ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet AYDEMİR

ALAÇATI BÖLGESİNDE ÜRETİLEN KEKİK BALININ AROMA VE AROMA AKTİF BİLEŞİKLERİNİN BELİRLENMESİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2016

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALAÇATI BÖLGESİNDE ÜRETİLEN KEKİK BALININ AROMA VE AROMA AKTİF BİLEŞİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ahmet AYDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez / /2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği çokluğu ile kabul edilmiştir.

……...	……...	..…….
Prof.Dr. Turgut CABAROĞLU	Prof.Dr. Serkan SELLİ	Doç.Dr. Haşim KELEBEK
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof.Dr.Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2015-3967

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALAÇATI BÖLGESİNDE ÜRETİLEN KEKİK BALININ AROMA VE AROMA AKTİF BİLEŞİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ahmet AYDEMİR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Yıl:2016 Sayfa:79
Jüri :Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
:Prof. Dr. Serkan SELLİ
:Doç. Dr. Haşim KELEBEK

Alaçatı bölgesinde üretilen kekik balının fizikokimyasal özellikleri, aroma ve aroma aktif bileşikleri belirlenmiştir. Balın aroma maddeleri bileşimi gaz kromotografisi-kütle spektrometresi ile balı karakterize eden aroma aktif bileşikler GC-MS-Olfaktometri tekniği ile saptanmıştır. Aroma maddelerinin ekstraksiyonunda sıvı-sıvı ekstraksiyon (diklorometan-pentan çözgeni) ve katı faz esktraksiyon (Lichrolut EN 200) yöntemleri kullanılmıştır. Alaçatı kekik balında pH 3.89, nem % 18.1, diaztaz 13, prolin 563 mg/kg, serbest asitlik 24.6 meq/kg, elektriksel iletkenlik 0.203 mS/cm, fruktoz+glukoz 67 g/100 g, C_4 şekerleri oranı % 1.04, polen bileşimi % 51 kekik, % 34 devedikeni, % 7 geven, % 5 yonca olarak saptanmıştır. Kekik balında sıvı-sıvı ekstraksiyonda 53 adet aroma maddesi, katı faz ekstraksiyonda 68 adet aroma maddesi tanımlanmış, toplam aroma miktarları sırasıyla 7762.55 µg/kg ve 8160.58 µg/kg bulunmuştur. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi terpen ve uçucu fenol bileşikleri için daha uygun iken katı faz ekstraksiyon yöntemi alkol, ester, asit, aldehit, keton bileşikleri için daha uygun bulunmuştur. GC-O analizlerine göre kekik balında 15 adet aroma aktif bileşik belirlenmiştir. Kekik balını karakterize eden aroma aktif bileşiklerin sırası ile fenil asetaldehit, timol, 3,4,5 trimetoksibenzaldehit, fenil etil alkol olduğu saptanmıştır. Bu bileşikler kekik balında markör olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Kekik balı, aroma, aroma aktif bileşikler

ABSRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF AROMA AND AROMA ACTIVE COMPOUNDS OF THYME HONEY PRODUCED IN ALACATI PROVINCE OF TURKEY

Ahmet AYDEMİR

CUKUROVA UNIVERSİTY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

Supervisor :Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Year:2016, Pages:79
Jury :Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
:Prof. Dr. Serkan SELLİ
:Doç. Dr. Haşim KELEBEK

The aroma compounds, the aroma–active compounds and the physicochemical properties of the thyme honey which is produced in Alaçatı province has been investigated. Identification and quantification of aroma compounds of the honey were carried out by GC-MS-FID analysis and determination of aroma active compounds was done by GC-MS-Olfactomerty technique. Liquid-liquid extraction (LLE) (Dichloromethane-pentan solvent) and solid phase extraction (SPE) (Lichrolut EN 200) methods were used for isolation of aroma compounds from the honey. The physicochemical parameter values for the thyme honey was found as; pH 3.89, humidity % 18.1, diastase 13, proline 563 mg/kg, free acidity 24.6 meq/kg, electrical conductivity 0.203 mS/cm, fructose+glucose 67 g/100 g, the rate of C_4 sugar % 1.04, polen compounds % 51 thyme, % 34 thistle, % 7 astragalus, % 5 clover. A total of 53 (7762.55 µg/kg) and 68 (8160.58 µg/kg) aroma compounds were identified by LLE and SPE in thyme honey respectively. The liquid-liquid extraction method is found more suitable for terpene and volatile phenol compunds; whereas the solid phase extraction is found more suitable for alcohol, ester, acid, aldehyde, and ketone compunds. According to GC-O analysis, 15 aroma-active compounds has been indicated. The most intense aroma active compounds in the thyme honey are phenylacetaldehyde, thymol, 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde and phenyl ethyl alcohol. The compounds can be used as a marker on thyme honey identification.

Key Words: Thyme honey, aroma, aroma-active compounds

TEŞEKKÜR

Bu konuda bana çalışma desteği sağlayan, araştırmalarım ve tezimimin yazımı süresi boyunca yol gösteren danışmanım Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU'na, jüri üyesi olarak tezimi değerlendiren sayın Prof. Dr. Serkan SELLİ'ye ve Doç. Dr. Haşim KELEBEK'e, tezimin analizleri sırasında benden yardımını esirgemeyen Ar. Gör. Merve DARICI'ya, Anavarza Bal firmasına ve laboratuvar müdürü Mühendis Burcu SEZEN'e, sevgili eşim Aylin, çocuklarım Kuzey ve Atakan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ.....I
ABSTRACT..... II
TEŞEKKÜR..... III
İÇİNDEKİLER VI
ÇİZELGELER DİZİNİ VII
ŞEKİLLER DİZİNİ..... VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR……..X
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... 5
2.1. Balların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ile İlgili Çalışmalar..... 5
2.2. Balda Bulunan Aroma ve Aroma Aktif Bileşikler..... 9
3. MATERYAL VE YÖNTEM 23
3.1. MATERYAL 23
3.1.1. Hammadde 23
3.1.2. Analizlerde Kullanılan Araç ve Gereçler 23
3.2. METOD 23
3.2.1. Balda Yapılan Fizikokimyasal Analizler 23
3.2.1.1. PH Tayini 24
3.2.1.2. Nem Tayini..... 24
3.2.1.3. Serbest Asitlik Tayini..... 25
3.2.1.4. Elektriksel İletkenlik Tayini..... 25
3.2.1.5. Diaztaz Sayısı Tayini 25
3.2.1.6. Balda Şeker Profilinin Belirlenmesi..... 26
3.2.1.7. Prolin Miktarı Tayini..... 26
3.2.1.8. HMF Analizi 27
3.2.1.9. C_4 Analizi 27
3.2.1.10. Polen Analizi……28
3.2.2. Aroma Maddelerinin Analizi…….....28
3.2.2.1. Temsili Test Yöntemi İle Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon ….....28

3.2.2.2. Katı Faz Ekstraksiyon……30
3.2.3. GC-MS ve GC-O Koşulları……..……..30
3.2.4. Aroma Maddelerinin Miktarlarının Hesaplanması……..31
3.2.5. Aroma Aktif Bileşiklerin Tespiti…….....31
3.2.6. Duyusal Analiz…….....32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA…….....35
4.1. Kekik Balının Fizikokimyasal Özellikleri…….....35
4.2. Kekik Balının Polen Bileşimi…….38
4.3. Kekik Balının Aroma Maddeleri Bileşimi…….....41
4.4. Kekik Balında Bulunan Aroma Aktif Bileşikler…….....51
4.5. Kekik Balının Duyusal Özellikleri…….53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER……..55
KAYNAKLAR…….....57
ÖZGEÇMİŞ…….....73
EKLER…….....74

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Ballardaki genel aroma grupları 3
Çizelge 3.1. Ekstraksiyonda kullanılan çözgenlerin temsili test sonuçları 29
Çizelge 4.1. Kekik balının fizikokimyasal özellikleri 35
Çizelge 4.2. Kekik balının aroma maddeleri bileşimi 43
Çizelge 4.3. Kekik balının aroma aktif bileşikleri 52

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 3.1. Temsili Test Formu 29
Şekil 3.2. Aroma Profil Analiz Formu 33
Şekil 4.1. Kekik (Satureja thymbra L.) Poleni 39
Şekil 4.2. Devedikeni (Carduus nutans L. Subsp) Poleni 40
Şekil 4.3. Geven (Astragalus angustifolius lam) Poleni 40
Şekil 4.4. Yonca (Medicago sativa L.) Poleni 41
Şekil 4.5. Alaçatı kekik balının lezzet profili 54

SİMGELER VE KISALTMALAR

GC-MS	:	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
GC	:	Gaz kromatografisi
GC-FID	:	Gaz kromagrafisi-Alev iyonlaşma dedektörü
GC-O	:	Gaz kromatografisi-olfaktometri
AEDA	:	Aroma Ekstrakt Dilüsyon Analizi
WEKA	:	Waikato Çevre Bilgi Analizi
LRI	:	Doğrusal Tutma İndeksi
PCA	:	Temel Bileşen Analizi
SIMCA	:	Sınıf Benzetme İle Yumuşak Bağımsız Modelleme
SIFT-MS	:	Seçilen İyon Akış Tüpü Kütle Spektrometresi
MANOVA	:	Çok Değişkenli Varyans Analizi
LDA	:	Doğrusal Diskriminant Analizi

1. GİRİŞ

Bal arılar tarafından üretilen, dünyada ve ülkemizde tüketimi her geçen gün artan, günlük hayatımızda tükettiğimiz besleyici değeri olan, antibakteriyal ve antioksidan özelliği yüksek, kokusu ve aroması hoş doğal gıda ürünüdür. Ülkemizde bal üretimi son yıllarda artış göstermiş ve dünya sıralamasında ikinci sıraya ulaşmıştır. 2015 yılı itibariyle bal üretimi 107665 ton olarak gerçekleşmiştir (Anon, 2016a). Ülkemizde de tüketicilerin her geçen gün bal ürününe ilgisi artmaktadır.

