin yöntemlerle gösterilmiştir. Ayrıca glikonik, α -ketoglutarik, piruvik, tartarik, 2 veya 3-fosfo-gliserik asitlerin de bulunduğu bildirilmektedir [7].

2.3.4. Mineral Maddeler

Balda K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Cl, P, S ve SiO₂ elementleri bulunmaktadır. En çok bulunan element potasyumdur. Potasyum miktarından balın saflığının belirlenmesi yolunda çalışmalar yapılmaktadır [7].

Balın mineral kompozisyonu ve iz element içeriği ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [8,11,12]. Türkiye'de balların mineral kompozisyonu ve iz element içeriği ile ilgili ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Türkiye'de değişik botanik kökene sahip 25 bal örneğinin iz element içerikleri değerlendirilmiştir. En çok miktarda bulunan elementin demir olduğu, en az miktarda bulunan elementin de kadmiyum olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar genellikle iz element konsantrasyonlarının, çevrenin iz element kontaminasyon seviyesi ile bağlantılı olduğunu göstermektedir [13].

2.3.5. Enzimler

Balda bulunan başlıca enzimler diastaz, invertaz ve glukoz oksidaz'dır. Balın nişasta sindiren enzimi diastaz, amilaz enzimleri karışımıdır. Bal özünden balın olgunlaşması sırasında oluşan kimyasal değişikliklerden sorumlu olan enzim invertazdır. Sakkaroz'u glukoz ve fruktoza hidrolize eder. Aynı zamanda α -D-glukozil gruplarını sakkarozdan

uygun moleküllere transfer eder. Glukoz oksidaz enzimi ise glukoz üzerine olan etkisi ile glukonik asit ve hidrojen peroksit oluşturan enzimdir. İnhibin diye bilinen antibakteriyel etki, seyreltilmiş ballarda glukoz oksidaz tarafından üretilen hidrojen peroksitten ileri gelmektedir [7].

2.3.6. (HMF) 5-Hidroksimetil-2-furaldehit

Balda önemli bir kalite faktörü olan 5-Hidroksimetil-2-furaldehit (HMF) fruktoz ve glukozun dehidrasyonu ile oluşur. Depolama ve ısıtma esnasında meydana gelir. Asit ve sıcaklığın dehidrasyonu hızlandırdığı ve fruktozun glukozdan daha kolay dehidrate olduğu bildirilmektedir. HMF'nin varlığı baldaki bozulmanın en önemli göstergesidir [7,9].

2.3.7. Proteinler ve Aminoasitler

Baldaki proteinler albumin, globulin, proteoz, pepteoz ve peptonlardan oluşur. Bal azot aminler, proteinler, amidler ve az miktarda aminoasitler içerir [7].

2.3.8. Vitaminler

Balda thiamin (B1), riboflavin (B2), askorbik asit (C), piridoksin (B6), niasin, patotenik asit ve bazılarında da biotin ve folik asit belirlenmiştir [7].

Tablo 2.1: Balda bulunan bileşenlerin ortalama değerleri ve aralıkları

BALIN KİMYASAL YAPISI			
BİLEŞİMİ	Ortalama	St. Sapma	Aralık
Su	17.2	1.5	13.4-22.9
Fruktoz	38.2	2.1	27.2-44.3
Glikoz	31.3	3.0	22.0-40.7
Sukroz(sakkaroz)	1.3	0.9	0.2-7.6
Maltoz(reducing discharides)	7.3	2.1	2.7-16.0
Higher sugars(Yüksek Şekerler)	1.5	1.0	0.1-8.5
Serbest Asitler (as gluconic acid)	0.43	0.16	0.13-0.92
Laktone (as glucolactone)	0.14	0.07	0.0-0.37
Toplam Asit (as gluconic acid)	0.57	0.20	0.17-1.17
Kül	0.169	0.15	0.020-1.028
Nitrojen	0.041	0.026	0.000-0.133
pH	3.91	-	3.42-6.10

2.4. BALIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

2.4.1. Akışkanlık (Viskozite)

Viskozite, akıcılığa karşı koyma özelliği olup arıcılıkta bünye kelimesinin karşılığıdır. Ağır bünyeli bir balın akıcılığı yavaş, yani viskozitesi yüksek olmaktadır. Koyu renkli, yavaş akan, sıkı yapılı balların viskozitesi yüksek; açık renkli, gevşek yapılı balların ise viskozitesi düşüktür.

Yeni ekstrakte edilen bal akışkan bir sıvıdır. Viskozitesi çok çeşitli maddelere bağlıdır ve bu nedenle bileşimi ve özellikle su içeriği ile değişmektedir. Tablo 2.2’de 250°C’deki beyaz yonca balının viskozitesinin su içeriğine bağlı olarak değişmesi gösterilmiştir [9].

Tablo 2.2: 250°C’deki beyaz yonca balının viskozitesinin su içeriğine bağlı olarak değişmesi

Su İçeriği (%)	Viskozite (poise)
13.7	420
15.5	138
18.2	48
20.2	20

Akışkanlık, balın prosesi esnasında önemli bir teknik parametredir. Çünkü ekstraksiyon, pompalama, çökme, filtrasyon, karıştırma ve şişeleme esnasında bal akışını yavaşlatmaktadır. Balın sıcaklığının artırılması viskozitesini azaltmaktadır. Tablo 2.3’de %16,1 su içeren kokulu yonca balının viskozitesinin sıcaklık ile değişimi gösterilmiştir [9].

Tablo 2.3: %16,1 su içeren kokulu yonca balının viskozitesinin sıcaklık ile değişimi

Sıcaklık (°C)	Viskozite (poise)
13.7	600.0
20.6	189.6
29.0	68.4
39.4	21.4
48.1	10.7
71.1	2.6

2.4.2. Yoğunluk

Balın yoğunluğu suyun yoğunluğundan daha fazladır ve balın su içeriğine bağlıdır. Tablo 2.4’de balın yoğunluğu özgül ağırlık olarak tanımlanmıştır ve değişik su içeriklerine göre balın özgül ağırlığı gösterilmiştir [9].

Tablo 2.4: Değişik su içeriklerine göre balın özgül ağırlığı

Su İçeriği (%)	20°C’deki özgül ağırlık	Su İçeriği (%)	20°C’deki özgül ağırlık	Su İçeriği (%)	20°C’deki özgül ağırlık
13.0	1.4457	16.0	1.4295	19.0	1.4101
14.0	1.4404	17.0	1.4237	20.0	1.4027
15.0	1.4350	18.0	1.4171	21.0	1.3950

Balın özgül ağırlığı, içerisindeki su miktarı ve sıcaklığa bağlı olup, 20 derecede ölçüldüğü zaman 1,41-1,45 gram/santimetreküp arasında değişmektedir. Balın özgül ağırlığı ortalama olarak 1,4225 gram/santimetreküp’tür.

2.4.3. Higroskopik Özelliği

Bal, higroskopik bir madde olup, bulunduğu ortamdaki havanın nemini çekme özelliğine sahiptir. Balın havadan nem alması, onun özel yapısına, şeker oranına ve içerisindeki su miktarına bağlı olarak değişmektedir.

Proses ve depolama esnasında bu özellik nedeniyle yüksek su içeriğinden ötürü saklama ve depolama ile ilgili problemler oluşabilmektedir. Tablo 2.5’de %18,3 veya daha az su içeriğine sahip olan normal bir bal %60’ın üzerinde bağıl nemde havadan nem absorbe edecektir [9]

Tablo 2.5: Havanın bağıl nemi (RH) ile yonca balının su içeriği arasındaki yaklaşık denge

Hava (%RH)	Bal (% su içeriği)
50	15.9
55	16.8
60	18.3
65	20.9
70	24.2
75	28.3
80	33.1

2.4.4. Renk

Bal, genellikle saydamdan başlayıp koyu amber veya siyaha kadar değişen renklindedir. Renk botanik köken, yaş ve depolama koşulları ile değişirken, saydamlık veya berraklık polen gibi asılı madde miktarına dayanmaktadır. Ballar kristallendikçe renkleri açılmaktadır çünkü glukoz kristalleri beyazdır [9].

Balın rengini veren maddeler tam anlamıyla bilinmemektedir. Açık renkli ballarda yağda çözünen boyalar (karotinoidler) suda çözünenlerden fazladır. Oysa koyu renkli ballarda durum tersinedir. Uzun süre bekletilen balların renkleri koyulaşmaktadır. Renklerin koyulaşmasında tannatların ve öteki polifenollerin kaplardan veya bal işleme cihazlarından gelen demirle birleşmesi, indirgen şekerlerin amino azotu ile reaksiyonu, fruktozun asid çözeltisindeki dayanıksızlığı (karamelizasyon), tirozin ile triptofanın bulunması ve sıcaklığın etkili olduğu bildirilmektedir [7].

Balın rengi genellikle milimetre olarak Pfund Skalasında veya A.B.D. Tarım Bakanlığı sınıflandırmasına göre verilmektedir. Pfund Skalası genellikle uluslar arası bal ticaretinde kullanılan bir optik yoğunluk okunuşudur. Tablo 2.6’da A.B.D. Tarım Bakanlığı renk standartları ve Pfund Skalasında okunuşu yer almaktadır.

Tablo 2.6: A.B.D. Tarım Bakanlığı renk standartları ve Pfund Skalasında okunuşu

USDA renk standartları	Pfund skalası (mm)
- su beyazı	0 to 8
- ekstra beyaz	> 8 to 17
- beyaz	> 17 to 34
- ekstra açık amber	> 34 to 50
- açık amber	> 50 to 85
- amber	> 85 to 114
-koyu amber	> 114

2.4.5. Kristalizasyon

Ilıman iklimlerde balların birçoğu normal sıcaklıklarda kristallenmektedir. Bunun sebebi balın aşırı doymuş bir şeker çözeltisi olmasıdır. Kristalizasyon monohidrit glukoz kristallerinin oluşması ile meydana gelmektedir. Bu kristallerin sayısı, şekli, ebadı ve kalitesi balın kompozisyonu ve depolama koşulları ile değişmektedir. En hızlı kristalizasyon su miktarının düşük, glukoz içeriğinin yüksek olduğu ballarda görülmektedir. Sıcaklık önemli bir parametredir. 25 °C 'nin üstündeki ve 5 °C 'nin altındaki sıcaklıklarda kristalizasyon gerçekleşmemektedir. Hızlı bir kristalizasyon için en uygun sıcaklık 14°C 'dir [9]

2.5. AROMA BİLEŞİKLERİ

2.5.1. Aromanın Tanımı

Aroma kelimesi, anlamları birbirinden farklı iki sözcükten oluşur. Bu kelimeler koku ve tattır. Koku, uçucu bileşenlerin doğrudan burunla algılanması, tat ise uçucu olmayan bileşenlerin dil ile algılanmasıdır. İnsan koku kelimesinden ne anlaması gerektiğini bilmek isterse 'sabunun güzel kokusunu', aroma kelimesinden ne anlaması gerektiğini bilmek isterse, 'kahvenin aromasını' hatırlamalı, düşünmeli ve bunun tat-kokunun ortak etkisi sonucu olduğunu bilmelidir [14].

Aroma, ağzın arka (yutak) kısmı yani dilin arka duvarı ile burnun kıvrıntılı kemiklerinin ortaklaşa duyu sinirleri bölgesindeki işlevleri sonucu ortaya çıkan karmaşık bir olaydır. Bu olaya, dilin tüm yüzeyinde bulunan ve farklı duyuları ayırma gücüne sahip papillalar doğrudan etki yapar. Dil üzerindeki papilla hücrelerinin dağılımı

ve ayırma gücü, ürün geliştirmede (mevcut bir aroma bileşiğini modifiye etmede) büyük önem taşır [14].

- Tat oluşturan bileşenler
 - dil tarafından algılanırlar
 - oda sıcaklığında genellikle uçucu değildirler
 - polar ve dolayısıyla suda çözünürler
- Koku yayan bileşenler
 - doğrudan burun tarafından algılanırlar
 - oda sıcaklığında uçucudurlar

Bir başka tanımlamaya göre uzmanlar aromanın iki algılama şekli olduğunu, birincisinin materyalin oluşturduğu biyolojik duyu, ikincisinin ise ağıza alınan materyalin niteliğinin tanımlanması şeklinde olduğunu ifade etmektedirler. Bu sözcükle burunda aroma reseptörleri (alıcı sinirler), ağızda ise tat reseptörleri tarafından algılanan özellikler yorumlanır. Burada sıcak, acı, yakıcı, büzücü gibi tat tanımlayıcılar ağızda, genel ağrı burunda ve gözlerde; dokunma ve sıcaklık reseptörleri deride hissedilir [14]

2.5.2. Eşik Değer

Koku eşiği, bir bileşenin en düşük derişimdeki kokusuyla doğrudan tanınmasıdır. Eşik derişimleri, koku bileşenlerinin yoğunluklarının karşılaştırılmasında kullanılır. Tablo 2.7'de bazı bileşenlerin eşik değerleri verilmiştir [14, 15]

Tablo 2.7: Bazı aroma bileşenlerinin sudaki (20°C) eşik değerleri

Bileşen	Eşik Değeri (mgL ⁻¹)	Bileşen	Eşik Değeri (mgL ⁻¹)
Pirazin	300	Etil butirat	0.001
Etanol	100	(+)-Notkaton	0.001
Maltol	35	(-)-Notkaton	0.001
Hekzanol	0.7	2-Metilbutirik asit etil ester	0.0001
Butirik asit	0.2	4-Hidroksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon	0.00004
Vanilin	0.02	4-Metoksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon	0.00003
Limonen	0.01	Metilmerkaptan	0.00002
Linalol	0.006	β -damaskon	0.000009
Hekzanal	0.0045	β - İyonon	0.000007
2-Feniletanol	0.004	2-İsobutil-3-metilpirazin	0.000002
α-İyonon	0.004	1-p-enten-8-tiyol	0.00000002
2-Metilpropanal	0.001		

Bir maddenin aroma bileşiği olabilmesi için, uçucu fraksiyonun bir bileşeninin gıdada eşik değerinden daha yüksek bir konsantrasyonda bulunması gerekir. Önemli aroma bileşenleri, gıdanın karakteristik aromasını taşıyan bileşenlerdir. Bunlara karakteri etkileyen bileşikler (Character Impact Compounds) denir [15].

Karakter etkileyen bileşiklerin kayıp olması veya aroma konsantrasyonunda bir değişiklik olması veya aromanın ayrı ayrı bileşenlerinin kompozisyonunda bir değişiklik olası durumunda normalde gıdada bulunmayan değişik bir aroma meydana gelebilir. Bu duruma ‘aroma bozulması’ denir [15].

2.6. AROMA İZOLASYON YÖNTEMLERİ

Doğru bir çeşni araştırmasına ulaşmak için kullanılması gereken adım ve teknikler genel olarak Tablo 2.8’deki gibi özetlenebilir [16]

Tablo2.8: Aroma araştırmalarında izlenen sistematik yol.