Ülkemizin geniş flora sahaları, yıl boyunca çiçeklenme için uygun mevsimleri, topoğrafik yapısı, narenciye ve badem gibi yaygın meyve türleri, ayçiçeği ve pamuk gibi endüstriyel bitkileri, yüksek yaylaları, çayır-meraları, yem bitkileri ve bakliyat sahaları, kestane, akasya, ıhlamur, iğde, okaliptüs, orman gülü gibi çok değişik türde ağaç ve muhtelif makilikleri, çam ormanları bal çeşitliliğini sağlayan unsurlardır. Böylesine bir flora zenginliğine sahip olunması da bal çeşitliliği ve miktarı açısından çok önemlidir (Anon, 2008).

Piyasada bulunan ballar tek çeşit çiçekten veya karışık çiçeklerden elde edilmiş birçok farklı ürün olarak satılmaktadır. Monoflora ballarda tek bitkiye ait polen oranı en az % 45 olmalıdır (Anklam, 1998; Louveaux ve ark, 1978). Tek çiçekten elde edilmiş ballarda o çiçeğe ait tanımlanmış bir aromaya sahip olması beklenmektedir. Ülkemizin farklı bölgelerinde bulunan farklı floralardan birbirinden farklı özelliklerde ballar elde edilebilmektedir. Karadeniz bölgesinde kestane balı, Erzincan ve Sivas yörelerinde karışık yayla balı, Akdeniz bölgesi ve civarında narenciye balı, Muğla ve yöresinde ise çam balı önemli miktarda üretilen bal çeşitlerindendir. Bunun yanında diğer bölgelerimizde de çok çeşitli floraya sahip ballar üretilmektedir (Kayral, 1984).

Ülkemizin doğal florasında bulunan 10.000 civarındaki bitki türünün 1/3' ünün endemik olduğu, tıbbi ve aromatik bitkilerin ise bu oranın % 30'unu teşkil ettiği bildirilmektedir (Bağdat, 2006). Aromatik bitki çeşitlerinden birisi de kekiktir. Tüm Avrupa da toplam 12.000 bitki türü olduğu düşünüldüğünde biyolojik çeşitliliğimizin bal üretimine ve çeşitliliğine etkisi görülmektedir. Balın kalitesi fiyatlandırılması ile doğrudan ilgilidir. Balların kalite özelliklerinin tespiti sadece

kalitatif özellikleri açısından değil aynı zamanda üretildikleri coğrafi ve botanik özelliklerinin belirlenmesi açısından da önemlidir. Avrupa Birliği kriterlerine göre coğrafi ve botanik orijinin bal ambalajlarında belirtilmesi gerekmektedir. Bal ürününde kontrol ve kalitenin geliştirilmesi için balın karakterize edilmesi gerekmektedir. Bazı ballar kendine has kimyasal veya fiziksel özelliklere sahiptir ve bu özellikler balın tanımlayıcı özelliği olarak kullanılmaktadır. Baldaki mineraller ve iz elementler de balın coğrafi orijininin belirlenmesinde önemlidir.

Ülkemizde balda kalite standartlarını sağlamak için yayınlanmış Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği bulunmaktadır. Bu tebliğe göre balda bazı özellikler dikkate alınarak bir standart oluşturulmuştur (Anon, 2012). Bu değerler kaliteli bal üretiminin sağlanması bakımından son derece önemlidir ancak bu değerlerin tespiti ancak laboratuvar ortamında mümkün olmaktadır. Tüketici bal tercihini yaparken özellik olarak balın tadı, aroması ve görünüşü ile ilgilenmektedir. Bir bal ne kadar yasal şartları sağlasa da aroması hoş olmadığı takdirde tüketici tarafından doğrudan tüketimi son derece az olacaktır.

Anadolu'da kekik adıyla bilinen bitkiler: Origanum, Satureja, Thymbra, Thymus ve Corydothymus cinslerinin türleridir (Başer, 1995). Bu türlerin bazıları doğadan toplanırken bazılarının ise tarımı yapılabilmektedir. Kekik olarak ihraç edilen bu türlerin bir kısmını da Satureja türleri oluşturmaktadır. Türkiye'de ticareti yapılan kekik türleri arasında önemli bir yeri olan Satureja'ların 15 türü bulunmaktadır (Tümen ve ark, 2000). Satureja türleri, halk arasında yaygın olarak Kekik, Sivri kekik, Kılıç kekik gibi adlarla bilinmekle beraber, Keklik otu, Sater, Kara kekik, Catli, Süpürge kekiği, Çibriska, Çubriza, Trabzon kekiği ve Arı kekiği gibi yöresel adlarla da bilinmektedirler.

Kekik balı tüketici tarafından tercih edilen ancak üretimi kısıtlı monoflora ballardan bir tanesidir. Özellikle bu tür balların pazarlanmasında insan sağlığı üzerinde durulmaktadır. Son yıllarda alternatif tıp uygulamaları sayesinde kullanım alanının yaygınlaşmasıyla kekiğe olan talep daha da artmıştır. Bu da kekiği ve kekik türevi ürünleri ekonomik değeri giderek yükselen bir hale getirmiştir (Altundağ, 2005).

Aroma; gıdaların kalite kontrolünde önemli rol oynar. Çeşitli bileşiklerden oluşan aroma, gıdaların duyusal özelliklerini belirleyen önemli bir kriterdir. Balın aroması nektar komposizyonundan ve çiçek kaynağından çok fazla etkilenir (Cuevas ve ark, 2007). Balın aroması uçucu bileşiklerin, şekerlerin, aminoasit ve diğer asitlerin, tanenlerin, uçucu olmayan iz miktardaki maddelerin ve bitki kaynağına ait glikozid ve alkoloid bileşiklerden kaynaklanabilmektedir. Çizelge 1.1'de bal üzerinde yapılan çeşitli bilimsel çalışmalarda elde edilen aroma maddeleri görülmektedir. Her balda farklı miktarda ve çeşitte aroma maddeleri bulunabilmektedir (Crane, 1990; White 1979 ve 2003).

Çizelge 1.1. Çeşitli araştırmalarda balda tespit edilen aroma maddeleri (Crane, 1990; White, 2003)

Keton ve Aldehitler	**Alkoller**	**Esterler**
Formaldehit	İzopropanol	Metil format
Asetaldehit	Etanol	Etil format
Propionaldehit	2-Butanol	Metilasetat
İzobutiraldehit	n-Butanol	Etilasetat
Butiraldehit	3-Pentanol	Propil asetat
İzovaleraldehit	n-pentanol	İzoamil butirat
Metaklorein	İzobutanol	Etil propinat
Aseton	3-Metil-2-Butanol	Metil butirat
Metil etil keton	3 Metil-1-Butanol	Etil butirat
Valeraldehit	B-Methallil Alkol	Metil isovalerat
Kaproaldehit	2-Metil-1-Butanol	Metil valerat
Diasetilasetoin	Pentietil alkol	Etil valerat
Benzaldehit	Methionol	
Furfural	Propan-1-ol	

Aroma profili balın organoleptik kalitesi ve ürünün orjinalliğinde önemli bir kriterdir (Careri, 1994). Yüksek miktardaki uçucu bileşikler aroma profilini temsil ederler ve bunlar o ürünün orjinini belirlemede parmak izi gibi görev yaparlar (Anklam, 1998; Anklam ve ark, 2001).

Balın ana bileşenleri aynı olmakla birlikte içerik olarak farklı yüzlerce bileşen içerdiğinden standart olarak ürünün tanımlanması ve pazara sunulmasında zorluklar yaşanmaktadır (Crane, 1990). Bala ait bazı karakteristik özelliklerin belirlenmesi ile balların belli bitki ve coğrafi bölgeye ait olduğunun tespit edilmesi mümkün olabilmektedir (Crane 1979; Oddo ve ark, 2003). Monoflora ballar üzerinde yapılan

çalışmalarla balın menşei belirlenebilmektedir. Balın orjininin belirlenmesinde polen yapısı, aroma bileşikleri, aminoasit oranları, mineral içeriği, organik asitleri gibi faktörlere bakılmaktadır. Ülkemizde de balın fiyatının belirlenmesinde önemli faktör menşeidir. Ancak balın menşei aynı olmasına rağmen balın kendine has lezzetinin sebepleri çok fazla aromaya ve lezzet varvasyonuna sahip olmasındandır. Özellikle tat ve aromanın çok farklı olmasının sebepleri farklı bitkilerden elde edilen nektar veya salgı, iklim koşulları, toprak, rakım gibi faktörlerdir.

Özellikle tüketici için satın alma tercihlerinde balın coğrafi orjini ve aroması büyük rol oynadığından balların aroma içeriği ve coğrafi bölgesinin tescili önem arz etmektedir. Kekik balı ülkemizin değişik yörelerinde üretilmekte olan bir bal çeşididir ancak üzerinde bu zamana kadar bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmanın amacı; Alaçatı bölgesinde üretilmiş kekik balının fizikokimyasal özelliklerini, aroma ve aroma aktif bileşiklerini belirlemektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMLAR

2.1. Balların fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili çalışmalar

Balın kalitesi başlıca flora kaynağı ve kimyasal bileşimi ile ilgilidir. Bitki florası ve bölge şartları balların çeşitliliğini arttırmaktadır. Piyasada tağşiş edilmiş ya da standartlara uygun olmayan çok fazla bal satılmaktadır. Taklit ve tağşiş ulusal ve uluslararası pazarda önemli bir sorundur. Bu sorunları azaltmak için gıdaların uygun yöntemlerle etkili bir şekilde kontrol edilmesi zorunludur (Cotte ve ark, 2003).

Polen, aroma ve flavonoidler balın botanik ve coğrafi özelliklerinin tespitinde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra nem, karbonhidrat bileşikleri, iz elementler, enzim aktivitesi diğer parametreler olarak kullanılmaktadır (Anklam, 1998). Fruktoz, glukoz, glukonik asit ve prolin kombinsayonunun balın tadından sorumlu olduğu bildirilmiştir (Öder, 1981; Güler, 2005). Monoflora ballarda elektriksel iletkenlik önemli bir fizikokimyasal özelliktir. Elektriksel iletkenlik çiçek ve salgı ballarının sınıflandırmasında ve orjin tespitinde sık kullanılan yardımcı bir parametredir (Kaskoniene ve ark, 2010).

pH ve asitlik balda bulunan organik asitlerden kaynaklanmakta olup, balın tat ve mikrobiyal bozulmaya karşı stabilitesini etkilemektedir (Hışıl ve Börekçioğlu, 1986). Nem içereğinin fazla olması balda maya fermentasyonu, bozulma, tat ve aroma kaybı gibi olumsuzluklara neden olmaktadır (Güler, 2005). Arılar tarafından olgunlaşma esnasında diastaz enzimi nektara ilave edilir. Dolayısıyla taze balların ayırt edilebilmesinde diastaz enzim aktivitesi önemli bir kriterdir (Bogdanov ve ark, 2004). Prolin, nektarın bala dönüşmesi sırasında arı tarafından bala katılan tek aminoasittir ve toplam aminoasitlerin % 50-85'ini oluşturmaktadır. Prolin ayrıca balda gerçeklik kriteri olarak da önemli bir parametredir. Balda aminoasitlerin esas kaynağı polen olduğu için, balın aminoasit profili botanik kaynağının da bir karakteristiğidir (Hemosin ve ark, 2003).

Terrab ve ark (2004), İspanya kekik ballarının fizikokimyasal özelliklerini ve mineral içeriklerini incelemişlerdir. 25 kekik balı örneğinde; su, pH, asitlik, mineral madde, şeker, kül, elektriksel iletkenlik gibi özellikleri incelemişlerdir. Kekik

ballarında su içeriği düşük bulunmuş, pH değeri 4.2 civarında, toplam asitliğin ise 50 meq/kg değerinin altında olduğunu açıklamışlardır. Kekik ballarında bulunan baskın mineral potasyum olup, 679 ppm civarında olduğu açıklanmıştır. Sodyum ve kalsiyum mineraller içerisinde sırasıyla % 27 ve % 13 oranlarına sahiptir. Yapılan duyusal analiz sonucunda ise kekik balının koyu altın sarısı renginde ve kalıcı bir aromaya sahip olduğunuda bildirmişlerdir. Polen analizinde kekik poleni % 73 oranında bulunmuştur. Kül ve elektriksel iletkenlik değerlerinin çiçeğin orjini ile değiştiği bilinmektedir. Elektriksel iletkenlik değerleri kekik balını diğer ballardan ayırmada önemli bir parametre olarak görülmüştür. 25 kekik balının fizikokimyasal ortalama değerleri pH 4.22, nem % 16.3, briks % 81.9, kül % 0.32, elektriksel iletkenlik 395 mS/cm, serbest asitlik 27.2 meq/kg, toplam asitlik 34.5 meq/kg'dır.

Terrab ve ark (2004), Kekik ve avakado balında yayılmış yansıma tekniğini spektrofotometri ve spektrodiometri kullanarak renk tanımlaması üzerine çalışmışlardır. 23 kekik ve 13 avakado balında en iyi ayrım sonuçları spektrodiometri ile elde edilmiştir. Renk berraklığı, saydamlık, renk tonu değişkenleri kullanıldığında % 94 oranında başarılı olduğu görülmüştür. Renk berraklığı ve renk tonunun balları ayırmada önemli bir parametre olarak kabul edilebileceği düşünülmüştür. Görsel metodlara göre spektrodiometri yöntemi ile balda amberden koyu renklere kadar etkili bir ayırma yapılabileceği görülmüştür.

Aydın ve ark (2008), Kars ilinde satışa sunulmuş 20 adet balda yaptıkları çalışmada 10 bal örneğinin ticari glikoz içerdiğini, 13 örneğin diaztaz sayının uygun olmadığını, 1 örneğin HMF değerinin standart üstü olduğunu, örneklerden 19'unun pH değerinin, 4'ünün invert şeker ve 4'ünün de sakkaroz miktarı bakımından belirlenen limitlerin dışında olduğunu bildirmişlerdir. Analizi yapılan 20 adet bal örneğinin standartlara uygun olmadığını bildirmişlerdir.

Çınar (2010), Türk çam balının analitik özelliklerini belirleyebilmek için 3 hasat yılından (2006, 2007 ve 2008) ve 9 farklı yöreden toplam 100 çam balı örneğini toplamıştır. Bal örneklerinde 27 farklı analitik parametre belirlenmiştir. Toplam asitlik ve serbest asitlik değerlerinin Türkiye çam balları ve Avrupa salgı ballarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Fruktoz ve glukoz miktarı birbirine yakın olmakla birlikte fruktoz miktarı biraz daha yüksektir. Fruktoz+glukoz, sakkaroz

miktarı, elektriksel iletkenlik, prolin, diaztaz sayısı Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğindeki limitler içerisindedir. Hasat yılı açısından değerlendirildiğinde; varyans analizi sonuçlarına göre pH değeri, nem, prolin, toplam asitlik, serbest asitlik, fruktoz, kül, potasyum, magnezyum, kalsiyum ve δ13C gibi çok sayıda analitik özellik açısından örnekler arasında istatistiki olarak önemli bir fark bulmamışlardır.

Durmuş (2013), kestane, ayçiçeği, narenciye, pamuk, çam, geven, karakovan ve çiçek balı olmak üzere toplam 27 adet bal üzerinde çalışma yapmıştır. Yapılan analizlerde; pH, HMF, briks, kül, serbest asitlik, demir, kalsiyum, fruktoz, glukoz, renk ve viskozite değerleri belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre Doğu Anadolu çiçek balının pH değeri en düşük, çam balının pH değeri en yüksek, kestane balının briksi en düşük iken pamuk balında ise en yüksek briks değeri bulunmuştur. Doğu Anadolu çiçek balında HMF değeri en yüksek iken ayçiçek balında HMF değeri en düşük bulunmuştur. Doğu Anadolu çiçek balında serbest asitlik en yüksek iken narenciye balında serbest asitlik en düşük bulunmuş, Doğu Anadolu çiçek balında kül değeri en düşük iken narenciye ballarında ise en yüksek kül değeri tespit edilmiştir. Çam balında fruktoz oranı en düşük iken pamuk balıında fruktoz oranı en yüksek, çam balında glukoz oranı en düşük iken ayçiçeği balında glukoz oranı en yüksek bulunmuştur.

Karabagias ve ark (2014), Yunanistan'ın 4 farklı bölgesinde üretilmiş 42 adedi kekik balı olan 119 bal örneğini değerlendirmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda ortalama değerler olarak serbest asitlik değerini 27.86 meq/kg, toplam asitlik değerini 32.46 meq/kg, elektriksel iletkenlik değerini 0.399 mS/cm, nem oranını %15, kül değerini 0.15 g/100g olarak bulmuşlardır.

Karabagias ve ark (2014), Yunanistanın 5 farklı bölgesinde üretilmiş olan Yunan kekik balının (*Thymus capitatus L.*) fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Analizler sonucunda balların pH değerini 3.56 ile 4.55 arasında, serbest asitlik değerini 15.44 meq/kg ile 47.80 meq/kg arasında, elektriksel iletkenlik değeri 0.313 mS/cm ile 0.489 mS/cm arasında, nem oranını % 10.3 ile % 20.9 arasında, kül değerini 0.12 ile 0.2 g/100g arasında toplam asitlik değerini 19.34 ile 46.59 meq/kg arasında bulmuşlardır.

Kaplan (2014), Ege bölgesi illerinden Muğla, İzmir, Manisa ve Denizli'den elde edilmiş çam, hayıt, narenciye ve çiçek ballarının prolin, HMF, diaztaz, renk, nem, kül, serbest asitlik, pH, protein, antioksidan, toplam fenol ve organik asit içeriklerini incelemiştir. En yüksek ve en düşük briks değerleri Muğladan elde edilen çam ballarında tespit edilmiştir. En yüksek kül miktarı Manisa çam ballarında bulunurken en düşük kül miktarı İzmir narenciye balında bulmuştur. En düşük serbest asitlik Manisa çiçek ballarında, en yüksek serbest asitlik değeri Denizli çiçek balında bulunmuştur. Ortalama en düşük pH değeri hayıt ballarında bulunurken, ortalama en yüksek pH değeri Manisa çiçek ballarında saptanmıştır. Ortalama fruktoz, glukoz miktarlarıyla en az şeker miktarına Manisa çam balları sahipken, ortalama fruktoz ve glukoz miktarıyla en fazla şeker miktarına Aydın çiçek balları sahiptir. En düşük diastaz sayısı narenciye ballarında, en yüksek diastaz sayısı Denizli çiçek ballarında bulunmuştur. En düşük prolin miktarına sahip ballar Denizli çam balları iken en yüksek prolin miktarına sahip ballar Denizli çiçek ballarıdır. Yapılan çalışmada çam, çiçek, hayıt ve narenciye bal örneklerinden elde edilen nem, kül, serbest asitlik ve şeker içeriği sonuçları Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine uygun olduğu bildirilmiştir. Bal örneklerinin diaztaz sayısı, HMF ve prolin değerlerinin tebliğe uygun olmadığı belirtilmiştir.

Aazza ve ark (2014), 3 adedi kekik balı olmak üzere 17 adet Fas balının fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada; kekik ballarının pH'sı 4.04 ile 4.51 arasında, serbest asitlik değeri 12 ile 29.4 meq/kg arasında, toplam asitlik değeri 19.75 ile 37.8 meq/kg arasında, nem oranı % 17.3 ile % 19.5 arasında, iletkenlik değeri 350 mS/cm ile 7645 mS/cm arasında, kül değeri % 0.26 ile % 0.52 arasında, prolin değeri 906 mg/kg ile 1171.67 mg/kg arasında, fruktoz 38.9 mg/g ile 41.9 mg/g arasında, glukoz 26.6 mg/g ile 30 mg/g arasında bulunmuştur. Farklı floraya sahip 14 balın fizikokimyasal değer aralıkları ise pH 3.66 ile 4.04 arasında, serbest asitlik değeri 16.7 meq/kg ile 30.4 meq/kg arasında, toplam asitlik 19.5 meq/kg ile 36.6 meq/kg arasında, nem oranı % 17.5 ile % 20 arasında, iletkenlik değeri 150 mS/cm -720 mS/cm arasında, kül değeri % 0.21 ile % 0.58 arasında, prolin değeri 287 mg/kg ile 1456 mg/kg arasında, fruktoz değeri 32.8 mg/g ile 41.5 mg/g arasında, glukoz 279 mg/g ile 337 mg/g arasında bulunmuştur.