<ul style="list-style-type: none"> • Başlangıç maddelerinin seçilmesi <ul style="list-style-type: none"> ○ Karakterizasyon • Ekstraksiyon ve/veya izolasyon <ul style="list-style-type: none"> ○ Sulu destilasyon ○ Baskı uygulaması ○ Headspace tekniği ○ Çözücü ekstraksiyonu ○ Su buharı destilasyonu ○ Adsorpsiyon ○ Yüksek vakumda gaz giderme ○ Vakumda süblimasyon ○ Sıvı karbon dioksit ile ekstraksiyon ○ Süperkritik ekstraksiyon ○ Türevlendirme • Deşişiklendirme <ul style="list-style-type: none"> ○ Adsorpsiyon/desorpsiyon ○ Çözücünün geri kazanımı ○ Dondurmakla deşişiklendirme ○ Moleküler destilasyon ○ Kuruluğa kadar buharlaştırma 	<ul style="list-style-type: none"> • Ayırma <ul style="list-style-type: none"> ○ Kimyasal yöntemle fraksiyonlara ayırma ○ Kolon kromatografisi ○ Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ○ Gaz-sıvı kromatografisi (GLC) ○ Gaz-katı kromatografisi (GSC) ○ Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ○ İnce tabaka kromatografisi (TLC) • Tanımlama <ul style="list-style-type: none"> ○ Gecikme zamanı/RF ○ Kızılötesi spektroskopisi (IR) ○ Kütle spektroskopisi (MS) ○ Nükleer magnetik rezonans (NMR) ○ Morötesi spektroskopisi (UV) • Karakterizasyon <ul style="list-style-type: none"> ○ Enstrümental analiz
---	---

2.6.1. Destilasyon Yöntemleri

Destilasyon, aroma ekstraksiyonunun temel yöntemi olup aynı zamanda kalite kontrolü amacıyla esansiyel yağların ekstraksiyonu için tercih edilmiş resmi standart yöntemdir. Bu standart destilasyon prosedürü bitkisel ürünün standartta gösterilen referans yöntemine göre su buharı destilasyonu ile yapılarak destilasyon ürününün ksilen içinde toplanması şeklinde olmaktadır. Sulu destilasyon sırasında esansiyel yağ bileşenleri suyla azeotrop karışım oluşturmaktadır. Esansiyel yağların çoğu suyla sıvı fazda iyi karışmadıklarından yoğunlaşma sonrası dekantasyon ile ayrılmaktadır. Destilasyon süresi 15-30 dakika veya daha uzun olabilmektedir. Ekstraksiyon süresi yalnızca verimi değil, ekstrakt bileşimini de etkilemektedir. Sulu destilasyon yöntemi aşağıdaki iki yöntemden biri kullanılarak yapılabilir:

a) Clevenger destilasyonu: Ekstrakte edilecek materyal sonradan kaynatılacak olan suya daldırılır.

b) Su Buharı Destilasyonu: Su buharı ekstrakte edilecek materyalin oluşturduğu kütlenin içinden geçer.

Her iki yöntemde de uçucu bileşenlerin buharları su buharı tarafından yoğunlaştırıcıya taşınmaktadır. Yoğunlaşma sonucunda yağca ve suca zengin iki tabaka meydana gelmekte ve birbirlerinden dekantasyon ile ayrılmaktadır. Sulu destilasyonun iki şekli sırasında örnek 100°C'ye yakın sıcaklıklara maruz kalmakta olup sıcaklığa duyarlı bileşenlerin değişmesi ve hatta bozulması söz konusudur. Kaynar sıcaklığa yakın suyla uzun süreli temas etmekle esterlerin hidrolizi, aldehytlerin polimerleşmesi veya diğer bileşenlerin bozunması ortaya çıkabilir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan sulu destilasyon, esansiyel yağlarının ekstraksiyonu güç olan bitkilerde kullanılır. Ancak, kullanılan yüksek sıcaklık nedeniyle, bozunma tehlikesi son derece fazladır. Düşük basınçta yapılan sulu destilasyon bu nedenle daha iyidir [17].

2.6.1.1. Moleküler Destilasyon

Moleküler destilasyon terimi, buharlaştırıcı ile yoğunlaştırıcı arasındaki uzaklığın buhar moleküllerinin ortalama serbest yollarından düşük olduğu durumlar için kullanılır. Böyle özelliğe sahip cihazlarda, buharlaştırıcı ile yoğunlaştırıcı tek bir cihazda toplandığı gibi, bağlantı noktalarındaki basınç düşmeleri ortadan kalkmaktadır [18]

Moleküler destilasyonda çoğunlukla 1 mmHg'den düşük olmak üzere, aşırı yüksek bir vakum uygulanmaktadır. 'Moleküler' olarak tanımlanan destilasyon tasarımı en az temas süresi ve en kısa yan kol uzunluğu ile karakterizedir. Bu işlemle elde edilen esansiyel yağlar oldukça iyi kalitede olup, yine de rektifiye bir yağ olarak bazı bileşenlerin destillenmediği uzmanlar (aromaterapistler) tarafından iddia edilmektedir [19].

Bitkisel materyalde veya aroması elde edilecek maddede ısı işleme karşı dayanıklı olmayan, yüksek molekül ağırlıklı veya yüksek viskoziteye sahip maddeler bulunduğu biliniyorsa, moleküler destilasyon yönteminin kullanılması tavsiye edilmektedir [20].

Moleküler destilasyon balık yağlarından metalleri, poliklorobifeniller (pcb) ve diğer toksinleri, insanlar tarafından tüketilmeleri için tespit edilebilen sınırların altına

düşürmekte kullanılan bir yöntemdir. Moleküler destilasyon kullanılmadığında 250°C’de 6 saat vakumda tutulan yağların temizlenme işlemi, moleküler destilasyon yapıldığı zaman 45 saniye süreyle 250°C’de yüksek vakumda tutularak kısaltılmaktadır. Sürenin kısılması balık yağı kalitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Moleküler destilasyon kullanılsa dahi sürenin daha uzun tutulması, istenmeyen trans yağ asitlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Moleküler destilasyonun diğer bir uygulaması EPA (aykosapentaenoik asit) ve DHA (dokosaheksaenoik asit) seviyelerinin artırılmasıdır. Balık yağı konsantre edilip epa/dha seviyesi artırılmadan önce, zararlı pcb’lerin de artmaması için önce moleküler olarak destillenir [21].

Endüstride sağladığı faydalara rağmen, α -tokoferol ve α -tokoferil asetat gibi birbirlerine çok yakın fizikokimyasal özelliğe sahip olan bileşiklerin moleküler destilasyonla ayrılmalarının mümkün olmadığı belirtilmektedir [22].

2.6.2. Ekstraksiyon Teknikleri

2.6.2.1. Organik Çözücülerle Adi Basınçta Ekstraksiyon

Organik çözücülerle ekstraksiyon çoğunlukla parfümeri ve kozmetik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Bu yöntemde, oleoreçine olarak da adlandırılan, yabancı otlarda mevcut bileşenlerden daha az polar olanı esansiyel yağlarla birlikte ekstrakte olur. Çözücü ekstraksiyonu kullanan yöntemlerin kontrol edilmesi oldukça zordur. Birçok bitkisel materyal bir çözücü ile muamele etmeden önce bir miktar ufalamaya ihtiyaç duyarlar. Bu öğütme işleminin çoğu zaman ısıtma ile yapılma gereksinimi uçucu bileşenlerin kaybı ve kimyasal değişimlere neden olur. Çok yüksek su içeriğine sahip olan yeşil bitkilerin sulu hücrelerden aroma bileşenlerinin ekstrakte edilmesi için uygun bir çözücünün bulunması güçtür. Çok yüksek hızlı karıştırma kullanılsa dahi, ayrışma (partition) dengesi yavaş olabileceğinden tatminkâr bir verim elde etmek için ekstraksiyonların tekrarlanması gerekebilir. Ekstraksiyon kurutulmuş materyal kullanılarak artırılabilir. Ancak kurutma yapıldığında bir miktar bozunma olabilir, doğal kaynaklar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından, bilhassa uçuculuk ve çözünürlük açısından birbirlerinden geniş ölçüde ayrıldıklarından, çözücünün seçimi kademesi ekstraksiyonun başarısını belirleyebilir.

Ticari amaçlarla bir çözücünün seçilmesinde aşağıdaki faktörlerin düşünülmesi gereklidir:

- Çözücü kuvveti (seçimlilik);
- Polarlık;
- Kaynama sıcaklığı-üründen çözücünün ayrılmasını kolaylaştırmak için düşük olmasında fayda vardır;
- Buharlaştırma ısı (latent heat of vaporization);
- Reaktiflik-kullanılacak çözücü ne ekstrakt ile kimyasal etkileşime girmeli, ne de çabucak bozunmalıdır;
- Viskozite-düşük olmalıdır;
- Isıya, oksijene ve ışığa karşı dayanıklı olmalıdır;
- Kullanımında tehlike yaratmamalıdır-mümkünse yanıcı olmamalı ve teknisyenlere veya tüketicilere karşı zehirli etki göstermemeli ve atılması çevreye karşı tehlike oluşturmamalıdır;
- Yeterli miktarda bulunabilecek bir çözücü seçilmelidir;
- Çok pahalı olmamalıdır;
- Tekrar kullanılabilmesi mümkün olmalıdır;
- Yerel yasalarla uyumlu olmalıdır-bilhassa gıda uygulamalarında, gıda içinde kalabilecek çözücü miktarı yasal olarak izin verilen kadar olmalıdır.

Çok yaygın şekilde kullanılan organik çözücüler,

- Alifatik hidrokarbonlar: propan, butan, heksan;
- Alkoller: metanol, etanol, 2-propanol;
- Karbonil gruplu hidrokarbonlar: aseton, metil asetat;
- Halojen türevli hidrokarbonlar: diklorometan, dikloroetan, freon.

Çözücü ekstraksiyonunun ana dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Pek çok çözücüye karşı seçimliliğinin kötü olması;
- Elde edilen ekstraktların çoğu zaman renkli ve çok viskoz olması;

Çözücü, çözeltilerden fraksiyonlu destilasyon ile ayrılır. Kalıntı “concrete” olarak tanımlanmakta ve oleoreçineler de dahil olmak üzere esansiyel yağlar ve uçucu maddeler bulundurmaktadır. Endüstride bu kütle seçimli olarak uçucu bileşenlerin kurtarılması için alkolle muamele edilir [16].

2.6.2.2. Destilasyon-Ekstraksiyon Tekniği

Bu yöntemde, suyla bulamaç haline getirilen numunenin suyu rotaevaporatörde uçurulur, başlangıçta ilave edilen su kadar destilat alınınca destilasyon kesilir, elde edilen destilat uygun bir organik çözücü ile birçok kere ekstrakte edilir. Toplanan ekstraktlar kurutulur, süzülür ve azot akımı altında konsantre edilerek GC analizi için uygun vialerde, analiz yapılana kadar derin dondurucuda (-10°C’de) saklanır [23].

2.6.2.3. SDE (Simultaneous Distillation-Extraction) Yöntemi

Doğal kaynaklardan uçucu organik materyallerin izole edilmesinde kullanılmış yöntemler su buharı destilasyonu, Soxhlet çözücü ekstraksiyonu, termal desorpsiyonu veya kriyojenik derişiklendirme ile buhar toplanması ile katı adsorbanlar üzerine adsorpsiyon olarak özetlenebilir. Bunların içinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler olan su buharı destilasyonu ve çözücü ekstraksiyonu yağın bulunduğu çözeltilerin buharlaştırmakla konsantre edilmesi zorunluluğundan dolayı ciddi miktarda uçucu materyalin kaybına neden olmaktadır. Aşırı saf çözücülerde bile eser miktarda bulunabilecek olan bazı maddeler ppm aralığında çalışıldığında analize zarar vermektedir. Çözücü ekstraksiyonu yapıldığında uçucu olmayan bileşikler de ekstrakte olmakta ve buharlaştırma-destilasyon işleminde bozucu unsur olmaktadır. Termal desorpsiyonu ve buhar toplama yöntemleri de tekrarlanabilir karakterde olmayıp bilhassa ppm mertebesindeki çalışmalarda bozucu madde dezavantajları mevcuttur. Aynı anda ekstraksiyon ve destilasyon yapma imkanı veren sürekli su buharı destilasyonu-sürekli ekstraksiyon yönteminin (SDE), yapılan çalışmalar sonucunda oldukça ümit verici olduğu tespit edilmiş ve geliştirilen cihaz ile, uygun bir iç standart bulunduran, 1 mL gibi son derece düşük bir çözücü varlığında bütün uçucu materyalin toplanmış olması, yukarıda bahsedilen dezavantajların ortadan kalkmasını sağlamıştır [24]. Bu yöntemin dezavantajı, ısı işlem uygulanması nedeniyle ısıya karşı hassas olan

maddelerin parçalanıp başka maddelere dönüşmesi ve elde edilecek aromanın gıdayı birebir temsil etmemesidir.

İki aşamalı bir yöntemdir. İlk aşaması ön (çözücü) ekstraksiyonudur. İkinci aşama ise mikro ekstraksiyon cihazı ile gerçekleştirilen sürekli Likens- Nikerson buhar destilasyonu-solvent ekstraksiyonu (SDE) işlemidir. Isıl işlem kalıntılara ve Millard reaksiyon ürünlerine sebep olabileceği için oda sıcaklığında vakum uygulaması ile Likens- Nikerson metodunun modifiye bir versiyonu kullanılmaktadır [25,26].

Ön ekstraksiyon aşamasında önceleri aseton kullanılmaktaydı. Ancak daha sonra aseton yerine inert atmosfer altında diklorometan kullanılmasının ve onu buhar distilasyonu ekstraksiyonunun takip etmesinin daha etkili bir yöntem olduğu tespit edildi. Çünkü enzimatik olmayan kahverengileşme reaksiyonları sonucu ortaya çıkan furan türevlerinin diklorometan ekstraktlarında aseton ekstraktlarına nazaran daha az olduğu tespit edildi [25,26]

2.6.2.4. Sıvılaştırılmış Gazlarla Ekstraksiyon

Yabani otlardan sıvı CO₂ kullanarak çeşnileme maddeleri ekstrakte eden pek çok ticari fabrika bulunmaktadır. Ekstraksiyonun 8°C ve 60 bar'da gerçekleştiği, İngiltere'nin Bletchley yöresindeki bir fabrika bulunmaktadır. Ürünün kurtarılması için, kullanılan sıvı karbon dioksit 13 °C ve 48 bar'da uçurulmaktadır.