2.2. Balda bulunan aroma ve aroma aktif bileşikler

Balın sahip olduğu aroma ve aroma aktif maddeler balın lezzetini ve aromasını önemli derece etkileyen bileşiklerdir. Bu bileşikler bitki orjinine, balın işlenme ve depolanmasına bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Bal gibi kompleks bir gıdanın bileşenlerinin ayrıştırılıp tanımlanması zordur (Anklam, 1998). Balda bulunan aroma maddeleri iz miktarlarda olduğundan bu maddelerin ayrıştırılması ve aroma kaybı olmadan ekstraktan uzaklaştırlması için en uygun ekstraksiyon yönteminin seçilmesi gerekmektedir (Villa ve ark, 1999; Ebeler ve ark, 2000). Castro ve ark (2003), sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle analiz yapıldığında elde edilen bileşiklerin çoğunda düşük standart sapma ve yüksek verim sağlandığını belirtmişlerdir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi balda uçucu bileşen analizine uygun bir yöntem olarak görülmekte olup katı faz ekstraksiyon yöntemine göre de aynı verimi sağlayabildiğini bildirmişlerdir. Katı faz ekstraksiyon sonucunda düşük miktarlarda ester bileşiklerinin tespit edildiğini ve standart sapma değerinin sıvı-sıvı ekstraksiyona göre daha yüksek bulunduğunu belirtmişlerdir.

Ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktın sahip olduğu aroma mümkün olduğunca elde edildiği gıdanın aromasına benzer olmalıdır. Bunu sağlamak için de duyusal analiz yöntemlerinden biri olan temsili test teknikleri kullanılarak en uygun ekstraksiyon metodu belirlenir (Prost ve ark, 1998; 2004; Le Guen ve ark, 2000; Selli ve ark, 2006). Aroma ekstraktlarının güvenilirliğini doğrulmak amaçlı üçlü test, karşılaştırma testi, benzelik testi ve yoğunluk testleri kullanılmaktadır (Etievant ve ark, 1994).

Gıda maddelerinde yüzlerce aroma maddesi bulunurken bunlardan çok az miktardaki bileşik o gıdanın karakteristik aromasından sorumludur. Karakteristik aromaya sahip bileşikler aroma aktif bileşikler olarak tanımlanır. Aroma aktif bileşiklerin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerden biri ‘Charm analizi’dir (Acree ve ark, 1984). Koku aktivite değeri yüksek olan bileşikler bu yöntem ile belirlenebilmektedir. Diğer bir yöntem olarak ise aroma ekstrakt seyreltme faktörüdür. Aromatik esktrakt kademe kademe seyreltilerek gaz kromotografisi-olfaktometri ile koku hissedilmeyinceye kadar koklama yapılarak uygulanır. Aroma seyreltme (FD) değeri en yüksek olan aroma bileşiği o gıdanın en güçlü aroma aktif

bileşiği olarak ifade edilir (Grosch, 2001). Bir diğer yöntem ise Le Guen ve ark (2000); Ferreira ve ark (2003); Campo ve ark (2005), tarafından bildirilen koklama sonrası yoğunluk belirleme tekniğidir. Koklama sonrası verilen puanlar (algılama yoğunluğu ve sıklığı) kullanılarak % "Modifiye Frekans" değerleri hesaplanarak aroma aktif bileşikler (aroma profil) belirlenir. Modifiye frekans değeri $MF(\%)=\sqrt{(F(\%)xI(\%)}$) formülünde F(%) aromatik bir özelliğin algılama frekansının yüzdesini ve I(%) ise maksimum yoğunluğun yüzdesi olarak belirtilen ortalama yoğunluğu ifade eder (Dravnieks; 1985). Daha sonra bu bileşiklerin kokuları, alıkonma indeksleri ve standartların MS spektrumları karşılaştırılarak tanımlanır.

Bogdanov (1997), tarafından İsviçre' de üretilen çiçek ballarının duyusal ve kimyasal kalite kriterleri üzerine yapılan çalışmada 6 çeşit bal örneğinin (kestane, akasya, kolza, kara hinduba, alp gülü ve ıhlamur) lezzet, koku ve görünüş profilleri tespit edilmiştir. Balların tespit edilen lezzet özellikleri; akasya balı için hafif meyvemsi, karahindiba balı için meyvemsi, hayvansal tat, kestane balı için kekremsi, buruk acı tat, kolza balı için tatlı, meyvemsi ve lahana tadı, alp gülü balı için çok tatlı, hafif meyvemsi, ıhlamur balı için acı, buruk, ıhlamur ve metanol lezzet özellikleri tespit edilmiştir.

Guyot ve ark (1998), Polen oranı minumum % 90 olan 10 adet kestane balı ile polen oranı % 5 ile % 23 arasında değişen 10 adet limon balının markör olabilecek bileşiklerini araştırmışlardır. Ekstrakte edilen aroma bileşikleri GC-FID yöntemiyle tespit edilmiştir. Yaklaşık 400 adet aroma maddesi tespit edilmiş ancak bunlardan bazıları markör olarak değerlendirilmiştir. Kestane balında asetofenon, 1-fenil etanol ve 2-aminoasetofenon'nun yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu belirtilmiştir. Limon balında ise aroma maddeleri içerisinde etil metil fenol isomer 4-tert-butil fenol, estragole ve p-metil asetofenon'un tanımlayıcı olacağı bildirilmiştir. Markör olabileceği düşünülen bu bileşiklerin yanında yüksek konsantrasyonlarda monoterpen türevli bileşiklerden mentol, timol, 8-*p*-menten-1,2-diol, karvakrol ve metil benzen gibi bileşiklerinin de bulunduğu belirtilmiştir.

Verzera ve ark (2001), tarafından 5 bal örneği (yabani çiçek, okaliptüs, sula, kestane, portakal)' nin aroma bileşenlerinin analizi SPME/GC/MS teknikleri ile gerçekleştirmiş ve çok fazla bileşen tespit edilmiştir. Balların kendine ait tipik bir

aroma bileşeni kompozisyonlarına sahip oldukları belirtilmiştir. Farklı coğrafi bölgelerde yetiştirilen aynı çeşit balların benzer kromatografik profile sahip oldukları tespit edilmiş olup bu bileşenlerin büyük bir kısmının farklı bölgelerden elde edilen aynı ballarda farklı miktarlarda bulunduğu belirlenmiştir. Balların bitkisel orijinini belirlemede bir kriter olarak bazı aroma bileşenlerinin birbirine oranının kullanılabileceği belirtilmiştir. Örnek olarak; yüksek miktardaki nonanoik asit, nonanol, nonanal, 5-hekzen-2-ol ve 2,3-dimetil-5-hekzen-2-ol bileşenlerinin okaliptüs balının, yüksek miktardaki 3,7-dimetil-1,5,7-oktatrien-3-ol' un portakal balını, yüksek miktardaki hegzenol, linalol ve hegzanoik asit'in çiçek balını tanımladığı belirlenmiştir.

Matos ve ark (2002), Morrao de candeia ve assa-peixe ballarındaki aroma bileşiklerini GC-FID, GC-MS, GC-SNIFFING, AEDA (aroma ekstrakt dilüsyon analiz) yöntemleri ile tespit etmişlerdir. Morrao balında 51 adet uçucu bileşik, assa balında ise 31 adet uçucu bileşik tanımlamışlardır. Her iki balda da aroma bileşikleri olarak hidrokarbonlar, asitler ve esterler elde edilmiştir. Hidrokarbonlar morrao balında fazla iken asitler ve esterler assa balında baskın olarak bulunmuştur. GC-SNIFFING ile yapılan analizde Morrao balının assa balına göre %31 daha fazla kokulu bir bal olduğu görülmüştür. 2 fenil etanol her iki balda da güçlü koku bileşiği iken 2 butil-1-oktanol ve benzen nitril morrao balında koku değeri yüksek bileşiklerdir. 2-3 bütandion ise assa balında koku değeri yüksek bir bileşiktir.

Perez ve ark (2002), tarafından İspanyol ballarındaki aroma bileşenlerinin tespiti amacıyla SPME/GC/MS tekniklerinin kullanıldığı çalışmada çeşitli İspanyol çiçek ballarından (portakal, okaliptüs, biberiye, lavanta ve kekik) aroma bileşenleri ekstrakte edilmiş ve bu aroma kompozisyonunun ekstraksiyonu için 2 farklı SPME fiberi kullanılmıştır. En iyi sonuçlar, 70 ºC'de 1 saatlik bir homojenizasyon ve 30 dakikalık bir örnekleme periyodunun uygulandığı Carboxen/PDMS fiberden elde edilmiştir. Bu çalışmada 35 bileşik tanımlanmış ve bu bileşiklerin kantitatif tayinleri dış standartlar kullanılarak yapılmıştır. Söz konusu çalışmada balların birbirinden ayırt edilmesinde aroma bileşenleri arasındaki farklılıklardan yararlanılabileceği ifade edilmiştir.

Piasenzotto ve ark (2003), tarafından 5 farklı bölgede üretilmiş İtalyan ballarının SPME-GC-FID yöntemi kullanılarak aroma maddeleri tespit edilmiştir. 5 adet narenciye, 10 adet kestane, 8 adet okaliptüs, 11 adet ıhlamur, 2 adet kekik ve 4 adet karahindiba balı incelenmiştir. Polen analizlerinin uygun olduğu bildirilmiştir. Bazı uçucu bileşiklerin sadece belli bir bala özgü olduğu görülmüş ve bunların markör olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. Kekik balında etenil fenilasetat, α-Hidroksibenzenpropanoik asit bileşikleri diğer bal çeşitlerinde bulunmamaktadır. 2-feniletanol kekik balında yüksek konsantrasyonda bulunmuştur.

Castro ve ark (2003), değişik ekstraksiyon tekniklerinin biberiye balının aroma bileşenlerinin analizinde etkisini incelemişlerdir. Eş zamanlı ekstraksiyon-distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu yöntemleri ile biberiye balındaki aroma bileşenlerini ekstrakte etmişler ve tanımlamışlardır. 3 tekniğin de baldaki aroma bileşeni kompozisyonu ile ilgili anlamlı bilgilerin elde edilmesi için yeterli olduğu belirlenmiştir. Söz konusu çalışmada, 122 adet aroma bileşeni tespit edilmiştir. Bu aroma bileşikleri alkoller, ketonlar, aldehitler, asitler, esterler, terpenler, hidrokarbonlar, fenoller, furanlar ve piran'lardır. Eş zamanlı ekstraksiyon ve distilasyondan elde edilen ekstraktların, terpen ve ester bakımından yoğun olduğu görülmüştür. Eş zamanlı ekstraksiyon; distilasyon tekniği en hızlı iken, sıvı-sıvı ekstraksiyon en iyi kantitatif metod olarak değerlendirilmiştir. Katı faz ekstraksiyon metodu ise ester bileşiklerinin kaybına neden olduğundan önerilmemiştir.

Bianchi ve ark (2005), dinamik tepe boşluğu ekstraksiyonu ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresi kullanarak Sardunya bölgesinden elde edilen 10 adet kocayemiş balının aroma profilini belirlemişlerdir. Çalışmada 28 adet aroma bileşiği tespit edilmiş ve bunlardan sadece a-izoforon, b-izoforon ve 4-oksoizoforon gibi norisoprenoid bileşiklerinin kocayemiş balının markörü olabileceği ifade edilmiştir.

Wolski ve ark (2006), botanik orijinleri farklı bal örneklerinin uçucu bileşenlerini araştırmışlardır. Karabuğday, çicek, funda ve ıhlamur-salgı ballarında SPME yöntemini kullanarak ve GC-MS yardımıyla toplamda 86 bileşik tespit edilmiştir. Bu bileşikler fenoller, alkoller, ketonlar, organik asitler, esterler ve hidrokarbonlardan oluşmuştur. Bu çalışma sonucunda ballarda çeşidine göre aroma

profillerinin farklı olduğu tespit edilmiş ve uçucu bileşenler yardımıyla balların karakterize edilebileceği bildirilmiştir.

Luis ve ark (2006), yaptıkları çalışmada uçucu bileşiklerin tayininde kullanılan analitik metodlardan SPME-GC-MS yönteminin balların botanik orjininin belirlenmesinde güvenli bir yöntem olduğunu kanıtlamışlardır. Bu yöntemde ekstraksiyonda yüksek hassaslık göz önünde bulundurularak ve karmaşık metodlar olmaksızın uçucu bileşiklerin tanımlanması sağlanabilmiştir. SPME tekniği basit ve ekonomiktir. Bu çalışmada kompozit SPME fiberleri, CAR/PMMS fiber (75 Mm), PDMS/DVB(65 Mm) ve DVD/CAR/PDMS (50/30 Mm) ile iyi sonuçlar alınmıştır.

Mannas ve ark (2007), İzmir piyasasında satılan 7 ayrı kekik balı örneği ve üreticisinden olmak üzere temin edilen saf kekik balını incelemiş ve lezzet bileşenlerini belirlemeye çalışmışlardır. SPME-GC-MS teknikleri kullanılarak ve duyusal analiz içinde LPA tekniği tercih etmişlerdir. Saf kekik balındaki bileşenlerin yaklaşık % 60' ının dibenzilketon+3-fenilhekzan (% 20.2±0.8), n-oktil eter(% 17.6±0.25), fenilasetaldehit (% 10.6±0.08) ve asetik asit (% 8.63±0.5) olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşenlerden dibenzilketon+3-fenilhekzanın yalnızca saf kekik balına özgü bileşen olduğu belirlenmiştir. Kekikten elde edilen aroma bileşenlerinden timol (eser) ve karvakrol (% 0.66) da saf kekik balında saptanmıştır. Yüksek miktardaki uçuculardan timol ve karvakrol'un kekik bitkisindeki miktarının % 70 civarında olmasına rağmen bu bileşenin bala geçiş oranının % 1'e yakın olduğunu bildirmişlerdir. Ticari ballardan bir tanesinde bala ait birçok özellik belirlenememesine rağmen timol (% 2.34) ve karvakrolun (% 67.03) çok yüksek oranlarda bulunması bu bala kekik yağı karıştırılmış olduğunu göstermiştir. Tüm kekik balı örneklerinde ortak olarak; feniletilalkol, etil fitalat, izobütil fitalat, α-iyonon, 2-metil propanoik asitin 2-etil-3-hidroksihekzil esteri, propanoik asit, 2-metil-1-(1,1-dimetiletil)-2-metil-1, 3-propanetil ester ve propanoik asit, 2-metil-2,2-dimetil-1-(2-hidroksi-1-metiletil) propil ester gibi bileşenlerin bulunduğunu tespit etmişlerdir. LPA sonuçlarına göre kekik balının tatlı, bal, leylak, acı badem, kekik, menekşe, mumsu, ekşi, zencefil, karamel ve gül karakterlerini içerdiği belirtilmiştir. İncelenen bal örneklerinde ortak özellikli lezzet karakterleri tatlı ve ekşi olarak belirlenmiş, mumsu ve bal karakterinin de birçok balda bulunduğu görülmüştür.

Diğer monoflora ballarda bulunmayan 3,4,5-trimetoksibenzaldehit bileşiği kekik balında markör olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. 3,4,5- trimetoksibenzaldehit bileşiğin sertifikalı kekik balında markör olarak kullanılabilmesi için farklı coğrafik ve botanik orjine sahip kekik ballarında bulunma oranı üzerine araştırma yapılması gerektiği belirtilmiştir.

Castro ve ark (2006), İspanyol narenciye balları üzerinde yaptıkları çalışmada 66 adet uçucu bileşik elde etmişlerdir. Narenciye çiçeğinden elde edilen bazı bileşikler özellikle yüksek miktardaki terpenler ve türevleri tanımlayıcı olarak benimsenmiştir. Örnek bileşikler olarak linalol, (E)-linalol oksit, a-terpineol, terpineal, lilak aldehitlerin izomerleri ve lilak alkollerdir. Narenciye ballarında daha önceden yalnızca bu bileşikler tanımlayıcı olarak kullanılırken tespit edilen sinensal izomerlerinde tanımlayıcı olarak kullanılabileceği önerilmiştir. Bu bileşiklerin koku aktivite değerleri aroma üzerinde önemli rol oynamasına sebep olmaktadır.

Imad ve ark (2006), Filistin de 3 farklı monofloral bal üzerinde tepe boşluğu-katı faz mikro ekstraksiyon, gaz kromotografi-kütle spektrometresi (HS-SPME-GC–MS) yöntemleriyle uçucu bileşikleri incelemiştir. Yapılan analitik yöntemin amacı ballarda var olan uçucu bileşiklerin bulunması ya da bulunmaması üzerine hızlı bir tanımlama metodu olarak benimsenmiştir. *Thymus capitatus* balında 6 adet bileşik (1,3-difenil-2-aseton, 3-metilbütil, 3,4,5-trimetoksibenzaldehit, 3,4-dimetoksi benzaldehit, vanilin ve timol) markör olarak tespit edilmiştir. *Thymelaea hirsuta* balında alkol ve fenol grupları kısmen benzen propanol, benzilalkol, nonanol, hekzanol ve 4-metoksifenol ile tanımlanmıştır. *Tolpis virgata* balında ise markör olarak 3,5-dihidroksitoluen ve tridekan tespit edilmiştir.

Tananaki ve ark (2007), yarısı Türkiye'den ve yarısı da Yunanistan'dan olmak üzere 44 adet çam balının uçucu ve yarı uçucu bileşenlerinin tanımlanması için çalışmışlardır. Yapılan çalışmada 77 adet bileşen tanımlanmıştır. Türk ballarına özgü olarak 3-karen bulunmuş ve bu bileşeğin markör olabileceği ve Türk orijinli çam balını karakterize edebileceği bildirilmiştir.

Alissandrakis ve ark (2007), Yunanistan'da 28 adet kekik balı örneğinde yapılan çalışmada katı faz mikroekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ektraktı GC-MS sistemi ile analiz etmişlerdir. Analiz sonucunda 62 adet bileşik tanımlamış bunlardan

fenilasetaldehit % 32.9 ile toplam pik alanı içerinde en fazla yer alan bileşik olmuştur. Muhtemel markör bileşikler olarak 1-fenil-2,3-bütandion (% 13.4), 3-hidroksi-4-fenil-2-bütanon (% 14.7), 3-hidroksi-1-fenil-2-bütanon (% 14.7), karvakrol (% 0.9), fenilasetonitril'in (% 4.8) olduğu düşünülmüştür çünkü bu bileşiklerin sadece kekik balında yüksek oranda olduğu diğer bal çeşitlerinde ise çok düşük miktarda bulunduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmada kekik balında bulunan bazı aroma maddelerinin narenciye, pamuk, çalı, kestane, okaliptüs, çam ve fir balında bulunmadığı görülmüştür. 2 fenil 2 bütanol, 2 metil bütrofenon ve karvakrol bileşiklerinin sadece kekik balında olduğunu tespit etmişlerdir.

Alissandrakis ve ark (2009), 30 adedi kekik balı olmak üzere 90 adet yunan balının ultrason destekli ekstraksiyon ve GC-MS ile ballardaki aroma maddelerini araştırmışlardır. Kekik balında bulunan diğer ballarda bulunmayan yada iz miktarda bulunan aroma maddelerininde markör olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Çoğunlukla fenolik bileşikler ve bunu takiben kısa yağ asitleri içeren bileşikler tespit edilmiştir. 12 tanesi fenolik bileşik olmak üzere toplam 14 adet aroma maddesi kekik balı için tanımlayıcı olarak düşünülmüştür. 3-hidroksi-4-fenil-2-bütanon ve 3-hidroksi-1-fenil-2-bütanon en önemlileridir. Bu bileşiklerin baldaki ortalama konsantrasyonu 35 mg/kg'dır. Diğerleri 1-fenil-2,3-bütandion, 3-hidroksi-4-fenil-3-büten-2-on, 3,4,5 trimetoksibenzaldehit ve 3,4,5-trimetoksibenzoik asit'tir. Düşük fenolik bileşikler ise ($p < 0.01$) fenilasetonitril, vanillin, 4-hidroksifeniletanol, 4-hidroksifenilasetonitril, 2-hidroksiasetofenon'dur. Fenolik bileşik olmayanlar ise 2-metilpropionik asit ve 4-3-büten-2-one bileşikleridir. Bu bileşikler yüksek oranda kekik balında bulunur. 2 Metil propanoik, oktanoik, nonanoik, dekanoik, tetradekanoik ve hekzadekanoik asitlerin tanımlayıcı olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Castro ve ark (2009), tarafından 49 farklı botanik orjine sahip İspanyol ballarında GC-MS sistemi ile uçucu bileşiklerin tanımlaması ve duyusal analizleri yapılmıştır. 10 adet narenciye, 10 adet okaliptüs, 7 adet lavanta, 7 adet kekik, 10 adet biberiye, 5 adet süpürge otu balı incelenmiştir. Narenciye balları yüksek miktarda linalol türevleri, limonil alkol, sinensal isomerler ve 4-dimetil-3-siklohekzen-1-asetaldehit aroma maddeleri ile tanımlanmıştır. Bu aroma maddeleri taze meyve ve