Sıkıştırılmış ve sıvılaştırılmış gazlarla yapılan ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmak üzere çeşitli çözücüler belirtilmiş olmakla birlikte, belirtilmediği takdirde kullanılan çözücü karbondioksit olup yöntem yukarıda açıklandığı gibidir. Sıvı CO₂'nin yaygın, geleneksel organik çözücülere nazaran avantajları aşağıdaki gibi verilebilir:

- Yanıcı olmaması;
- Adi koşullar altında gaz halinde bulunması nedeniyle kolaylıkla giderilebilmesi;
- Renksiz, kokusuz ve tatsız olması;
- Ucuz ve kolay elde edilebilir olması;

- Bu yöntemle elde edilen ekstraktların sulu destilasyonla elde edilenlere oranla daha geniş bir madde yelpazesi içermesi nedeniyle yağın neredeyse tümüyle ekstrakte edildiğine kanaat getirilebilmesi;
- Ekstraktların ekstraksiyon çözücüsünden ileri gelen kalıntıları içermemesi.

Kritik altı durumda, sıvı CO₂, polar olmayan bir çözücü olarak davranmakta olup gerekli sıcaklık -55 ile 31°C ve basınç ta 5-74 bar olmalıdır. Normal çalışma koşullarında (sıcaklık 0-10°C ve basınç 50-80 bar) seçimli bir çözücü olup temelde polar olmayan ve hafifçe polar özellik gösteren, molekül ağırlığı en fazla 400'e kadar olan bileşenleri çözerek almaktadır. Klorofil, alkaloidler ve karotenoidler sıvı CO₂ içinde pratikçe çözünmezler. Bunların sudaki çözünürlükleri de 20°C'de ağırlıkça %0,1'dir. Yabani otlarda ve diğer bitkisel materyallerde bulunan bazı bileşik sınıflarının sıvı CO₂'deki göreceli çözünürlüklerini bulmuştur. Yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi, bu yöntemle pratik bakımdan faydalı olan bütün aroma bileşiklerinin ekstrakte olduğu söylenebilir [16].

2.6.2.5. Diğer Sıvılaştırılmış Gazlarla Ekstraksiyon

Sıvı karbon dioksidin kullanılmasındaki bir dezavantaj, sıvılaştırmak için gereken nispeten yüksek bir basıncın sağlanmasıdır. Bu zorluk, çoğu zaman 1,1,1,2-tetrafluoretan (R134a) gibi, normal kaynama noktası -26,2°C ve buhar basıncı 25°C'de 6,6 bar olan bir akışkanla sağlanmaktadır (dipol momenti 2,66 debyedir). Bu yeni geliştirilmiş ozon tabakasına zararsız, zehirli olmayan bir soğutma akışkanı olup, kullanılması için kendisine özgü bir ekstraksiyon teknolojisinin geliştirilmesi gerekmektedir. Çeşni ve aroma bileşiklerinin ekstraksiyonunda, sözkonusu akışkanın adı sıcaklıklara yakın noktalarda sıkıştırılmış bir akışkan olarak kullanılması halinde sevindirici sonuçların ortaya çıktığı iddia edilmiştir [16].

2.6.2.6. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SFE)

Bir akışkanın sıcaklığı ve basıncı, düşünülen maddenin kritik sıcaklığını ve basıncını geçtiği zaman o akışkan süperkritik olarak tanımlanmaktadır. Kullanılan daha yüksek basınç ve sıcaklıklar nedeniyle, süperkritik CO₂'nin tipik ekstraksiyon koşulları sıvı haldeki CO₂'ye oranla daha yüksek olmakla birlikte, genel özellikler yine kullanılmaya

devam etmektedir. Şu andaki süperkritik ekstraksiyon proseslerinde kullanılan süperkritik bölge kısmı, karşılaştırmalı olarak sınırlandırılmış olan 1-1,4 arası düşük sıcaklıkları ve 1,3-2,1 arası düşük yoğunlukları kapsayan bir bölgedir. Bu aralık içinde yoğunluk her sıcaklık değeri için basınç ile veya her basınç değeri için sıcaklık ile ani değişimler gösterir. Bu gerçek, süperkritik akışkanların çözücü kuvvetlerinin yoğunluğa çok kuvvetli şekilde bağımlı olmasından ötürü, bir prosesin geliştirilmesinde oldukça fazla önemlidir [16].

500 bar ve 60°C sıcaklıkta öğütülmüş ve toprak haline getirilmiş biberiye (*rosmarinus officinalis*) ve adaçayı (*salvia officinalis*) yapraklarının süperkritik CO₂ ekstraksiyonu yapılmış ve ekstraktlarda başlıca esansiyel yağ, fenolik diterpen, vaks, karotenoid bulunmuştur. Biberiye ve adaçayının CO₂ ekstraktlarının antioksidan olarak etkinlikleri de denenmiştir [16].

Dünya üzerinde pek çok fabrikada süperkritik karbon dioksit ile aroma ve kozmetik bileşenleri izole edilmektedir. Fransa'da, CAL Pfizer 40°C sıcaklık ve 200-250 bar basınç ile biberiye ve diğer otlar ile baharatlardan CO₂ ekstraktları elde etmektedir. Almanya'da, Flavex isimli bir fabrikada da süperkritik karbon dioksit ekstraksiyonuyla aroma ve kozmetik bileşenleri ekstrakte edilmektedir [16].

Süperkritik CO₂ ile Ekstraksiyonda Avantajlar:

Süperkritik CO₂ kullanımındaki avantajlar sağlık ve güvenlik açısından ve çevresel açıdan incelendiğinde insan tarafından tüketilen materyaldeki organik çözücü kalıntıların varlığının büyük bir huzursuzluk yaratması nedeniyle tercih edilmektedir. Buna ilaveten, bazı uygulamalardan iyi şekilde ortaya konulduğu üzere, elde edilen ekstraktlar diğer yollarla elde edilenlere oranla tat panellerine daha uygundur. Bu da karşılık olarak orijinal bitkideki aroma profiline muhtemelen yakın olmasıyla ilişkilidir. Avantajları şöyle özetlenebilir:

- Kolaylıkla geri dönüşüm uygulanabilir,
- Kimyasal olarak inerttir (süperkritik CO₂ ile elde edilen ahududu ekstraktlarındaki bazı asetat bileşiklerinin reaksiyona girdiği belirtilmiştir),

- Yanıcı değildir,
- Polar olmayan ve hafifçe polar çözünen maddeler için iyi çözücü özelliklere sahiptir,
- Doğal bir madde olup maden sularında ve hayat çevriminin bazı kısımlarında da mevcuttur,
- Üründen kolaylıkla ayrılabilir,
- Çözme kuvveti ve seçicilik uygun basınç/sıcaklık kombinasyonları ile ayarlanabilir,
- Uygun bir kritik sıcaklığı vardır (31,04°C). Bu sıcaklık, yüksek ısıya duyarlı bileşiklerin zarar görme riskini azaltarak, nispeten daha düşük bir sıcaklıkta (çoğu zaman 40 veya 50°C gibi) işlemin yapılabilmesini sağlamaktadır,
- Sulu destilasyonda kaybolma eğilimi gösteren pek çok uçucu bileşen süperkritik ekstraktlarda tespit edilebilmektedir. Kısmen bu sebeple, süperkritik ekstraksiyonla elde edilen ekstraktların çeşni ve aroması olduğundan tat panellerinden yüksek notlar almaktadır.
- Doğal bir hammaddenin süperkritik CO₂ ile ekstraksiyonu, çeşni ve tadın mükemmel derecede kabul edilebilir ve tekrarlanabilir karakterde olduğu ekstraktların elde edilmesine imkân tanımaktadır.
- Uçucu olmayan bileşenlerin (ortalama sıcaklıklarda) uçucu olmayan bileşenleri buharlaştırabilme özelliğine sahip olan süperkritik akışkan yeteneği enerji kaybını, destilasyonla karşılaştırıldığı zaman, azaltmaktadır.
- Ekstraksiyon esnasında cihazda meydana gelen aşırı basınç oksijenin girişini engellediği için, yükseltgenme reaksiyonları oluşmamaktadır.
- Süperkritik ekstraksiyonda kullanılacak olası çözücü sayısı, klasik organik çözücülere oranla son derece fazladır.
- Süperkritik akışkanlar, klasik organik çözücülere oranla daha düşük kalitedeki çözücü yeteneklerine karşın, çok daha yüksek bir seçiciliğe sahiptir.
- Süperkritik ekstraksiyon doğrudan doğruya kromatografi cihazı eşliğinde yapılabilir, bu da ekstraksiyon bitiminde derhal analiz imkânı sağlar.
- Süperkritik akışkan ekstraksiyonu uçucu bileşiklerin 0°C'nin altındaki sıcaklıklarda CO₂ esaslı bir kriyojenik sistem ile geciktirilmesi,

- Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CO₂'nin çok kuvvetli çözücülere veya işlemlere ihtiyaç duymadan analitlerin ayrılabilme kolaylığı [16, 27-30].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve sürekli destilasyon-ekstraksiyon yöntemlerinin GC-MS ile birleştirilmesi sonucunda SFE-GC-MS ile SDE-GC-MS yöntemleri kullanılmıştır [31-35].

2.6.2.7. Headspace Analizi

Gerçekte uçucu olmayan bir karışım içindeki uçucu bileşenlerle çalışmak için sıvı ekstraksiyonu yapmaya veya karışımdan uçucu olan bileşenleri yapay olarak ayırmaya gerek kalmaksızın, dolaylı yollarla inceleme yapma imkânı vardır. Bu işlem için, orijinal örneğin (sıvı veya katı) kapalı bir kap içinde bulunduğu ve örnek ile üzerindeki gaz fazın arasında denge koşullarının olduğu bir sistem meydana getirilir. Bu yolla, fiziğin temel yasalarına dayanarak, örnekle temas içinde bulunan gaz fazında uçucu bileşikler toplanacak olup iki fazdaki göreceli konsantrasyonlar bu bileşiklere ait kısmi basınçlara bağımlı olacaktır. Kısmi basınçlara pek çok yöntemle etki etmek mümkün olmakla birlikte en pratiği doğru sıcaklık seçilmesidir. Gaz fazından alınan bir örnek almakla, uçucu olmayan kısımdan bozucu etki almaksızın uçucu bileşikler analiz edilebilmektedir. Uygulama bazında, gerçekte uçucu olmayan (veya daha az uçucu olan) örnek ile temas ve denge halinde bulunan gaz fazı headspace (HS), ve incelenmesi de headspace analizi (HSA) olarak tanımlanmaktadır. Headspace yöntemi, sistemin kendi kendine dengeye ulaşmasının beklendiği statik ve taşıyıcı gaz kullanılarak adsorban üzerinde zenginleştirilme yapılan dinamik headspace olmak üzere iki ana kısımda incelenebilir [36].

Statik Headspace Tekniği:

Statik (denge) headspace analizi gaz ile ekstraksiyon yapılan bir yöntemdir. Daha ileri bir açıklama olarak, statik headspace, tek bir gaz örneğinin analiz edildiği ve bu tek örnekten elde edilen bilginin orijinal örnek içindeki uçucu analitlerin konsantrasyonu ve tabiatının bulunmaya çalışıldığı tek adımlı bir gaz ekstraksiyonu olarak tanımlanabilir.

Statik tepe boşluğu analizi baldaki uçucu maddeleri tayin etmek için çok fazla uygulanmamaktadır. Çünkü balda düşük konsantrasyonlarda uçucu maddeler bulunmaktadır ve yarı uçucu maddeler düşük miktarlarda elde edilmektedir [25].

Dinamik (Purge-and-Trap) Headspace Tekniği:

Statik headspace tekniğinden başka, gaz ekstraksiyonunun yapılmasının ilave bir yolu daha vardır. Dinamik olarak tanımlanabilecek bu yöntemde, denge anına ulaşma anı beklenmez ve gaz fazından tek bir örnek alınmaz, ekstraksiyon sürekli olarak yapılır. Gaz fazının sürekli olarak giderilmesiyle, uçucu analitlerin denge anına ulaşması (bu asla olmayacaktır) beklenir. Sonunda, örnekten bütün uçucu analitler giderilmiş olduğundan, bu işlem sürekli gaz ekstraksiyonu olarak tanımlanır. Sürekli gaz ekstraksiyonunun en sık kullanılan biçiminde, temizleme gazı olarak kullanılan inert bir gaz sıvı haldeki örnek içinden geçirilip örnek çözeltisi gaz kabarcıkları ile ekstrakte edilir. Gazla yıkanıp alınan kısım (effluent) genellikle, temizleme gazı tarafından taşınan uçucu analitleri geciktirecek bir adsorban bulunan bir tuzak (kapan, sorbent veya tutucu) içinden geçirilir. Ekstraksiyon tamamlandığında, toplanan analitler tuzaktan hızlıca salıverilerek (genellikle bu işlem ısıtma ve geri yıkama “backflushing” ile yapılır) ve bu ‘ayrılmış’ kısım gaz kromatografi cihazına verilir. Bu yüzden, dinamik headspace tekniğine daha yaygın şekilde purge-and-trap (temizleme ve tutma) yöntemi de denilmektedir. [17,36].

Dinamik tepe boşluğu purge-and-trap teknikleri statik tepe boşluğu analizlerine göre daha hassastır ve uçucu ve yarı uçucu maddeleri geniş bir aralıkta tespit etme ve ölçme avantajına sahiptir. Bu nedenle dinamik tepe boşluğu teknikleri değişik floral ve coğrafi kökene sahip balların karakterizasyonunda kullanılmaktadır [25]

Bal aromasının ekstraksiyonu için çeşitli HS purge-and-trap teknikleri ve modifikasyonları kullanılmaktadır ancak bu teknikler GC, GC-MS, GC-nose, nose, GC-MS- nose ve enose gibi yeni ekipmanların aroma analiz sistemine eklenmesini gerektirmektedir [25]

Bouseta [37] 1992’de yaptığı çalışmada bir bal matrisindeki uçucu maddeleri azot gazı ile ayırarak ve onları soğutulmuş bir yakalayıcı içinde yoğunlaştırarak değişik ülkelerden elde ettiği 84 bal çeşidinin içindeki aroma maddelerini ekstrakte etmeyi ve analiz etmeyi başarmıştır. Aldehitler, ketonlar, siklik bileşikler, alkoller, esterler, hidrokarbonlar ve klorlu bileşikler olmak üzere yedi ana gruba ait çeşitli bileşikler tespit etmiştir [25].

2.6.2.8. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi (SPE)

SPE aroma ekstraktlarının izolasyonunda ve temizlenmesinde kullanılmakta olan bir yöntemdir. Normal bir uygulamada, çözücü ekstraksiyonu veya destilasyon ile elde edilmiş aroma bileşenleri uygun bir kartuştan geçirilmektedir. İlk kez denendiğinde, kartuş duvarlarında uçucu bileşiklerin tutulması nedeniyle düşük kazanım oranları ile karşılaşmış, farklı üreticilerden sağlanan eşdeğer adsorbanlar ile ekstraksiyonlar arasındaki büyük özellik farkları düşük tekrarlanabilirliğe yol açmıştır. Bu sınırlamaların çoğunun üstesinden gelinmiş olup bozucu materyaller veya benzerlerinin yıkanıp alınmasına izin verirken aroma bileşenlerini saklayabilecek birçok uygun adsorban tasarlanmıştır [38].