limon aromasını verirler. Okaliptüs balında ise hidroketonlar (asetonin, 5-hidroksi-2,7-dimetil-4-oktanon), *p*-simen türevleri, 3-karen-2-ol bileşikleri ağırlıklıdır. Bu bileşikler saman ve peynirimsi aromaya sahiptir. Lavanta balında ise heksanal, nerolidol oksit, koumarin gibi bileşiklerin yanında önemli konsantrasyonda hekzanol ve hotrienol gibi aroma maddeleri ağırlıklıdır. Süpürge otu balı ise yüksek içerikli benzen ve penolik bileşikler ile karakterize olmuştur. Bu aroma maddeleri meyve ve baharatımsı aromadan sorumludur. Kekik balında 66 adet aroma maddesi bulunmuş olup bunlardan asetik, pentanoik, dekanoik, tetradekanoik, hekzadekanoik asitler tanımlayıcı olarak düşünülmüştür.

Manuel ve ark (2010), 10 çeşit Meksika Tabasco balında yaptıkları çalışmada 36 adet uçucu bileşik belirlemişlerdir. Bu bileşiklerin ballarda tespit edilen sayısı kimi bal veya ballarda en az 9 iken en fazla da 23 olmuştur. Bu bileşiklerden çoğu daha önceki çalışmalarda tanımlanmıştır. Tanımlanmış 33 bileşikten 5 tanesi tüm bal örneklerinde farklı konsantrasyonda olsa da bulunmaktadır. Bu beş bileşik 2,5,5-trimetil-2-hekzan, furfural, 2,2,4-trimetil-3-penten-1-ol, 3-etil-1-okten ve 2,3,4-trimetil 2-penten'dir. 8 bal örneğinde 1-etil 3-metilsiklopentan, 3,5,5-trimetil-2-hekzan, 2,2-dimetil-3-desen tanımlanmıştır. 6 bal örneğinde 4-penten-2-ol ve linalol oksidin, 7 bal örneğinde ise; pentenal, 3,5,5-trimetil-1-hekzan, 4,5-dimetil-1-hekzan benzenasetaldehit tanımlanmıştır.

Uçkun (2011), narenciye balı ve geven balının aroma maddelerini GC-MS yardımı ile belirlemiş ve bu balları karakterize eden aroma-aktif bileşikleri GC-MS Olfaktometri tekniği kullanarak saptamıştır. Yapılan çalışmada geven balında 47, narenciye balında 64 adet aroma maddesi belirlemiştir. Aroma maddesi miktarı olarak geven balında en fazla bulunan aroma maddeleri aldehitler olurken sırasıyla bunu asitler, esterler, ketonlar, alkoller, terpenler ve furan'lar izlemiştir. Narenciye balında ise aroma maddelerinin büyük bir çoğunluğunu terpenler oluşturmaktadır. Bunları asitler, ketonlar, aldehitler, alkoller ve uçucu fenoller izlemiştir. GC-MS-Olfaktometri sonuçlarına göre geven balında 23 adet aroma-aktif bileşik belirlemiş ve bunlardan 20 tanesini tanımlamıştır. Narenciye balında 36 adet aroma-aktif bileşik belirlemiş ve bunlardan 32 tanesini tanımlamıştır. Narenciye balında başta fenil etil alkol olmak üzere, terpen bileşikleri ve aldehitlerin balın karakteristik kokusunun

oluşumunda etkili aroma maddeleri olduğu sonucuna varmıştır. Aroma seyreltme (FD) değerlerine göre geven ve narenciye balında fenil etil alkol en güçlü aroma aktif bileşiktir.

Bayraktar ve ark (2011), Marmaris, Datça ve Fethiye bölgelerinden elde edilen çam ballarındaki uçucu bileşikleri tanımlamışlardır. SPME-GC-MS yöntemleri kullanılarak elde ettikleri verileri varyans analizi ve Duncan testi ile değerlendirmişlerdir. 3 bölgede 8 ortak uçucu bileşik tespit edilmiştir. Bu bileşikler; nonanal, nonanol, dekanal, oktanal, 16-oksalutaridin, dodekanal, nonadekan ve pentadekan'dır. Ortak uçucu bileşiklerin bu üç bölgedeki toplam alanı % 73.01, % 78.1, % 73.91 olarak belirlenmiş ancak istatiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır.

Ammar ve ark (2011), farklı orjinlere sahip balların sınıflandırılmasında ve baldaki tağşişin belirlenmesinde biyolojik algılayıcıları kullanarak tek çiçekli, tağşiş edilmiş ve şeker şurubu içeren 18 bal örneğini çoklu algısal yöntemlerin yardımıyla ayırmaya çalışmışlardır. Bu ayırmaya işlemi insanların lezzet ve aroma algısını taklit etmeye dayanmaktadır. Bu örneklerden elektronik burun ve elektronik dil uygulamaları ile elde edilen veriler birleştirilerek sınıflandırılmıştır. Elektronik burun ve elektronik dil ile elde edilen verileri PCA ve LDA analizleri kullanarak yorumlamışlardır. Yapılan elektronik burun uygulamalarında balların sınıflandırılması PCA'ya göre LDA analizlerinde daha etkili sonuçlar almışlardır. LDA sonuçlarında şeker şurubu ve tağşiş edilmiş bal örnekleri tek çiçekli ballardan başarılı bir şekilde ayrılmıştır. PCA ve LDA analizlerine göre yapılan elektronik dil uygulamalarında başarı oranının düşük olduğu elektronik burun uygulamalarına göre tespit edilmiştir.

Alissandrakis ve ark (2011), polen analizleri yapılmış 10 adet kestane ve 10 adet okaliptüs balında ultrason destekli ekstraksiyon ve GC-MS ile aroma maddeleri analizleri yapılmıştır. Monoflrora bal olduğu bilinen 29 adet portakal, 28 kekik, 7 pamuk, 5 çam, 4 çalı ve 6 fir balıyla karşılaştırılması yapılarak markör bileşiklerini tanımlamaya çalışmışlardır. Kestane balında 85 adet aroma maddesi, okaliptüs balında ise 78 adet aroma maddesi bileşiği bulmuşlardır. Feniletanol, aminoasetofenon, heptanoik asit, *cis*-sinnamil alkol, p-hidroksiasetofenon, 2,3,4-

trimetil-pentan ve aminobütrifenon bileşiklerinin okaliptüs balında bulunduğu portakal, kekik, pamuk, çam, çalı ve fir balında bulunmadığını ve bundan dolayı markör olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Kestane balında yüksek oranlarda bulunupta diğer bal örneklerinde ya çok az miktarda yada hiç bulunmayan bazı aroma bileşiklerininde aynı zamanda markör olarak düşünülebileceği belirtilmişlerdir. Bu aroma maddeleri 2,3,3-trimetil-pentan, 2,3,4-trimetil-pentan, hekzanoik asit, benzil alkol, 2,3-dihidro-3,5-dihidroksi-6-metil-4H-piran-4-one, dekanoik asit'tir. Okaliptus balında ise 2-hidroksi-5-metil-3-heksanon, 3-hidroksi-5-metil-2-heksanon, ekzo-2-hidroksisineol bileşikleri bulunmuş ve diğer ballarda bulunmadığından markör olarak kullanılabileceği düşünülmüştür.

Bianchi ve ark (2011), İtalyan diken balllarında tepe boşluğu katı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile dynamic headspace ekstraksiyon metodunun ADVB/ CAR/PDMS fibre kullanılarak karşılaştırılması amacıyla elde edilen ekstraktın GC-MS kullanılarak uçucu aroma maddelerinin tanımlamasını yapmışlardır. 7 adet diken balında DHS yöntemiyle 24 adet aroma bileşiği, HS-SPME yöntemiyle 40 adet aroma bileşiği olmak üzere her iki yöntemde elde edilen aroma bileşik sayısını 53 olarak tespit etmişlerdir. Her iki yöntemde ortak olan aroma bileşikleri toluen, dimetildisülfit, 8-hidroksilinalol, nonanal, cis-linalol oksit, 2,6-dimetil-1,3,5,7-oktatetraen, furfural, dekanal, 3,6-dimetil-2,3 hekzahidrobenzofuran, benzaldehit, hotrienol'dür. Pik alanı ve sayısı bakımından HS-SPME yönteminin daha etkin olduğu görülmüştür. 16 adet aroma bileşiği pik alanı büyüklüğü bakımından kriter alınmıştır. Ekstraksiyon şartlarında ise 4 farklı yöntem kullanılmış ve 16 adet aroma bileşiği baz alınarak en iyi ekstraksiyon yönteminin 40 dakika ve NaCl %30 (w/v) olduğu görülmüştür. Diken balında tanımlayıcı olarak düşünülebilecek aroma bileşikleri nonanal, furfural, dekanal, benzaldehit, a-linalol, lilal aldehit, hotrienol, fenilasetaldehit, 4-okzoisophoron, benzil alkol, 2-fenilletanol, oktanoik asit, nonanoik asit ve metil anthranilate olarak düşünülmüştür.