SPE yönteminde kullanılmakta olan katı destek malzemeleri farklı seçimliliğe ve hidrofobluğa sahip bağlı silikonlar ile polimer reçinelerdir. Uygun SPE adsorbanının seçilmesi eser miktarda bulunan uçucu maddelerin uygun şekilde zenginleştirilmesine müsaade ederek ve sonrasında kısmen küçük miktarda çözücü ile ilgilenilen analitlerin ön derişiklendirilmesi yapılmasına olanak tanır [39].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ekstraktının aynı anda derişiklendirilmesine müsaade ettiği için çok daha yaygın olarak kullanılmaktadır. SPE’nin sağladığı en büyük avantaj yarı uçucu aroma bileşenlerinin geri kazanılmasında yatmaktadır [38].

Katı faz ekstraksiyonu (SPE) yöntemi de yukarıdaki gibi kromatografik tekniklerle birleşik kullanılabilir. Aroma tayininde SPE–GC–MS kullanıldığı bildirilmiştir [39].

2.6.2.9. Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi (SPME)

SPME yöntemi çözücüsüz hızlı ve düşük maliyetli örnekleme ile kullanım kolaylığı ile hassasiyet sağlayan ve çok tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir. Bu teknikte kısa (1-2 cm'lik) adsorbanla kaplanmış eritilmiş silikon kullanılmaktadır. Kaplanmış SPME lifi (fiber) doğrudan doğruya sulu çözeltiye veya sıvı yahut katı örneğin üzerindeki headspace'ye daldırılmaktadır. Analitin kaplama üzerine diffüzyonunu geciktirecek veya rekabet edecek olan bir sıvı fazın olmaması nedeniyle, dengeye headspace yönteminde daldırma yöntemine oranla daha hızlı ulaşılmaktadır. Headspace SPME gıda aromalarının parmak izi tespitini yapmaya da uygun olup, en azından karışımdaki diğer maddelerden girişim etkisi almaksızın uçucu bileşenlerin izole edilip derişiklendirilmesi için kullanılabilir. Headspace SPME yöntemi uçucu ve yarı uçucu aroma bileşikleri için geleneksel statik headspace örneklemesine oranla çok daha yüksek bir hassasiyete sahiptir, bunun yanında geleneksel headspace'nin aşırı yüksek uçuculuğa sahip olan bileşenlere karşı daha hassas olduğu bulunmuştur. Analite ve life etki eden pek çok parametre SPME lifi üzerine absorpsiyonun derecesini belirlemektedir. Analitin uçuculuğu birinci derecede hatırdaki tutulacak parametre olup analit konsantrasyonu ve örneğin iyonik şiddeti de önemlidir. Genelde, analit konsantrasyonları yüksek olduğunda absorpsiyon hızı da yükselir. Uygun polarlıkta lifin ve daha az önemli olmak üzere lif üzerindeki kaplamanın kalınlığının seçimi önemli olup analitin tabiatına bağlıdır. Karışık fazlı kaplamalar uçucu bileşiklerin analizi için en uygun olanları ise de uygun liflerin kullanılmasıyla seçimlilik de artırılabilir. Yarışmalı absorpsiyonun etkili olarak kontrol edilmesinin gerektiği kantitatif analizde, bu durum önemlidir. SPME dağılım katsayısını etkileyen her türlü değişiklik ve koşula karşı son derece hassastır. Böylece absorpsiyon hızı absorplanan analitin miktarını etkilemekte, buna karşılık, tekrarlanabilirlik kantitatif absorpsiyonu çok karmaşık bir hale getirmektedir. Dolayısıyla tekrarlanabilir sonuçlar alabilmek için tutma (sorpsiyon) işlemi sırasında birkaç deneysel değişkenin kontrol edilmesi gereklidir. Bunlar arasında örnekleme yöntemi (headspace veya daldırma), sıvı veya headspace'nin hacimleri, örneğin pH değeri ve tuz içeriğidir. Tuz ilavesi çoğunlukla SPME adsorpsiyonunu artırmaktadır. Örnekleme süresi ve sıcaklığı ile daldırma yöntemiyle örnekleme durumunda, lifin daldırılma derinliği kritik önem taşır. SPME lifinin sallanması, karıştırma işlemleri ve ısıtma daha az uçucu bileşikler için dengeye ulaşma süresini azaltıcı etki yapmaktadır. Örnek headspace'sinin lif üzerine

absorpsiyonunu artırmak amacıyla mümkün olduğu kadar küçük tutulması gereklidir. Yabancı madde oluşumunun, ısı desorpsiyon işleminden önce suyla çalkalanması ile gözle görünür derecede azaldığı gösterilmiştir [38].

SDE ve SPME yöntemlerinden elde edilen ekstraktlar doğrudan GC, GLC veya GC-MS cihazlarından herhangi birine verildiği zaman, yöntem SDE-GC-MS ve SPME-GC-MS biçiminde bütünleştirilebilmektedir [40-50].

Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yönteminin gıda analizinde kullanılması oldukça fazla ilgi toplayan bir yöntemdir. SPME yönteminin çeşitli kromatografik ve spektroskopik tekniklerle bütünleştirilmesi ile SPME-GC, SPME-GC-MS, SPME-HPLC, SPME-LC-MS ve SPME-LC yöntemleri denenmiştir. Bunun yanı sıra statik ve dinamik headspace tekniklerinin de katılımıyla HS-SPME-GC (-GC-MS, HPLC, LC-MS) ile DI-SPME-GC (-GC-MS, HPLC, LC-MS) değişik yöntemler de kullanılmıştır. Kütle spektroskopisi tekniklerinin değiştirilmesiyle de HS-SPME-GC-ion trap MS, HS-SPME-GC-FID, HS-SPME-GC-TOF-MS yöntemlerinin etkinliği incelenmiştir [51-72].

Headspace tekniklerinin olfaktometri (duyusal analiz) ile birleştirildiği HS-GC-MS-“sniffing” tekniği de Cheddar peynirinin aroma analizinde kullanılmış bir yöntemdir [73]. Katı faz mikroekstraksiyonundan başka, duyusal analiz, SPME-GC-MS ve SPME-GC-O yöntemleriyle yapıldığı çalışmalar da bulunmaktadır [74]. Soğukta yakalama (cryo-trapping) yöntemiyle konsantre edilen örnekte yapılan SPME işlemi de peynir aromasının analizinde çalışılmış bir yöntemdir [75]. SPME yönteminde doğrudan ekstraksiyon cihazı (DED) ile bütünleştirilerek yapılan SPME-DED-GC-MS yöntemi de başarılı bulunmuştur [76,77]. SPME tekniğinin headspace ve alev fotometrik dedeksiyonlu GC ve GC-MS ile birleştirildiği (HS-SPME-GC-FPD) yöntemler de aroma analizinde kullanılmıştır [78]. Bozuk kokuların tayininde kullanılan kombine bir yöntem olan mikrodalga destilasyonu-katı faz mikroekstraksiyonu-GC ve iyon yakalayıcı dedektör sistemiyle (MD-SPME-GC-ITD) analiz yapılmış ve insanın duyabileceğinin çok altındaki düzeylerde tespitinin yapıldığı belirtilmiştir [79].

2.6.3. Aroma Analiz Teknikleri

Aroma analizi için kullanılan teknikleri klasik (enstrümantal analiz) ve modern (ilgili maddelerin duyuusal analizleri de yapılır) olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir.

2.6.3.1. Geleneksel Analiz Teknikleri

Aroma bileşenlerinin analizi için enstrümantal analiz tekniği olarak GC, GC-MS, LC-MS, ve bunlara bağlı diğer kromatografik analiz teknikleri kullanılmaktadır. Tek başlarına kullanılan bu tekniklerde yaşanan yetersizlik, araştırmacıları yeni teknikler geliştirmeye ve uygulamaya yöneltmiştir. Modern olarak tabir edilebilecek bu tekniklerde, kromatografik yöntemler kuvvetlendirici ve referans olarak kullanılmaya devam etmektedir.

2.6.3.2. Modern Analiz Teknikleri

1990'ların başından beri, aroma bileşiklerinin gıdadaki ve ağızdaki salınmasına dayalı analiz araştırmaları devam etmektedir. Bu çalışmalar gıda karışımları ile aroma etkisi gösteren bileşikler arasındaki etkileşim ile koku verici maddelerin geciktirilmesinin insan üzerindeki etkileri ile ilgilenmektedir. Birincisine örnek olarak dinamik headspace teknikleri, ikincisine de elektronik burun ve elektronik nefes algılayıcı tasarımları gösterilebilir [80].

2.6.3.3. Elektronik Burun Tasarımları

Elektronik burun ve nefes algılayıcı tasarımlar, çok gelişmiş bir koku alma duyusuna sahip olan insan burnunun yerine daha ekonomik bir alternatif olarak düşünülmüştür. Her durumda, spesifik olmayan bir veya birden çok gaz sensör devresi bulunduran bu cihazlar sık sık tarif edildiği gibi toplam koku şiddetini değil, toplam uçucu bileşiklerin henüz tanımlanamayan bir parametresini ölçmektedir. Şu ana kadar geliştirilen cihazlarda, metal oksit termal sensör, metal oksit kondüktometrik sensör ve iki tabakalı lipid membran kaplı kütle sensörü kullanılmıştır. Bu cihazlar tek tek koku verici maddeleri karakterize etmek veya farklı kokular arasındaki küçük farkları analiz etmek için kullanılamazlar. Böyle uygulamalar için özel sensörler içeren çok daha karmaşık sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bazı fonksiyonel gruplara karşı duyarlı yarı spesifik sensörler özel metal oksitlerinden üretilmektedir. En iyi durumda bile, aromanın

karakterine etki eden koku verici maddelerin bu yolla tespit edilebilmesi çok güçtür. Daha uygun bir yol olarak potansiyel koku verici maddelerle bir şekilde ilişkisi olan temel bileşiklerin tespit edilmesi önerilmiş, ancak elektronik burunların geleceği “sinir ağları”nın geliştirilmesinde veya biyolojik kaynaklı reseptörlerin kullanılmasında görülmektedir [80-82]

2.6.3.4. *Gaz Kromatografisi-Olfaktometri (GC-O)*

Bu yöntem, bir gaz kromatografi cihazından çıkan kokulu uçucu bileşiklerin tespiti için (dedektör olarak) insan burnunun kullanılmasına dayanır. “GC-sniffing” olarak da bilinen bu yöntem, gıda aroma ekstraktlarında potansiyel kokulu maddelerin görüntülenmesi için kullanılan yaygın bir tekniktir. Moleküler tanımlama yöntemleriyle birlikte kullanıldığında, gıdanın temel ve bozuk aromalarından sorumlu olan bileşiklerin tayinine olanak tanımaktadır [83].

GC-O verilerinin toplanıp işlenmesi ve teker teker, aroma açısından aktif maddelerin katkılarının algılanması için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bunlar aşağıdaki gibi dört kategoride incelenebilir [84-86].

2.6.3.5. *CHARM*

“Combined hedonic response measurement” kelimelerinden türetilen bu terim, sınır değere kadar adım adım seyreltme işlemine dayalı kuvvet değerlerinin üretilmesi için kullanılan bir seyreltme analizi tekniğidir [87].

2.6.3.6. *AEDA*

“Aroma extract dilution analysis” kelimelerinden türetilmiştir. AEDA tekniği CHARM’la benzerlik gösterir. AEDA’da, seyreltme faktörü (FD faktörü) olarak belirtilen değer kullanılır. Bu değer, basitçe koku açısından aktif bir bileşiğin tespit edilebildiği son seyreltmedir. Sonuçlar genellikle seyreltme faktörünün logaritmasına karşı gecikme zamanı (retention index) veya FD değerlerinin sıralanması şeklinde verilir [83,86]. Aroma ekstrakt seyreltme analizi (AEDA) eşliğinde moleküler destilasyon, GC-O ve GC-MS ile süt ürünlerindeki genel aroma profili üzerinde çalışılmıştır [87].

2.6.3.7. *Tespit Frekansı Yöntemleri*

Bir kokuyu tespit eden panelistin (değerlendirmeyi yapan kişi) sayısı tespit frekansı olarak kabul edilerek kokunun şiddetinin tahmin edilmesinde kullanılır [87].

2.6.3.8. *Arka Şiddet (Posterior İntensity) Yöntemleri*

Bir pikin çıkmasından sonra tespit edilmiş, algılanan şiddetlerin tahmini için kullanılan bir yöntemdir [87].

2.6.3.9. *Zaman-Şiddet Yöntemleri*

Kromatografi pikinin çıkmasıyla aynı anda kaydedilen, algılanmış şiddetin tahmini için kullanılır [87].

2.6.3.10. *Kütle Spektrometri Yöntemleri*

Aroma analizinde kullanılan detaylı kütle spektroskopisi tekniklerine örnek olarak atmosfer basıncında normal (API) ve kimyasal iyonlaştırmalı (APCI) uçuş zamanı kütle spektrometrisi (APCI-TOF-MS) ile proton transfer reaksiyonu-kütle spektrometrisi (PTR-MS) [88], ion-trap kütle spektrometrisi (ITMS) [89], Lityum ion-attachment kütle spektrometrisi (IAMS) [90] verilebilir.

2.6.4. Aroma Analiz Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Ses dalgalarıyla parçalama, geleneksel ve modern Soxhlet yöntemleri, süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE), sıvılaştırılmış akışkan ekstraksiyonu, kapalı kaptaki ve açık kaptaki mikrodalgalı ekstraksiyon yöntemlerinin karşılaştırılması verilmiştir (Tablo 2.9). [91].

Tablo2.9. Katı örnek hazırlanması için kullanılan bazı ekstraksiyon yöntemlerinin karşılaştırılması.

Ekstraksiyon yöntemi	Örnek boyutu (g)	Çözücü hacmi (mL)	Toplam işlem zamanı (saat)	Otomasyon derecesi	Örnek sayısı ^a	Maliyet ^b
Ses dalgalarıyla parçalama	20-50	100-300	0,5-1,0	yok	1 (seri) çok(parti)	düşük
Geleneksel Soxhlet	10-20	200-500	12-24	yok	1 (seri)	çok düşük
Modern Soxhlet	10-20	50-100	1-4	Çoğunlukla	6 (parti)	orta
SFE	5-10	10-20 ^c	0,5-1,0	Tamamen	44 (seri)	yüksek
Sıvılaştırılmış akışkan	1-30	10-45	0,2-0,3	tamamen	24 (seri) 6 (parti)	yüksek
Kapalı kapta mikrodalgalı	2-5	30	0,1-0,2	çoğunlukla	12 (parti)	orta
Açık kapta mikrodalgalı	2-10	20-30	0,1-0,2	çoğunlukla	6 (parti)	orta

^aÖrnek sayısı, ticari cihazların işleyebileceği maksimum örnek sayısıdır. Seri ile tek örneğin, parti ile de aynı anda birçok örneğin işlendiği belirtilmektedir.

^bMaliyet, çok düşük: <1000\$, düşük:<10.000\$, orta: 10.000-20.000\$ arası ve yüksek: 20.000\$'dan yüksek olarak belirtilmiştir.

^cPolariteyi etkilemek için organik bir değiştirici kullanılıyorsa, çözücü hacmini belirtir.

2.6.5. Aroma Analizinde Potansiyel Hata Kaynakları

Gıdalardan aroma bileşenlerinin elde edilmesinde izolasyon yöntemlerinin kendileri seçimlilik gösterirken, gıdayı temsil etmeyen bir aroma profili meydana gelebildiği için aroma profili daha ileri parametrelerle kontrol edilmelidir. Bazı düşünceler aşağıda belirtilmiştir.

2.6.5.1. Örnek Hazırlama

İşlem görmemiş hayvan ve bitki dokuları gibi gıda ürünlerinin bir çoğunda aktif enzim sistemleri bulunmaktadır. Gıda aroma izolasyonunu kolaylaştırmak amacıyla doğrandığı, öğütüldüğü veya ıslatıldığı zaman enzim aktivitesi çok artar. Enzim sistemleri, analize başlamadan önce inaktive edilmez ise (örneğin, ısıtma, alkol veya sodyum florür ilavesi) aroma profili büyük ölçüde değişiklik gösterebilir. Gıda bu haliyle tüketiliyorsa bu değişimin olmasına izin veririz, aksi takdirde enzimatik

değişimler engellenmiş olur. Her şartla, enzimatik faaliyet aroma profilinde değişimlere sebep olur ve uygun önlemlerin alınması gerekir.

2.6.5.2. Analizci ve Çalışma Şartlarına Bağlı Kirlenmeler

Analizciler özellikle ppb mertebesinde veya düşük konsantrasyon aralıklarında çalışırlar. Böyle düşük seviyelerde çalışılan aroma izolatları uçucu bileşenler tarafından çok çeşitli şekillerde kirlenebilir. Örnek suyla veya buharla karışmışsa, kullanılan suyun kalitesine (temizliğine) çok dikkat edilmelidir. İşlemler sırasında polimer bazlı kaplar veya tüpler kullanıldığında kirlenme riski artar. Köpük önleyici katkıları, aroma izolatına gıdanın kendisi kadar kirlilik verebilirler. Büret veya ayırma hunisinde kullanılan musluklar (stopcock) ve vakum ile şilif yağları da en çok karşılaşılan kirlilik nedenleridir. Şişe kapakları aroma bileşiklerinin absorplanmasında ve buna destek olacak yabancı maddelerin girişini engellemek amacıyla kauçuk mantardan ziyade Teflon kaplı olmalıdır. Sistemden kaynaklanan kirlenmeleri yok etmek amacıyla ölçümler mutlaka boş örneğe karşı alınmalıdır. Bütün kaynaklardan gelebilecek kirlilikleri en aza indirebilmek için her tür çaba harcanmalıdır.

2.6.5.3. Isının Yol Açtığı Kirlilikler

Gıdalarımız çok iyi reaksiyon veren sistemlerdir. Gıdaların ısıtılmasından açığa çıkan en az 3000 uçucu bileşik günümüze kadar tanımlanmıştır. Aroma izolasyonunda kullanılan yöntemlerin birçoğu, gıda numunesinin ısıtılmasına dayanır. Bu işlem, gıdanın yapısından uçucu bileşiklerin daha etkili bir şekilde giderilmesi için yapılmaktadır. Toplanan aroma izolatının gerçekten gıdayı temsil ettiğinden ve ısının yol açtığı kirliliklerle kirlenmediğinden emin olabilmek için gıda numunesinin ısıtılmasında çok büyük dikkat sarf etmek lazımdır. Aroma izolasyonunda çiğ (ısı işlem görmemiş) gıdalarda 60 °C'nin üzerine çıkılmaması genel bir kuraldır. Isıl işlem görmüş gıdalarda 60 °C'nin üzerine çıkılabilmekle birlikte, en düşük ısıyı uygulamak gerekir. Özetle, çalışmanın amacı ve hedefleri tanımlanmadan aroma izolasyonunda kullanılacak yöntem seçilemez. Bu işlemler şu şekilde gerçekleştirilir:

1) Bir gıda içindeki her bir aroma bileşeninin tam mânâsıyla tanımlanması ve miktarlarını vermek amacıyla “tam” bir aroma izolatu elde edilir.

- 2) Yalnızca, karakteristik duyu özelliklerini taşıyan bileşenler olan, aroma profilindeki anahtar bileşenler tanımlanır.
- 3) Kirlenmeden ileri gelen, gıdanın kendi kokusu dışındaki kokular tanımlanır (off-note).
- 4) Duyusal özellikleri tahmin etmek için analitik veriler kullanılır [17].

2.7. AROMA BİLEŞİKLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Gıda aromalarının oluşumunda dört ayrı yol vardır. Bunlar:

- Enzimatik
- Enzimatik olmayan
- Fermentatif
- Otoksidatif

2.7.1. Enzimatik Reaksiyonlar İle Meydana Gelen Aroma Bileşikleri

Doğal olarak bitkilerin (meyve ve sebzelerin) ve hayvansal ürünlerin doğasında var olan aromalardır (genellikle enzimlerle).

Karbonil Bileşikleri, Alkoller

Esterler

Terpenler

Uçucu Sülfür Bileşikleri

Pirazinler

2.7.2. Enzimatik Olmayan Reaksiyonlar İle Meydana Gelen Aroma Bileşikleri

Gıdalara ısı işlem uygulandığında moleküllerin birbiri ile etkileşimi veya moleküllerin parçalanması sonucu meydana gelen aromalardır (kızartma,ızgara, kavurma gibi).

Karbonil Bileşikleri

Pironlar

Furanlar

Laktonlar

Tiyoller, tiyoeterler, di-ve tri-sülfürler

Tiyofenler

Tiyazoller

Oksazoller

Piroller

Pirazinler

Fenoller

2.7.3. Fermentatif Reaksiyonlar İle Meydana Gelen Aroma Bileşikleri

Peynirin olgunlaşması, şarap fermentasyonu ve modern biyoteknoloji gibi konular fermentatif reaksiyonlar içinde yer alır [14].

2.7.4. Otoksidatif Reaksiyonlar İle Meydana Gelen Aroma Bileşikleri

Otoksidatif oluşumlar, genellikle kötü, istenmeyen kokular meydana getirmeleri nedeniyle istenmezler. Bu olgu genellikle gıdanın kokuştığına ve tüketime uygun niteliğini kaybettiğine işaret eder. Kimyasal olarak ise, oksijenin rol oynadığı radikalik reaksiyonlar olup, bu reaksiyonlar sonunda gıdanın bozulduğunu belirleyen kısa zincirli karboksilik asitler, aldehitler ve ketonlar meydana gelir [14].

2.8. BALLARDA BULUNAN AROMA MADDELERİ

Balların floral ve coğrafi kökenini belirlemede kullanılan en eski ve geleneksel yöntem balda bulunan polenlerin analizi yöntemidir (mellisopalynology). Bu yöntem polenlerin mikroskopla inceleme sonucu belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Çok tecrübeli bir analizci gerektirmektedir. Çok fazla zaman almaktadır ve doğru sonucu elde etmek uzman kişinin yeteneğine ve yorumlama kabiliyetine bağlıdır [92,25].

Balın karakterizasyonu için daha yaygın kullanılacak diğer metotlar yıllardır araştırılmaktadır. Bu metodların başında gelen ve en yaygın olarak kullanılanları aroma bileşenleri ve serbest amino asitlerdir [92,25].

Aroma profili bir gıda maddesinin hem organoleptik kalite hem de gerçeklik tayini açısından en belirgin özelliklerinden biridir. Uçucu bileşenler balın aromasını meydana getirmektedir. Bu uçucu bileşenler içerisinde bulunan ve her bir balın kendisine has aromasını oluşturan ve biomarker olarak da adlandırılan parmak izi komponentleri balların orijinini tespit etmede kullanılacaktır [92,25].

Balların karakterizasyonunda başvurulan ayırt edici analiz metotların başında polen [93-95], amino asitler [96], uçucu aroma bileşenleri[25,92,95,97,98] analizleri gibi parametrelerden yararlanılarak balların botanik orijinlerinin tespit edilmeye çalışıldığı çalışmalar en güncel konuları oluşturmaktadır.

Ballardaki uçucu maddeler, doğal uçucu maddelerin üç ana gruplarına ait norisoprenoidler, terpenler ve benzen türevleri gibi maddelerdir. Alifatik bileşikler, hidrokarbonlar ve enzimatik olmayan kahverengileşme reaksiyonları (Millard Reaksiyonları) ile elde edilen bileşiklerdir [25]. Değişik ballar üzerinde yapılan analizler sonucunda en çok tespit edilen uçucu bileşikler şunlardır:

Hidrokarbonlar:

α - pinen

oktan

nonan

limonen

Alkoller /fenoller:

3-metil-3-büten-1-ol

3-metil-2-büten-1-ol

furfuril alkol

benzil alkol

1-feniletıl alkol

4-etilfenol

Aldehitler / ketonlar:

heptanal

5-metilfurfural

oktanal

benzaldehit

aseton

pentanal

nonanal

furfural

asetofenon

3-hidroksi-2-butanon

4-oxoizoforon

Esterler:

etil asetat

feniletil asetat

Kükürt bileşikleri:

dimetil disülfür

Furanlar:

2-metilfuran

2-asetilfuran

Azot bileşikleri:

metil antranilat

Balların uçucu aroma bileşenleriyle ilgili günümüzde yapılan önemli çalışmalarda balın botanik kökenini belirlemek için uçucu bileşenlerden yararlanılmaktadır. [25,92,95,97,98]. Bu çalışmada araştırmacılar tek çiçek ballarının aroma bileşenlerinin karakterizasyonu için en yararlı yöntemin inert azot atmosferi altında diklorometan

ekstraksiyonu olduğunu ve bu işlemi takiben SDE (simultaneous steam distillation)-diklorometan ekstraksiyonu olduğunu tespit etmişlerdir. Diğer taraftan, SPME-GC/MS metodunun yüksek üretkenliği ve hassasiyeti nedeniyle güvenilir bir teknik olduğu da vurgulanmıştır [25].

Uçucu aroma bileşikleri, dinamik headspace GC-MS analizi kullanılarak bal çeşitleri arasındaki farklılık ortaya konmaya çalışılmıştır. Bu diğer çalışmada değişik botanik ve coğrafi kökene sahip 43 gerçek bal örneği araştırılmıştır. Balın orijinini belirlemede uçucu aroma bileşiklerin önemli bir rol oynadığı ileri sürülmektedir. Buna ek olarak, sonuçlar değerlendirilen çiçek kökenleri için bazı iz belirleyici bileşiklerin (marker compound) varlığına işaret etmektedir [92].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

Araştırmamızda yurdumuzun çeşitli yörelerinden temin edilen 8 çeşit bal örneği kullanılmıştır. Bu bal örneklerinin 7 tanesi tek çiçek balı (monofloral), 1 tanesi karışık çiçek balıdır (polifloral).

Örneklerin adları, hangi yöreye ait oldukları, üretim yılları, deneyde kullanıldıkları miktarlar ve sıra numarı Tablo 3.1’de yer almaktadır.

Tablo 3.1: Deneyde kullanılan bal örnekleri

Bal Sıra No.	Balın Adı	Menşei	Üretim Yılı
1	Narenciye Balı	Hatay	2007
2	Kestane Balı	Zonguldak	2007
3	Kekik Balı	Gökçeada	2007
4	Çam Balı	Datça ve Marmaris	2008
5	Geven Balı	Malatya	2007
6	Akasya Balı	Isparta ve Konya	2007
7	Karışık Çiçek Bal (Yayla Balı)	Ağrı	2007
8	Pamuk Balı	Adana	2005

3.2. YÖNTEMLER

3.2.1. Analizde Kullanılan Ekipmanlar

- Hassas Terazı
- Karıştırıcı
- Mikro Ekstraksiyon Cihazı
- Soğutucu
- GC/MS Cihazı

3.2.2. Aroma Ekstraksiyonu

Aroma ekstraksiyonu iki aşamalı bir işlemdir. İlk aşaması ön (çözücü) ekstraksiyonudur. Bu ilk ekstraksiyon aroma bileşiklerini şeker matrisinden ayırmak için yapılmaktadır. İkinci aşama ise mikro ekstraksiyon cihazı ile gerçekleştirilen sürekli destilasyon-ekstraksiyon (SDE) işlemidir. Bu işlem aroma bileşiklerini ilk adımda ekstrakte edilen ağır matrisden ayırmak için yapılmaktadır. Her iki aşamada da çözücü olarak diklorometan kullanılmaktadır. Kullanılan diklorometan GC saflığındadır ($\geq 99.9\%$ saflıkta) [26].

3.2.2.1. Ön Ekstraksiyon (Çözücü Ekstraksiyonu)

Darası alınmış balona 100 gr bal örneği konuldu. Balın üzerine 200 ml diklorometan ilave edildi. Karıştırıcı ile 140 rpm'de 60 dakika karıştırıldı. Karıştırma esnasında 2ml/min azot gazı verildi. 60 dakika sonunda üstteki çözücü içeren faz ve alttaki bal içeren faz birbirinden ayrıldı. Çözücü içeren faz küçük bir balona alındı. Bu işlem her bir bal örneğine ayrı ayrı uygulandı [26].

Tüm ballar bu işlemde geçtikten sonra 8 ayrı küçük balondaki maddelere aynı anda tekrar 2ml/min azot gazı verildi. Bu işlem ile çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı. Balonlarda geriye kalan aroma maddeleri uçmasın diye balonların ağzı iyice kapatıldı.

3.2.2.2. Sürekli Destilasyon- Ekstraksiyon (SDE) İşlemi

Ön ekstraksiyon aşamasım sonucunda elde edilen ön ekstraktların içerdiği aroma bileşiklerinin belirlenmesi için uygulanan ikinci ekstraksiyon işlemi sürekli destilasyon-ekstraksiyon (SDE). Bu işlemde mikro ekstraksiyon cihazı kullanılmaktadır. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi bu sistemde iki balon vardır. Büyük balona bal örneği+su, küçük balona ise çözücü konulmaktadır. Örnek ısıtıldıkça, içeriğindeki uçucu maddeler su buharı ile sürüklenir ve soğutucuda yoğunlaşır. Yoğunlaşmış suda bulunan uçucu maddeler yine soğutucuda yoğunlaşan saf çözücü tarafından çekilerek çözücü balonuna taşınır [99].