Agila ve ark (2012), tek çiçekli Amerikan ballarında bulunan uçucu bileşikleri iyon akış tüpü kütle spektrometresi yöntemi ile tespit etmeye çalışmışlardır. Ohio ve Indiana bölgesinden elde edilen toplam 10 adet olmak üzere devedikeni, yaban mersini, Amerikan üzümü, kır çiçeği ve yonca balları üzerinde

SIFT-MS ile analiz yapılmış ve elde edilen veriler SIMCA ile değerlendirilmiştir. Ohio bölgesindeki kır çiçeklerinden elde edilen balların uçucu bileşikleri aynı bölgedeki ballardan farklıdır. Aynı bölgedeki balların uçucu bileşikleri birbirine benzer bulunmuştur. Indiana bölgesindeki yonca ve Amerikan üzümünden elde edilen balların uçucu bileşikleri birbirine benzer iken diğerleri farklı bulunmuştur. Ohio ve Indiana bölgesinde aynı orjine sahip ballarda da farklı uçucu bileşik komposizyonuna rastlanılmıştır. En yüksek uçucu bileşik konsantrasyonu Indiana kır çiçeği balında sonrasında Ohio kır çiçeği balı iken en düşük uçucu bileşik konsantrasyonu sırasıyla Ohio yonca balı ve Indiana yonca balında tespit edilmiştir. Metanol ve etanol yüksek konsantrasyonlarda bulunmasına rağmen yüksek eşik değerlerinden dolayı aroma üzerine etkisi çok az olmaktadır. Furfural, 1-okten-3-ol, bütanoik ve pentatoik asitler bu balların tanımlamada önemli bileşikler olarak düşünülmektedir.

Jorge ve ark (2012), 20 adet Küba black magrove balında HS-SPME yöntemiyle elde edilen ekstraktı GC-MS ve GC-O analizleri yardımıyla aroma maddelerini ve uçucu bileşiklerinin tanımlamasını yapmışlardır. Çalışmada 88 aroma bileşiği tespit edilmiş ancak bunlardan 66 tanesi tanımlanmıştır. Bu bileşikler; 16 keton, 17 aldehit, 10 alkol, 7 parafin, 5 terpen, 4 ester, 2 S bileşiği ve 13 tane muhtelif bileşiktir. Balların aroma maddeleri birbiri içerisinde yüksek değişkenlik göstermiştir. Aroma aktif bileşiklerin tespiti ADEA tekniğine göre yapılmıştır. 17 adet bileşiğin aroma dilüsyon faktörleri 32-1024 arasında bulunmuştur. En yüksek FD (1024) değerleri; nonanol, dekanal ve (*E*)-b-damasnon‘da tespit edilmiştir. Bu bileşikler hoş kokulu olarak tanımlanmıştır. Bileşiklerin tespit edilen FD değerleri sırasıyla; FD (512) oktanol(hoş ve bala benzer bir aroma), fenil asetaldehit (gül çiçeği gibi aroma), FD (256-128) heptanal (keskin ve yakıcı aroma), 3-metil butanal (maltımsı), hotrienol (çiçeksi ve meyvemsi), 4-vinil-2-methoksifenol (baharat aromalı), FD (64-32) dimetil sülfit, 2-metil-bütanol, lilak aldehit, benzaldehit, (*E*)-linalol oksit ve 1-nonanol olarak bulunmuştur. Bu bileşiklerden sadece OAV (koku aktivite değeri)’si 1’den küçük olan benzaldehit’in aroma da etkisi yoktur. Bu balların aromasında ayırt edici ve tanımlayıcı bileşikler nonanol, dekanal ve (*E*)-b-damasenon olarak belirlenmiştir.

Uçkun ve ark (2012), gaz kromatografisi–kütle spektrometresi (GC-MS) yöntemi ile Kayseri iline ait çiçek balının aroma maddeleri bileşimini incelemişlerdir. Diklorometan cözgeni kullanılarak balın aroma maddeleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilmiştir. GC-MS analiz sonuçlarına göre çiçek balında 11 adet asit, 5 adet alkol, 5 adet aldehit, 4 adet keton, 3 adet terpen, 3 adet lakton, 3 adet fenol, 3 adet ester, 3 adet piran ve 1 adet norisoprenoid olmak üzere toplam 41 adet aroma maddesi belirlenmiştir.

Laura ve ark (2013), Yeni Zellanda'da üretilen tek çiçekli ballarda bulunan uçucu bileşiklerin SPME-GC-MS ile belirlenmesi ve kemometrik analiz ile sınıflandırarak orjininin belirlenmesi üzerine çalışmışlardır. Bu araştırma da hızlı bir şekilde balın kaynağının belirlenmesi amaçlanmıştır. 10 farklı orjine sahip toplam 234 bal örneği üzerinde çalışılarak elde edilen 37 uçucu bileşiğin GC-MS'deki pik alanlarından elde edilen sonuçlara göre nektar kaynağını ayırt etmede başarılı olduğu tespit edilmiştir. GC-MS'de elde edilen pik alanları hiyerarşik kümeleme analizi ve PCA ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar WEKA ile değerlendirilmiş ve balların sınıflandırılmasında % 89.8 oranında doğruluk tespit edilmiştir.

Nurul ve ark (2013), Malezya tualang balının uçucu bileşiklerini GC-MS ile tespit etmişlerdir. Aroma ekstraksiyonunda sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemini tercih etmişlerdir. Balda 35 adet uçucu bileşik bulunmuştur. Hidrokarbonlar bu uçucu bileşiklerin % 58.5'ini oluşturur. Diğer kimyasal bileşikler asitler, aldehitler, alkoller, terpenler, furanlardır. Metanol bileşiği en fazla elde edilen ekstrakt bileşiğidir.

Čacic ve ark (2013), yaptıkları çalışmada balların coğrafik orjinini belirlemede elektronik burun uygulamasının etkinliğini denemişlerdir. 49 siyah keçiboynuzu ve 16 kestane balının fizikokimyasal özelliklerini ve orjinini belirlemek için bu balları incelemişlerdir. Elektronik burun ile elde edilen veriler PCA analizi ile değerlendirilmiştir. PCA sonuçlarına göre coğrafi bölgesi yakın olan ballar aynı grupta bulunma eğilimi göstermekte iken aynı botanik orjine sahip fakat coğrafi bölgesi uzak olan balların farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre balların coğrafi orjininin belirlenmesinde elektronik burun yönteminin uygulanabileceği düşünülmektedir.

Karabagias ve ark (2014), uçucu bileşikleri, fizikokimyasal özellikleri kemometrik sistemi kullanarak Yunan çam ballarının coğrafi orjininin belirlenmesi ve balların sınıflandırılması üzerine çalışma yapmışlardır. Bilinen 4 farklı bölgeden 31 çam balı örneği alınarak HS-SPME ve GC-MS ile analiz edilmiştir. 55 adet uçucu bileşik tespit edilmiştir. İncelenen fizikokimyasal özellikler olarak pH, serbest asitlik, laktonik ve toplam asitlik, elektriksel iletkenlik, nem, kül, laktonik/serbest asitlik oranı ve renk analizleridir. Seçilmiş 8 adet uçucu bileşik ve 11 fizikokimyasal özelliklere göre coğrafik orjin sınıflandırmasında uçucu bileşiklerin etkisi % 84.6 ile doğru gerçekleşmiştir. Fizikokimyasal özelliklere göre ise bu tahmin % 79.5 iken hem uçucu bileşik hem de fizikokimyasal özelliklerin beraber kullanılmasında ise başarı oranı % 74.4 ile gerçekleşmiştir.

Karabagias ve ark (2014), Yunanistanın farklı coğrafi bölgelerinde üretilen kekik ballarının uçucu bileşikleri ve fizikokimyasal özelliklerini değerlendirmişler ve coğrafi orjinin belirlenmesi üzerine çalışmışlardır. Balların tanımlanması ve sınıflandırılmasını MANOVAve LDA analiz yöntemlerini kullanarak yapmışlardır. 5 farklı bölgeden 42 adet kekik balını HS-SPME ve GC-MS ile analiz etmişlerdir. Çalışmada 47 adet uçucu bileşik tanımlanmıştır. Fizikokimyasal özellikler olarak pH, serbest, laktonik ve toplam asitlik, elektriksel iletkenlik, nem, kül, laktonik/serbest asitlik oranı ve renk belirlenmiştir. 9 adet uçucu bileşik kullanılarak % 64.3 oranında kekik balının coğrafi bölgesi doğru tahmin edilmiştir. Coğrafi bölgenin; fizikokimyasal özellikler kullanılarak % 92.7 her iki parametre kullanıldığında ise % 92.9 oranında doğru tahmin edildiğini bildirmişlerdir. Kekik ballarında aroma maddeleri olarak 9 adet ester, 2 adet alkol, 7 adet asit, 12 adet aldehit, 7 adet keton, 7 adet hidrokarbon bileşiği tespit etmişlerdir.

Sirli ve ark (2014), 4 farklı orjine sahip 13 bal üzerinde çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada GC-MS ve GC-O kullanılarak koku aktif bileşikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bal çeşitleri olarak çalı, frambuaz, kolza, barut ağacı balları incelenmiştir. Gruplar olarak 1-2 frambuaz balı, 3-5 kolza, 6-8 yüksek polen içeren kolza, 9-10 çalı, 11 yüksek polen içerikli çalı, 12-13 yüksek polen içerikli barut ağacı balllarıdır. 12 ve 13 nolu balların polen içerikleri hakkında literatürde bir bilgiye ulaşılamamıştır. Barut ağacı balı diğer ballardan daha koyu renkli ve sıvı

yoğunlukludur. Bitki polenleri polen analizine göre seçilmiş ve bitkilerin çiçeklenme zamanına göre toplanmıştır. 46 koku aktif bileşiği tespit edilmiştir. Elde edilen veriler EHC (toplama hiyerarşik kümeleme) ve CA (uyum analizi) analizleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Çalı balının lezzet profilinin diğerlerinden oldukça farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Sadece Çalı balında izoforon ve 2-metilbutirik asit'in olduğu görülmüştür. Çalı balı tatlı ve şekerimsi tanımlanırken, frambuaz balı çiğimsi, barut ağacı balı ise balımsı ve çiçeksi olarak tanımlanmıştır. Kolza balında dimetil disülfit tanımlayıcı bileşik iken bu çalışmada bulunamamıştır (Radovic, 2001). Onun yerine dimetil trisülfit kolza poleni içeren örneklerde ve barut ağacı balı hariç diğer ballarda bulunmuştur. Aynı ballarda yapılan çalışmada çiçekten toplanan polen içeriği yüksek olan bal ile diğer bal da bir markör bulunamamıştır. Ballarda uçucu bileşik bakımından polenden kaynaklanan spesifik bir farklılık tespit edilememiştir.