Büyük balona (A) bal örneği (ön ekstraksiyon sonucu elde edilen maddeler) + 40 ml su, küçük balona (B) ise 1,5 ml diklorometan (çözücü) ve 0,5 ml 1040 ppm’lik 1,2-Diklorobenzene (dış standart - % 99.9 GC saflığında) konuldu. Ayrıca mikro ekstraksiyon cihazına da 1,5 ml diklorometan konuldu. Büyük balon 140°C’deki silikon yağı banyosuna, küçük balon ise 90°C’ye ısıtılmış su banyosuna yerleştirildi. Silikon yağı kullanımının nedeni koku yapmaması ve 100°C’nin üzerindeki sıcaklıklara rahatça erişebilmesidir. Uçucu maddelerde kaybı minimuma indirmek için soğutucu - 10°C’ye ayarlandı. Ekstraksiyon işlemi 45 dakika sürdü. Bu sürenin sonunda elde edilen aroma bileşikleri küçük cam numune şişesine alınıp analiz için İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarına gönderildi. Bu işlem her bir bal örneğine ayrı ayrı uygulandı [26].

Taşıyıcı gaz: Helyum

Akış hızı: 1.5 mL/min

Sıcaklık programı: 30°C- 85°C (55°C/dk), 145°C (1°C/dk), 250°C (3°C/dk)

Enjeksiyon modu: Hewlett-Packard Model 7673 automatic sampler, cold on-column injector

Kütle aralığı: 5-800

İyonizasyon şekli: 70 eV

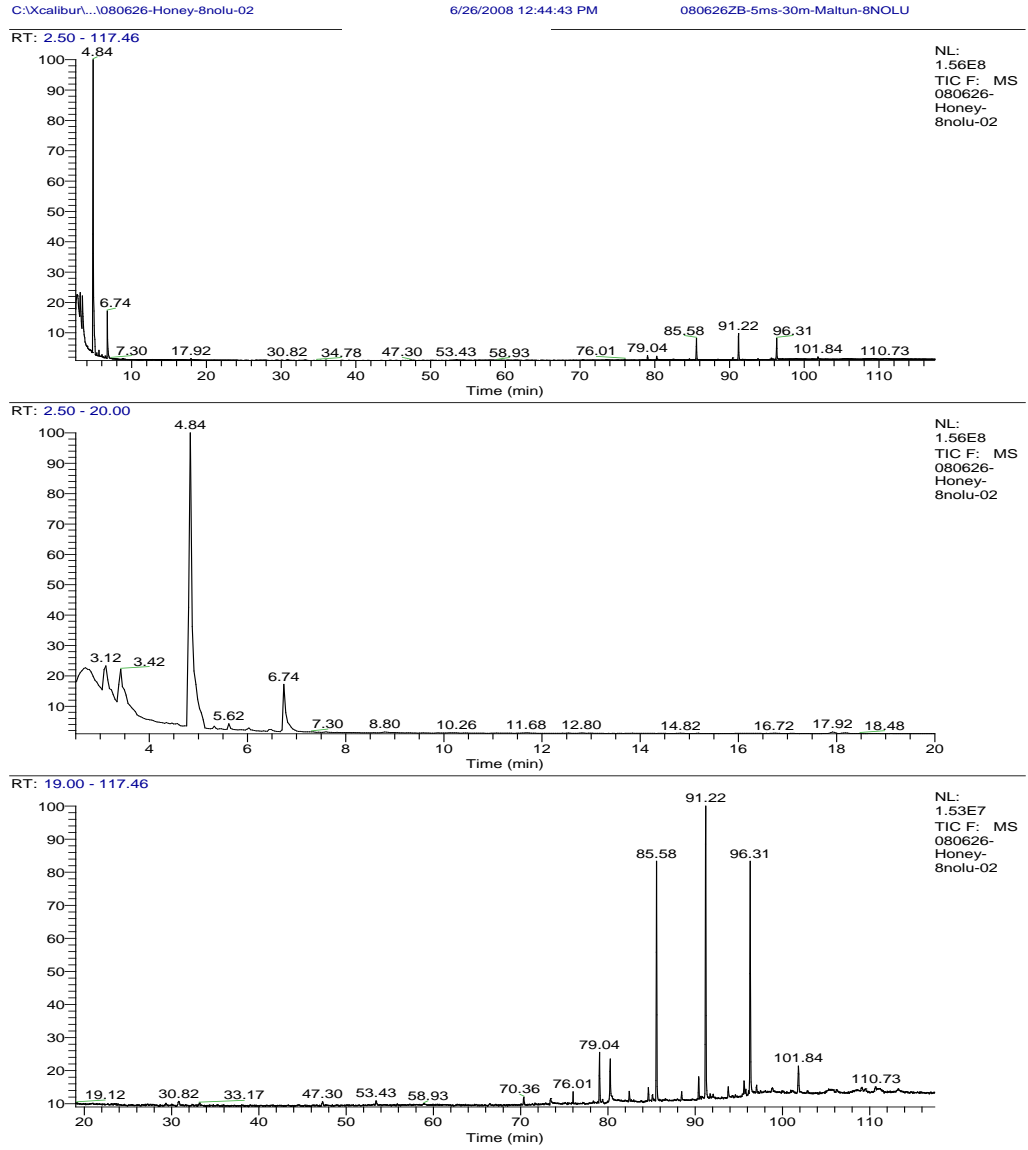
Toplam tarama zamanı:120 dakika

Giriş sıcaklığı:200 °C

Örnek miktarı: 10µL, solvent delay işlemi yapıldı.

Yazılım: MassLab v1.2 ve Nist/Wiley Kütüphaneleri

4. BULGULAR



Şekil 4.1 Pamuk Balının Kromotogramı

Yurdumuzun çeşitli yörelerinden temin edilen 8 çeşit bal örneğinin ekstraktlarının GC/MS (Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrometresi) cihazında kalitatif olarak

analizleri sonucunda tespit edilen en olası bileşenler ve bunların tutunma zamanı aralıkları (RT) aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Narenciye Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları

RT	Bileşenin adı
4.84	Benzene, 1,2-dichloro-
10.45	3-(tetrachlorocyclopentadienylidene)tricyclo[3.1.0,0(2,6)]hexane
11.49	7,8-Bis(trimethylsilyl)benzo(5,6-g)-1H,3H-quinazoline-2,4-dione
16.20	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-
17.96	8'-Apoá-caroten-8'-al
20.72	2-Chloro-4,6-bis(3'-thienyl)-pyrimidine
23.19	1,1,1,3,5,7,9,9,9-Nonamethylpentasiloxane
27.23	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-
30.78	1,1,1,3,5,7,9,9,9-Nonamethylpentasiloxane
40.31	1-(2-trimethylsiloxy-1,1-dideuteriovinyl)-4-trimethylsiloxy-benzene
46.44	3,4-Furandicarboxylic acid, diethyl ester
47.30	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-
62.85	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
72.38	2-Pyridinepropanoic acid, à-methyl-á-oxo-, ethyl ester
75.37	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
78.29	Tetracosamethylcyclododecasiloxane
82.66	3-Bromo-1,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadiyne
88.05	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
88.79	Stigmasterol, 22,23-dihydro-
91.75	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dicyclohexyl ester
94.29	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane
96.31	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
98.89	Androstane-11,17-dione,3-[(trimethylsilyl)oxy]-,17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3à,5à)-
101.20	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane
105.43	Heptasiloxane, hexadecamethyl-
106.21	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane
108.49	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane
111.11	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane
113.28	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane
114.44	Androstane-11,17-dione,3-[(trimethylsilyl)oxy]-,17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3à,5à)-

Tablo 4.2 Kestane Balna ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları

RT	Bileşenin adı
3.11	2-formyl-5-azabicyclo[3.3.0]octan-6-one
4.83	Benzene, 1,2-dichloro-
6.77	Benzeneethanol
8.83	2-Benzyl-3,4,5-trichlorothiophene
9.54	Benzenemethanol, 1,2,4-trimethyl-
11.26	1,2-Benzisothiazole
12.08	Phenol, 2,3,5,6-tetramethyl-
12.72	Cyclopentan-1-al, 4-isopropylidene-2-methyl-
13.28	2-Propen-1-ol, 3-phenyl-
14.03	Nonanoic acid
15.63	Ethanone, 1-(3-aminophenyl)-
17.95	Docosane
20.01	Farnesene epoxide, E-
21.84	Spiro[adamantane-2,5'-[1.2]dioxolan]-3'-one, 4'-methylene-
22.81	2-Pyridinepropanoic acid, 1-methyl-1-oxo-, ethyl ester
33.43	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-
53.43	Octadecane
79.03	Heneicosane
82.47	Hexatriacontane
84.64	1-Dotriacontanol
85.57	Octacosane
88.04	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
90.39	2-Hexadecanol
91.22	Pentacosane
93.80	Pentatriacontane
96.30	Pentatriacontane
97.59	Spirost-8-en-11-one, 3-hydroxy-, (3R,5R,14R,20R,22R,25R)-
98.83	4-Methyldocosane
111.06	Heptasiloxane, hexadecamethyl-

Tablo 4.3 Kekik Balna ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları

RT	Bileşen İsmi
3.12	Cyclopentane, 1,2,3,4,5-pentamethyl-
3.42	Diisoamylene
4.84	Benzene, 1,3-dichloro-
5.63	.alpha.-Methyl-.alpha.-[4- methyl-3-pentenyl]oriranemethanol
6.45	Hotrienol
6.75	Benzeneethanol
6.75	Phenylethanol
15.23	Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-
17.92	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
18.67	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
33.44	Phenol, bis(1,1-dimethylethyl)-
44.50	2-Naphthalenemethanol,1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-.alpha.,.alpha.,4a,8-tetramethyl-, (2R-cis)-
79.04	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-
79.04	Docosane
79.38	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
81.21	Ethyl 9-octadecenoate, (E)-
82.63	3-Bromo-1,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadiyne
84.65	2-Hexadecanol
85.54	Tricosane
88.01	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
90.40	2-Hexadecanol
91.19	Tricosane
91.71	3',8,8'-Trimethoxy-3-piperidyl-2,2'-binaphthalene-1,1',4,4'-tetrone
96.31	Docosane

Tablo 4.4 Çam Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları

RT	Bileşenin adı
4.84	Benzene, 1,2-dichloro-
6.82	Phenol, 2-amino-4-nitro-
6.82	2,4-Difluorobenzen, 1-benzyloxy-
16.31	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-
17.96	Heptane, 2,2,3,3,5,6,6-heptamethyl-
33.43	Phenol, bis(1,1-dimethylethyl)-
73.50	Hexadecanoic acid
74.85	Hexadecanoic acid, ethyl ester
75.67	1,5,9,9-Tetramethyl-2-oxatricyclo[6.4.0.0(4,8)]dodecane
79.04	Triacotane
80.31	9-Octadecenoic acid, (E)-
81.20	Ethyl 9-octadecenoate, (E)-
82.48	Octadecane
84.64	1-Heneicosyl formate
85.58	Hexatriacontane
88.05	Di(2-ethylhexyl)adipate
90.40	Z-12-Pentacosene
91.19	Pentacosane
92.05	2-Hexadecanol
95.62	9,10 Dideutero octadecanal
96.31	Octacosane
97.05	Pentacosane
97.05	Nonacosane
97.05	Triacotane
98.85	1-Monolinoleoylglycerol trimethylsilyl ether
101.05	Androstane-11,17-dione,3-[(trimethylsilyl)oxy]-,17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3à,5à)-
101.84	Hexatriacontane
102.88	Androstane-11,17-dione,3-[(trimethylsilyl)oxy]-,17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3à,5à)-
105.43	1-Monolinoleoylglycerol trimethylsilyl ether
109.13	9,10 Dideutero octadecanal
110.70	1-Monolinoleoylglycerol trimethylsilyl ether
113.50	Spirost-8-en-11-one, 3-hydroxy-, (3à,5à,14à,20à,22à,25R)-
115.48	1-Monolinoleoylglycerol trimethylsilyl ether

Tablo 4.5 Geven Balna ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları

RT	Bileşenin adı
3.11	1,2,3,4,5-pentamethyl-cyclopentane
4.83	Benzene, 1,2-dichloro-
6.47	Nonanal
7.26	N-Methyladrenaline, tri-TMS
8.83	2H-Pyran, 2-(3-butynyloxy)tetrahydro-
10.25	2-Benzyl-3,4,5-trichlorothiophene
11.74	2-Isononenal
12.79	E-11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol acetate
13.50	2-Chloro-2'-hydroxy-3',4'-dimethoxy-5'-chloromethylacetophenone
14.81	Cyclohexane, 1,1'-[1-(2,2-dimethylbutyl)-1,3-propanediyl]bis-
16.38	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-
17.09	4-Octen-3-one
17.95	Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-
29.35	Octadecane
33.46	7-Methoxy-2,2-dimethyl-2H-1-benzothiopyran
46.47	1,2,3,4-tetrahydro-1,4-epoxycyclohepta(de)naphthalen-1-ol
47.29	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-
53.42	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
62.84	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
66.50	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
70.35	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-tetradecamethylheptasiloxane
79.03	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-
82.65	bis(Chlorophenyl)sulfone
91.21	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
91.77	N-ethyl-1,3-dithioisindoline
95.59	2-Hexadecanol
96.45	Androstane-11,17-dione,3-[(trimethylsilyl)oxy]-,17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3â,5â)-
105.30	Androstane-11,17-dione,3-[(trimethylsilyl)oxy]-,17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3â,5â)-
108.97	Androstane-11,17-dione,3-[(trimethylsilyl)oxy]-,17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3â,5â)-
111.17	Androstane-11,17-dione,3-[(trimethylsilyl)oxy]-,17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3â,5â)-

Tablo 4.6 Akasya Balna ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları

RT	Bileşenin adı
3.11	1,2,3,4,5-pentamethyl-cyclopentane
4.83	Benzene, 1,2-dichloro-
6.48	Nonanal
8.01	Quinindoline
8.57	2-Benzyl-3,4,5-trichlorothiophene
10.18	3-(tetrachlorocyclopentadienylidene)tricyclo[3.1.0,0(2,6)]hexane
11.71	2-Chloro-4,6-bis(3'-thienyl)-pyrimidine
12.79	Quinindoline
13.88	Quinindoline
14.81	2-Chloro-2'-hydroxy-3',4'-dimethoxy-5'-chloromethylacetophenone
16.27	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-
16.76	İrone à a
17.95	Docosane
29.32	Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
47.30	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-
66.47	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
70.36	Octadecane
75.48	1-Hexadecanol, acetate
79.03	Heneicosane
81.20	Ethyl 9-octadecenoate, (E)-
82.70	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
84.64	2-Hexadecanol
85.57	Hexatriacontane
88.04	Hexanedioic acid, dioctyl ester
90.40	Z-12-Pentacosene
91.22	Hexatriacontane
96.30	Heptacosane
105.09	Heptasiloxane, hexadecamethyl-
106.13	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
111.03	Heptasiloxane, hexadecamethyl-

Tablo 4.7 Karışık Çiçek Balına ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları

RT	Bileşenin adı
3.11	1,2,3,4,5-pentamethyl-cyclopentane
4.87	Benzene, 1,2-dichloro-
5.61	à-Methyl-à-[4-methyl-3-pentenyl]oxiranemethanol
6.47	5-Octen-2-one, 6-methyl-
8.01	2-Benzyl-3,4,5-trichlorothiophene
8.90	1H-2-Phenyl-3-chloropyrrolo[3,2-c]quinoline
10.17	4-Octen-3-one
11.03	2-[(diethoxyphosphoryl)methyl]-5-methylpyrrole
11.71	2-Chloro-2'-hydroxy-3',4'-dimethoxy-5'-chloromethylacetophenone
12.79	Cyclohexane, 1,1'-(2-propyl-1,3-propanediyl)bis-
14.81	2-Chloro-4,6-bis(3'-thienyl)-pyrimidine
16.23	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-
17.95	Heptane, 2,2,3,3,5,6,6-heptamethyl-
29.31	Octadecane
33.20	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
66.51	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
70.36	Octadecane
79.03	Triacotane
82.47	2-Pyridinepropanoic acid, à-methyl-à-oxo-, ethyl ester
84.64	2-Hexadecanol
85.57	Triacotane
91.21	Docosane
91.21	Hexatriacontane
96.30	Eicosane
98.88	Androstane-11,17-dione,3-[(trimethylsilyl)oxy]-,17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3à,5à)-
105.34	Heptasiloxane, hexadecamethyl-
108.71	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
111.10	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane
113.27	Heptasiloxane, hexadecamethyl-
114.69	Heptasiloxane, hexadecamethyl-
115.33	Heptasiloxane, hexadecamethyl-

Tablo 4.8 Pamuk Balna ait kalitatif GC/MS analizi sonuçları

RT	Bileşen
4.84	Benzene, 1,3-dichloro-
5.62	.alpha.-Methyl-.alpha.-[4- methyl-3-pentenyl]oriranemethanol
6.74	Benzeneethanol (CAS)
17.92	Heptane, 2,2,3,3,5,6,6-heptamethyl-
18.18	2-Chloro-4,6-bis(3'-thienyl)-pyrimidine
53.43	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
70.36	1,2-Dihydro-1,4-diphenylphthalazine
73.43	Palmitic acid
73.43	Hexadecanoic acid
76.01	2-methoxy[1]benzothieno[2,3-c]quinolin-6(5H)-one
79.04	Heneicosane
80.27	heptadecene-(8)-carbonic acid-(1)
82.44	Octadecane
84.64	Stearyl alcohol
84.64	2-Methyl-E-7-hexadecene
85.58	Tricosane
88.46	Eicosane
90.40	Z-12-Pentacosene
91.22	Tricosane
93.80	Octadecane
96.31	Hexatriacontane
101.84	Pentacosane

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Balın aroma bileşenleri zengin bir aroma profiline sahip olup birçok uçucu bileşik içermektedir. Çeşitli ülkelerde farklı ballar üzerinde aroma bileşiklerinin tespiti ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Ancak Ballarımızın uçucu bileşen profiliyle ilgili literatüre geçmiş herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma ile Türkiye ballarında bulunan aroma bileşiklerinin tespit edilmesiyle bu konudaki yapılacak yeni çalışmalara öncülük yapılması hedeflenmiştir.

Bu araştırmada; Türkiye'nin çeşitli yörelerinden temin edilen 8 çeşit bal örneği kullanılmıştır. Bu bal örneklerinin 7 tanesi tek çiçek balı (monofloral), 1 tanesi karışık çiçek balıdır (polifloral). Bu ballar sırasıyla; narenciye, kestane, kekik, çam, geven, akasya, yayla balı ve pamuk balıdır.

Aroma bileşiklerinin analizleri, İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analizler kalitatif olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz sonucunda elde edilen bileşiklerin çoğunlukla hidrokarbon, alkol, fenol, aldehit ve keton gruplarına ait oldukları tespit edilmiştir.

Tablo 4.1'de tespit edilen bileşikler alkan, pirimidin, furan, benzen ve ftalazin gruplarına aittir.

Tablo 4.2'de tespit edilen bileşikler alkan, alkol, tiyofen, tiyazol, parafin hidrokarbon, piridin ve fenol gruplarına aittir.

Tablo 4.3'de tespit edilen bileşikler alkan, alkol, terpen, fenol, parafin hidrokarbon ve ftalazin gruplarına aittir.

Fenol, benzen, alkan, aldehit, parafin hidrokarbon ve alkol gruplarına ait bileşikler Tablo 4.4'te tespit edilmiştir.

Tablo 4.5’de tespit edilen bileşikler alkan, aldehit, piran, tiyofen, keton, tiyopiran, ftalazin, sulfon, ester ve alkol gruplarına aittir.

Tablo 4.6’da tespit edilen bileşikler alkan, aldehit, tiyofen, pirimidin, keton, parafin hidrokarbon, ftalazin , alkol ve ester gruplarına aittir.

Tablo 4.7’de tespit edilen bileşikler alkol, alkan, tiyofen, pirol, keton, pirimidin ve parafin hidrokarbon gruplarına aittir.

Alkol, alkan, pirimidin, ftalazin, palmitik asit, paraffin hidrokarbon ve terpen gruplarına ait bileşikler Tablo 4.8’de tespit edilmiştir.

Yapmış olduğumuz bu çalışmayı araştırmacıların yaptıkları diğer çalışmalar [25,26,92] ile karşılaştırdığımızda ballarda tespit edilen ana bileşen gruplarında paralellik göstermektedir. Ancak bizim elde ettiğimiz sonuçlar bu ana grupların içindeki maddelerin türevlerinin tam olarak karşılamamaktadır.

KAYNAKLAR

1. KEŞAP ZİRAAT ODASI, 2008, *Arıcılığın tarihçesi ve gelişmesi* [online], Keşap, http://www.kesapziraatodasi.com/html/kesap_a.html [Ziyaret Tarihi: 02 Mart 2008]
2. TÜRKİYE İSTATİSTİK KURUMU, 2008, *Hayvancılık İstatistikleri* [online], Ankara, http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab_id=691 [Ziyaret Tarihi: 05 Nisan 2008]
3. T.C. TARIM VE KÖYİŞLERİ BAKANLIĞI, KORUMA VE KONTROL GENEL MÜDÜRLÜĞÜ 2005, , *Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Bal Tebliği 2005/49* [online], Ankara, <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Teblig/2005-49.html> [Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2008]
4. TONKS A., COOPER R.A., PRICE A.J., MOLAN P.C., JONES K.P., 2001, Stimulation of TNF- α release in monocytes by honey. *Cytokine*, 14(4):240-242.
5. TONKS A.J., COOPER R.A., BLAIR S., PATRON J., 2003, Honey stimulates inflammatory cytokine production from monocytes, *Cytokine*, 21:242-247.
6. ALJADI A.M., KAMARUDDIN M.Y., 2004, Evaluation of the phenolic contents and antioxidant capacities of two Malaysian floral honeys., *Food Chemistry*, 85: 513-518.
7. AĞIRBAŞ (ÖZMEN), ÇİĞDEM, 2001, *Trakya Yöresi Ballarının Bileşimlerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.
8. POPEK S., 2003 Identification of honey types., *Nahrung/Food*, 47(1):39-40.
9. KRELL, R., 1996, *Value-Added Products From Beekeeping*, , FAO Agricultural Services Bulletin No.124, Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome, 92-5-103819-8
10. IVANOV, T., 1997, Determination of Carbohydrets in honey by high performance liquid chromatography, *Selektopanska Zhivotnovud Nauki*, 34, 108-110
11. RASHED M.N., SOLTAN M.E., 2004, Major and trace elements in different types of Egyptian mono-floral and non-floral bee honeys., *Journal of Food Composition and Analysis*, 17, 725-735.
12. TERRAB A., GONZÁLEZ A.G., DÍEZ M.J., HEREDIA F.J., 2003, Mineral content and electrical conductivity of the honeys produced in Northwest

- Morocco and their contribution to the characterisation of unifloral honeys., *J Sci Food Agric.*, 83,637-643.
13. TUZEN M., SİLİCİ S., MENDİL D., SOYLAK M., 2007, Trace element levels in honeys from different regions of Turkey., *Food Chemistry.*, 103, 325-330.
 14. BAYRAK, ALİ, 2006, *Gıda Aromaları*, Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No:32, Ankara,9966-5476-0-3
 15. H.D.Belitz, W.Grosch, 1999, *Food Chemistry*, Berlin
 16. ANONİM, 2003, *Gentle Separation of Products by Vacuum Distillation*, http://www.reactorvessels.demon.co.uk/Short_Path_Distillation/short_path_distillation.htm
 17. TEKİNŞEN, O.C., 1997, *Süt Ürünleri Teknolojisi*, Selçuk Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Konya, 133-229.
 18. ANONİM, 2003, *A Profile of Patchouli*, <http://www.auroma.com/articles/aromatherapy/A+Profile+of+Patchouli%85/7>
 19. ANONİM, 2003, *Process Technology*, http://www.fischer-technology.de/pages/fischer_overview_e.htm
 20. ANONİM, 2003, *Review of Fish oil: Fish Types, Sourcing, Processing, Analysis and Claims for Fish Oils Sold as Dietary Supplements.*, Medical Division at Oakmont Labs/Arkopharma, <http://store.yahoo.com/iherb/mercury.html>
 21. ANONİM, 2003, *Ethyl Acetate Recovery*, <http://reactive-distillation.org/recovery.html>
 22. VANDEWEGHE, P., REINECCIUS, G.A., 1990, Comparison of Flavor Isolation Techniques Applied to Cheddar Cheese, *J. Agric. Food Chem.*, 38, 1549-1552.
 23. GODEFROOT, M., SANDRA, P., VERZELE, M., 1981, New Method for Quantitative Essential Oil Analysis, *J. Chromatogr.*, 203, 325-335
 24. LARRÁYOZ, P., CARBONELL, M., IBÁÑEZ, F., TORRE, P., BARCINA, Y., 1999, Optimization of Indirect Parameters which Affect the Extractability of Volatile Aroma Compounds from Idiazábal Cheese using Analytical Supercritical Fluid Extractions (SFE), *Food Chem. Anal. Nutr. Clin. Met. Sec.*, 64, 123-127.

25. CUEVAS-GLORY L.F., PINO J.A., SANTIAGO L.S., SAURI-DUCH E., 2007, A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey., *Food Chemistry.*, 103, 1032-1043
26. BOUSETA A., COLLIN S., 1995, Optimized Likens- Nickerson Methodology for quantifying honey flavors., *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1890-1897
27. LARRÁYOZ, P., IBÁÑEZ, F.C., ORDÓÑEZ, A.I., TORRE, P., BARCINA, Y., 2000, Evaluation of Supercritical Fluid Extraction as Sample Preparation Method for the Study of Roncal Cheese Aroma, *Int. Dairy J.*, 10, 755-759.
28. SEÑORANS, F.J., RUIZ-RODRÍGUEZ, A., IBAÑEZ, E., TABERA, J., REGLERO, G., 2003, Isolation of Brandy Aroma by Countercurrent Supercritical Fluid Extraction, *J. Supercrit. Fluids.*, 26, 129-135
29. MORALES, M.T., BERRY, A.J., MCINTYRE, P.S., APARICIO, R., 1998, Tentative Analysis of Virgin Olive Oil Aroma by Supercritical Fluid Extraction–High-Resolution Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A.*, 819, 267-275.
30. CONSUELO DÍAZ-MAROTO, M., SOLEDAD PÉREZ-CUELLO, M., DOLORES CABEZUDO, M., 2002, Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Volatiles from Spices: Comparison with Simultaneous Distillation-Extraction, *J. Chromatogr. A.*, 947, 23-29.
31. SARRAZIN, C., LE QUÉRÉ, J.-L., GRETSCH, C., LIARDON, R., 2000, Representativeness of Coffee Aroma Extracts: a Comparison of different Extraction Methods, *Food Chem. (Anal. Nutr. Clin. Met. Sect.)*, 70, 99-106.
32. FOREHAND, J.B., DOOLY, G.L., MOLDOVEANU, S.C., 2000, Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Phenols and Aromatic Amines in Particulate Phase Cigarette Smoke using Simultaneous Distillation and Extraction as a Sole Sample Clean-Up Step, *J. Chromatogr. A.*, 898, 111-124.
33. CARERI, M., MANINI, P., SPAGNOLI, S., BARBIERI, G., BOLZONI, L., 1994, Simultaneous Distillation-Extraction and Dynamic Headspace Methods in the Gas Chromatographic Analysis of Parmesan Cheese Volatiles, *Chromatographia*, 38(5/6), 386-394.
34. VENSKUTONIS, P.R., 1997, Effect of Drying on the Volatile Constituents of Thyme (*Thymus vulgaris* L.) and Sage (*Salvia officinalis* L.), *Food Chem.*, 59(2), 219-227.
35. KOLB, B., ETTRE, L., 1997, *Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, ISBN: 0-471-19238-4; 1-11.

36. SIDES, A., ROBARDS, K., HELLIWELL, S., 2000, Developments in Extraction Techniques and their Application to Analysis of Volatiles in Foods, *Trends in Anal. Chem.*, 19(5), 322-329.
37. BOUSETA, A., COLLIN, S. & DOUFOUR, J., 1992, Characteristic aroma profiles of unifloral honeys obtained with a dynamic headspace GC/MS system, *Journal of Apicultural Research*, 32(2), 96-109
38. ADAHCHOUR, M., VREULS, R.J.J., VAN DER HEIJDEN, A., BRINKMAN, U.A.T., 1999, Trace-Level Determination of Polar Flavour Compounds in Butter by Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A.*, 844, 295-305.
39. CAI, J., LIU, B., SU, Q., 2001, Comparison of Simultaneous Distillation Extraction and Solid-Phase Microextraction for the Determination of Volatile Flavor Components, *J. Chromatogr. A.*, 930, 1-7.
40. REHMAN, S.U., BANKS, J.M., BRECHANY, E.Y., MUIR, D.D., MCSWEENEY, P.L.H., FOX, P.F., 2000, Influence of Ripening Temperature on the Volatiles Profile and Flavour of Cheddar Cheese Made from Raw or Pasteurised Milk, *Int. Dairy J.*, 10, 55-65.
41. DE FRUTOS, M., SANZ, J., MARTINEZ-CASTRO, I., 1991, Characterization of Artisanal Cheeses by GC and GC/MS Analysis of their Medium Volatility (SDE) Fraction, *J. Agric. Food Chem.*, 39, 524-530.
42. ANSORENA, D., GIMENO, O., ASTIASARÁN, I., BELLO, J., 2001, Analysis of Volatile Compounds by GC-MS of a Dry Fermented Sausage: Chorizo de Pamplona, *Food Res. Int.*, 34, 67-75.
43. PAASO, N., PEURAVUORI, J., PIHLAJA, K., 2000, Extraction Efficiency of Chloroethenes from Contaminated Dry Cleaner's Sludge with three different Methods, *Waste Management*, 20, 69-74.
44. AISHIMA, T., NAKAI, S., 1987, Pattern Recognition of GC Profiles for Classification of Cheese Variety, *J. Food Sci.*, 52(4), 939-942.
45. SCHULTZ, T.H., FLATH, R.A., MON, T.R., EGGLING, S.B., TERANISHI, R., 1977, Isolation of Volatile Components from a Model System, *J. Agric. Food Chem.*, 25(3), 446-449.
46. AU-YEUNG, C.Y., MACLEOD, A.J., 1981, A Comparison of the Efficiency of the Likens and Nickerson Extractor for Aqueous, Lipid/Aqueous, and Lipid Samples, *J. Agric. Food Chem.*, 29, 502-505.

47. BUCHGRABER, M., ULBERTH, F., 1999, Precision and Accuracy of the Likens-Nickerson Method for the Quantification of Cheese Flavour Components, *Milchwissenschaft*, 54(12), 677-680.
48. LARRÁYOZ, P., ADDIS, M., GAUCH, R., BOSSET, J.O., 2001, Comparison of Dynamic Headspace and Simultaneous Distillation Extraction Techniques Used for the Analysis of the Volatile Components in three European PDO Ewes' Milk Cheeses, *Int. Dairy J.*, 11, 911-926.
49. COLLOMB, M., BÜTIKOFER, U., SIEBER, R., JEANGROS, B., BOSSET, J.O., 2002, Composition of Fatty Acids in Cow's Milk Fat Produced in the Lowlands, Mountains and Highlands of Switzerland using High-Resolution Gas Chromatography, *Int. Dairy J.*, 12, 649-659.
50. KATAOKA, H., LORD, H.L., PAWLISZYN, J., 2000, Application of Solid-Phase Microextraction in Food Analysis, *J. Chromatogr. A*, 880, 35-62.
51. VAN AARDT, M., DUNCAN, S.E., BOURNE, D., MARCY, J.E., LONG, T.E., HACKNEY, C.R., HEISEY, C., 2001, Flavor Threshold for Acetaldehyde in Milk, Chocolate Milk, and Spring Water using Solid Phase Microextraction Gas Chromatography for Quantification, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 1377-1381.
52. SALA, C., MESTRES, M., MARTÍ, M.P., BUSTO, O., GUASCH, J., 2002, Headspace Solid-Phase Microextraction Analysis of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in Wines, *J. Chromatogr. A*, 953, 1-6.
53. CHIN, H.W., BERNHARD, R.A., ROSENBERG, M., 1996, Solid Phase Microextraction for Cheese Volatile Compound Analysis, *J. Food Sci.*, 61(6), 1118-1122.
54. YANG, J., LI, W.L., HARPER, W.J., 1998, Use of Solid Phase Microextraction of Volatile Compounds in Whey Protein Concentrates, *Milchwissenschaft*, 53(4), 209-212.
55. COSTA FREITAS, A.M., PARREIRA, C., VILAS-BOAS, L., 2001, The Use of an Electronic Aroma-Sensing Device to Assess Coffee Differentiation—Comparison with SPME Gas Chromatography—Mass Spectrometry Aroma Patterns, *J. Food Comp. Anal.*, 14, 513-522.
56. YANG, W.T., MIN, D.B., 1994, Dynamic Headspace Analyses of Volatile Compounds of Cheddar and Swiss Cheese during Ripening, *J. Food. Sci.*, 59(6), 1309-1312.
57. LIN, J.C.C., JEON, I.J., 1985, Headspace Gas Sampling/GC Method for the Quantitative Analysis of Volatile Compounds in Cheese (a research note), *J. Food Sci.*, 50, 843-846.

58. CHRISTIENSEN, T.C., HØLMER, G., 1996, GC/MS Analysis of Volatile Aroma Components in Butter during Storage in different Catering Packaging, *Milchwissenschaft*, 51(3), 134-139.
59. ORIA, R., CONDON, S., SALA, T.F., 1987, Headspace Profiles Sampling and Recording Method for Cheese, *Milchwissenschaft*, 42(11), 713-716.
60. HORIMOTO, Y., NAKAI, S., 1998, Classification of Pasteurized Milk using Principal Component Similarity Analysis of Off-Flavours, *Food Res. Int.*, 31(4), 279-287.
61. COLCHIN, L.M., OWENS, S.L., LYUBACHEVSKAYA, G., BOYLE-RODEN, E., RUSSEK-COHEN, E., RANKIN, S.A., 2001, Modified Atmosphere Packaged Cheddar Cheese Shreds: Influence of Fluorescent Light Exposure and Gas Type on Color and Production of Volatile Compounds, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2277-2282.
62. LAYE, I., KARLESKIND, D., MORR, C.V., 1995, Dynamic Headspace Analysis of Accelerated Storage Commercial Whey Protein Concentrate using Four different Adsorbent Traps, *Milchwissenschaft*, 50(5), 268-272.
63. PARTIDÁRIO, A., 1999, Comparison of Free Fatty Acids, Volatile Compounds and Sensory Characteristics of Serra da Estrela Cheese at different Ripening-Stages, *Milchwissenschaft*, 54(7), 381-385.
64. DEL SIGNORE, A., 2001, Chemometric Analysis and Volatile Compounds of Traditional Balsamic Vinegars from Modena, *J. Food Eng.*, 50, 77-90.
65. PÉRÈS, C., DENOYER, C., TOURNAYRE, P., BERDAGUÉ, J.L., 2002, Fast Characterization of Cheeses by Dynamic Headspace-Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 74, 1386-1392.
66. IZCO, J.M., TORRE, P., 2000, Characterisation of Volatile Flavour Compounds in Roncal Cheese Extracted by the 'Purge and Trap' Method and Analysed by GC-MS, *Food Chem.*, 70, 409-417.
67. FERNÁNDEZ-GARCÍA, E., 1996, Use of Headspace Sampling in the Quantitative Analysis of Artisanal Spanish Cheese Aroma, *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1833-1839.
68. ENGELS, W.J.M., DEKKER, R., DE JONG, C., NEETER, R., VISSER, S., 1997, A Comparative Study of Volatile Compounds in the Water-Soluble Fraction of Various Types of Ripened Cheese, *Int. Dairy J.*, 7, 255-263.
69. RYCHLIK, M., BOSSET, J.O., 2001, Flavour and Off-Flavour Compounds of Swiss Gruyère Cheese. Identification of Key Odorants by Quantitative Instrumental and Sensory Studies, *Int. Dairy J.*, 11, 903-910.

70. PIRAPREZ, G., HÉRENT, M.F., COLLIN, S., 1998, Flavour Retention by Lipids Measured in a Fresh Cheese Matrix, *Food Chem.*, 61(1/2), 119-125.
71. SNOW, N.H., SLACK, G.C., 2002, Head-Space Analysis in Modern Gas Chromatography, *Trends Anal. Chem.*, 21(9+10), 608-617.
72. ARORA, G., CORMIER, F., LEE, B., 1995, Analysis of Odor-Active Volatiles in Cheddar Cheese Headspace by Multidimensional GC/MS Sniffing, *J. Agric. Food Chem.*, 43, 748-752.
73. JIROVETZ, L., BUCHBAUER, G., NGASSOUM, M.B., GEISLER, M., 2002, Aroma Compound Analysis of *Piper nigrum* and *Piper guineense* Essential Oils from Cameroon using Solid-Phase Microextraction–Gas Chromatography, Solid-Phase Microextraction–Gas Chromatography–Mass Spectrometry and Olfactometry, *J. Chromatogr. A*, 976, 265-275.
74. JAILLAIS, B., BERTRAND, V., AUGER, J., 1999, Cryo-Trapping/SPME/GC Analysis of Cheese Aroma, *Talanta*, 48, 747-753.
75. ANDRÉS, A.I., CAVA, R., RUIZ, J., 2002, Monitoring Volatile Compounds during Dry-Cured Ham Ripening by Solid-Phase Microextraction Coupled to a New Direct-Extraction Device, *J. Chromatogr. A.*, 963, 83-88.
76. RUIZ, J., VENTANAS, J., CAVA, R., 2001, New Device for Direct Extraction of Volatiles in Solid Samples using SPME, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 5115-5121.
77. MESTRES, M., BUSTO, O., GUASCH, J., 1998, Headspace Solid-Phase Microextraction Analysis of Volatile Sulphides and Disulphides in Wine Aroma, *J. Chromatogr. A*, 808, 211-218.
78. ZHU, M., AVILES, F.J., CONTE, E.D., MILLER, D.W., PERSCHBACHER, P.W., 1999, Microwave Mediated Distillation with Solid-Phase Microextraction: Determination of Off-Flavors, Geosmin and Methylisoborneol, in Catfish Tissue, *J. Chromatogr. A*, 833, 223-230.
79. STEPHAN, A., BÜCKING, M., STEINHART, H., 2000, Novel Analytical Tools for Food Flavours (Review), *Food Res. Int.*, 33, 199-209.
80. PIGGOTT, J.R., SCHASCHKE, C.J., 2001, Release Cells, Breath Analysis and In-Mouth Analysis in Flavour Research (Review), *Biomol. Eng.*, 17, 129-136.
81. DI NATALE, C., ZUDE-SASSE, M., MACAGNANO, A., PAOLESSE, R., HEROLD, B., D'AMICO, A., 2002, Outer Product Analysis of Electronic Nose and Visible Spectra: Application to the Measurement of Peach Fruit Characteristics, *Anal. Chim. Acta*, 459, 107-117.

82. HANAOKA, K., VALLET, N., GIAMPAOLI, P., HEYD, B., MACLEOD, P., 2001, Possible Influence of Breathing on Detection Frequency and Intensity Rating in Gas Chromatography-Olfactometry, *Food Chem.*, 72, 97-103.
83. VAN RUTH, S.M., 2001, Methods for Gas Chromatography-Olfactometry: A Review, *Biomol. Eng.*, 17, 121-128.
84. MILLS, O.E., GREGORY, S.P., VISSER, F.R., BROOME, A.J., 1997, Chemical Taint in Rindless Gouda Cheese, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 487-492.
85. CARPINO, S., ACREE, T.E., BARBANO, D.M., LICITRA, G., SIEBERT, K.J., 2002, Chemometric Analysis of Ragusano Cheese Flavor, *J. Agric. Food Chem.*, 50, 1143-1149.
86. SURIYAPHAN, O., DRAKE, M., CHEN, X.Q., CADWALLADER, K.R., 2001, Characteristic Aroma Components of British Farmhouse Cheddar Cheese, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 1382-1387.
87. VAN RUTH, S., BOSCAINI, E., MAYR, D., PUGH, J., POSTHUMUS, M., 2003, Evaluation of three Gas Chromatography and two Direct Mass Spectrometry Techniques for Aroma Analysis of Dried Red Bell Peppers, *Int. J. Mass Spec.*, 223-224, 55-65.
88. BONINO, M., SCHELLINO, R., RIZZI, C., AIGOTTI, R., DELFINI, C., BAIOCCHI, C., 2003, Aroma Compounds of an Italian Wine (Ruché) by HS-SPME Analysis Coupled with GC-ITMS, *Food Chem. (Anal. Nutr. Clin. Met. Sect.)*, 80, 125-133.
89. CARERI, M., BIANCHI, F., CORRADINI, C., 2002, Recent Advances in the Application of Mass Spectrometry in Food-Related Analysis (Review), *J. Chromatogr. A*, 970, 3-64.
90. WILKES, J.G., CONTE, E.D., KIM, Y., HOLCOMB, M., SUTHERLAND, J.B., MILLER, D.W., 2000, Sample Preparation for the Analysis of Flavours and Off-Flavours in Foods (Review), *J. Chromatogr. A*, 88, 3-33.
91. ANONIM, 1995, Chapter 6: Determination of Individual Free Fatty Acids – Reference Method, *Bulletin of the IDF 265*, Vol. 38, 41-44.
92. RADOVIC B.S., CARERI M., MANGIA A., MUSCI M., GERBOLES M., ANKLAM E., 2001, Contribution of dynamic headspace GC-MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey., *Food Chemistry.*, 72, 511-520
93. FERRERES F., JUAN T., PÉREZ-ARQUILLUÉ C., HERRERA-MARTEACHE A., GARCÍA-VIGUERA C., TOMÁS-BARBERÁN F.A., 1998,

- Evaluation of pollen as a source of kaempferol in rosemary honey., *J Sci Food Agric.* 77:506-510.
94. PRÍDAL A., VORLOVÁ L., 2002, Honey and its physical parameters. *Czech J. Anim. Sci.*, 47(10), 439-444.
95. SORIA A.C., GONZÁLEZ M., LORENZO C.D., MARTÍNEZ- CASTRO I., SANZ J., 2004, Characterization of artisanal honeys from Madrid (Central Spain) on the basis of their melissopalynological, physicochemical and volatile composition data., *Food Chemistry.*, 85,121-130
96. HERMOSIN S., CHICON R.M., CABEZUDO M.D., 2003, Free amino acid composition and botanical origin of honey., *Food Chemistry.*, 83,263–268.
97. VÁZQUEZ L.C., DÍAZ-MAROTO M.C., GUCHU E., PÉREZ-COELLO M.S., 2006, Analysis of volatile compounds of eucalyptus honey by solid phase extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry., *Eur Food Res Technol.*, 224,27-31.
98. VÁZQUEZ L.C., DÍAZ-MAROTO M.C., PÉREZ-COELLO M.S., 2007, Aroma composition and new chemical markers of Spanish citrus honeys. ,*Food Chemistry.*, 103: 601-606.
99. ALTUN, M., 2003, *Beyaz Peynirin Olgunlaşması Sırasında Meydana Gelen Kimyasal Değişikliklerin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi

ÖZGEÇMİŞ

Elif Sultan ÖNALAN (EKİZ)

DOĞUM YERİ-YILI
İstanbul-1981

ÖĞRENİM HAYATI

1996-1999 yılları arasında Cihangir Koleji'nde lise eğitimimi tamamladım,
1999-2004 yılları arasında Gaziantep Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimimi tamamladım,
2005-2006 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü- Organik Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı'nda biliimsel hazırlık okudum,
2006-2007 İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü- Organik Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı derslerini tamamladım,
2007 Bahar yarıyılından itibaren "Bazı Bal Çeşitlerinde Uçucu (Aroma) Bileşiklerinin Belirlenmesi" konulu tez çalışmaya başladım ve halen bu dalda çalışmalarına devam etmekteyim.

MEDENİ HALİ
Evli

İŞ TECRÜBESİ

Ağustos 2001 Yaz Stajı, Bamex Dış Ticaret ve Gıda San., Hatay
Ağustos 2002 Yaz Stajı, Üçel Gıda ve Kimya San. Tic. A.Ş. Gaziantep
Şubat 2005-Haziran 2005 Teknik Sorumlu Müd., İnceoğlu Catering, İstanbul
Ağustos 2005- Kasım 2008 Baş Denetçi, MEYER Test ve Belg. Hiz. Ltd. Şti., İstanbul

YABANCI DİL
İngilizce

BİLDİĞİM YAZILIMLAR

Microsoft Office Family (Word, Excel Power Point), Windows XP