Canatar ve ark (2014), çam balının aroma bileşenlerini ve sahip olduğu duyusal özellikleri araştırmışlardır. Aroma ekstraksiyonu SAFE metodu ile yapılmış, elde edilen ekstrakt GC-FID ve GC-MS ile analiz edilmiştir. SAFE metodu ile elde edilen ekstraktın kokusunun çam balının kokusuna uygun olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada 37 bileşik tanımlanmıştır. 13 adet yüksek alkol, 9 aldehit ve keton, 1 norisoprenoid, 2 lakton, 6 asit, 4 terpen, 2 uçucu fenol bileşiği belirlenmiştir. Toplam aroma bileşikleri 1625.3 µg/kg'dır. Yüksek alkoller ve karboniller en büyük gruplardır ve toplam uçucuların % 60'ından fazladır. Aldehit ve nonanal baskın aroma bileşikleridir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Hammadde

Araştırmada kullanılan 1 kg kekik balı 2015 yılı ürünü olup Alaçatı bölgesinden temin edilmiş ve analizler yapılıncaya kadar + 10 °C'de muhafaza edilmiştir. Balın sağlandığı bölge koşulları aşağıda verilmiştir.

İklim; Alaçatı bölgesinde sıcak ve ılıman iklim görülmektedir. Kış aylarında yaz aylarından çok daha fazla yağış düşmektedir. Alaçatı bölgesinin yıllık ortalama sıcaklığı 17.2 °C ve yıllık ortalama yağış miktarı 605 mm'dir.

Toprak Yapısı; Üç tarafı denizle çevrili Urla Yarımadasının batıya uzanan kısmı, Çeşme yarımadası olarak anılır. Çeşme'de dağların denize dik inmesi, görkemli doğal güzellikler yaratmıştır. Arazi genellikle taşlık ve kayalık tepelerle kaplı olup, tepelerin arasında küçük ovacıklar yer alır. Arazi çoğunlukla eğimlidir. Toprak yapısı çakıllı, kumlu, kireçlidir. Bazı bölgelerde tınlı ve kalkerli satıhlar vardır.

Rakım; Bölgede rakım 0 ile 150 m arasında değişim göstermektedir.

Bitki Örtüsü; Urla-Çeşme-Karaburun Yarımadasında orman, maki ve frigana formasyonu olmak üzere üç farklı vejetasyon formasyonu dağılış göstermektedir. 70 familyadan (*Fabaceae* 42 tür, *Poaceae* 35 tür, *Astereceae* 30 tür gibi) 255 cinse ait 384 bitki türü bulunmaktadır (Nurlu ve ark, 2008). Orman vejetasyonunun baskın bitki topluluğunu *Pinus brutia Ten.* (*Pinaceae* kızılçam) oluşturmaktadır. İzmir ilinde 1532 tür bitki içinde 7 tür kekik yetişmektedir (Anon, 2106b). Bölge, ülkemizde *satureja thymbra L.* türü kekiğin en zengin bulunduğu bölgelerden biridir.

3.1.2. Analizlerde Kullanılan Araç ve Gereçler

Aroma bileşikleri analizinde Agilent 6890N marka gaz kromatografisi ve buna bağlı olarak Agilent 5975B VL MSD marka kütle spektrometresi kullanılmıştır.

GC-Olfaktometri analizleri Agilent 6890N marka gaz kromotografisine bağlı Gerstel ODP-2 marka olfaktometride gerçekleştirilmiştir.

Nem analizi için Rudoplh J 275 refraktometresi, pH ölçümlerinde HI 9024 marka pH metre, elektriksel iletkenlik ölçümünde Cond 315 i marka iletkenlik cihazı, spektrofotometrik ölçümlerde UV-Vis Specord 50 Spektrometre cihazı, şeker profilinin belirlenmesinde Agilent 1100 Infinity HPLC, bitki şekerlerinin karbon analizinde Picarro G2121-i Isotopik Karbon Analiz cihazı, polen analizinde Olympus marka CKX31 ışık mikroskobu kullanılmıştır.

3.2. Metod

Kekik balı örneğinde polen, pH, nem, serbest asitlik, früktoz, glukoz, sakkaroz, prolin, diaztaz sayısı, elektriksel iletkenlik, HMF, C4 şeker analizleri yapılmıştır. Analizlerde uygulanan yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

3.2.1. Balda Yapılan Fizikokimyasal Analizler

3.2.1.1. pH Tayini

10 gr bal numunesi 75 ml saf su ile birlikte erlen içine koyulmuş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla çözündürülmüştür. 20 °C de kalibre edilmiş pH metre bal çözeltisi içerisine daldırılarak pH metrede okunan değer kaydedilmiştir. Balda pH tayini TS 13360'a göre yapılmıştır (Anon, 2008a).

3.2.1.2. Nem tayini

Balda nem içeriği tayini için refraktometre kullanılmıştır. Balda nem içeriği tayini TS 13365'e göre yapılmıştır (Anon, 2008b). Numunenin 20 °C de refraktif indeks değeri okunmuş ve buna karşılık gelen çevrim tablosundan nem içeriği okunmuştur.

3.2.1.3. Serbest Asitlik Tayini

Balda serbest asitlik tayini TS 13360'da belirtilen metoda göre yapılmıştır (Anon, 2008c). 10 gr bal örneği 75 ml saf su ile karıştırılmış ve pH'sı 8.3 oluncaya kadar 0,1 N NaOH ile titre edilmiştir. Kullanılan NaOH miktarı ile aşağıdaki formül yardımıyla serbest asitlik miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Serbest asitlik, mmol/kg} = \frac{100\text{xA}}{\text{Örnek balın ağırlığı}}$$

A: Kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi, (ml)

3.2.1.4. Elektriksel İletkenlik Tayini

Balda elektriksel iletkenlik tayini TS 13366'a göre yapılmıştır (Anon, 2008d). 20 °C'de kalibre edilmiş iletken ölçer bal çözeltisine daldırılmış, çözelti sıcaklığı kararlı duruma gelinceye kadar bekletilmiş ve dijital ekrandan elektriksel iletkenlik tespit edilmiştir.

3.2.1.5. Diaztaz Sayısı Tayini

Bal örneğinin diaztaz sayısı Spektrometre cihazı kullanılarak Schade Diastase Determination Methoduna göre yapılmıştır (Anon, 2002a) . Bu yöntemde bal numunesindeki enzim ile standart nişasta çözeltisinin hidrolizi sonucu iyot ile belirli bir şiddette renk değişimi vermesi prensibine dayanır. Oluşan mavi renkte azalış, renkli sulu çözeltinin aralıklarla spektrofotometre ile 660 nm'de absorbansının ölçülmesi ve bu absorbansların grafiğe dökülerek oluşan lineer eğrinin altında kalan alandan diaztaz sayısı hesaplanır.

3.2.1.6. Balda Şeker Profilinin Belirlenmesi

Balda şeker profili tayininde uluslararası standartlar dikkate alınarak şeker profilinin kromatografik yöntemle kantitatif olarak belirlenmesi prensibine dayanır (Anon, 1977).

HPLC koşulları:

HPLC: Agilent 1100 Infinity

Kolon: Zorbax normal faz karbonhidrat kolonu 250 mm x uzunluk 4,6 mm x iç çap 5µm

Mobil faz: Asetonitril: Su (750 ml: 250 ml)

Kolon sıcaklığı: 30 ºC

Pompa akış hızı: 1.4 ml/dk

Enjeksiyon hacmi: 10 µl

Fruktoz, glukoz ve sakkaroz çözeltileri cihaza tanıtıldı ve kalibrasyon eğrisi elde edildi. Baldaki şekerlerin tanısı ve miktarı; standart çözeltilerdeki şekerlerin çıkış zamanları ve pik alanlarının bal çözeltisindeki değerlerin karşılaştırılması ile yapılmış ve miktarları tespit edilmiştir.

3.2.1.7. Prolin Miktarı Tayini

Baldaki prolin miktarı spektrofotometrik teknikle kantitaif olarak belirlendi (Anon, 1979). Yönteme uygun hazırlanan bal çözeltisinin ve standart prolin çözeltisinin spektrofotometredeki absorbans değerleri tespit edildi. 520 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerinden yola çıkılarak baldaki prolin miktarı tespit edilmiştir.

Prolin (mg/kg) = Es/Ea x E1/E2 x 80

Es= Bal çözeltisinin absorbansı

Ea= Prolin standart çözeltisinin absorbansı

E1= Standart çözeltideki mg olarak prolin miktarı

E2= g olarak bal çözeltisi

80= Seyreltme faktörü

3.2.1.8. HMF Analizi

Balda HMF analizi IHC-Winkler metodu ile yapılmıştır (Anon, 2002b). Bu metodda balda bulunan HMF miktarı absorbsiyon ile belirlenir. Spektrofotometre cihazı ile 550 nm dalga boyunda havaya karşı absorbsiyon ölçümü yapıldı daha sonra kör numune için aynı dalga boyunda ve son olarakta bal numunesi için absorbsiyon ölçümü yapıldı ve gözlenenen maksimum absorbsiyon değerine göre HMF miktarı hesaplandı.

$$\text{HMF} = \frac{192 \times \text{A} \times 10}{\text{Tartılan Bal Kütlesi (g)}}$$

A : Absorbans

192 : Seyreltme ve tükenme katsayı faktörü

3.2.1.9. C_4 Şeker Analizi

Analiz saf baldan izole edilen proteindeki kararlı karbon izotop değerinin baldaki kararlı karbon izotop değerine karşı kıyaslanması ve bu izotop oranı farklılıklarının ölçümü prensibine dayanır (Anon, 1998). Bu metodda saf baldaki ve baldan izole edilen proteindeki karbonun yanması sonucu açığa çıkan izotopik CO_2 gazı N_2 taşıyıcı gazı ile sisteme taşınır ve CO_2 analizöründe izotopik ölçüm yapılır. Bal ve protein arasındaki δ13 değeri (-1) veya daha negeatif ise bu durum bala şeker kamışı, mısır gibi C_4 bitkilerinden elde edilen şeker şuruplarının katıldığını gösterir. Ölçülen $\delta^{13}C$(^{13}C / ^{12}C) değerine göre numundeki C_4 şeker miktarı hesaplanmıştır.

$$C_4 \text{ şeker } (\%) = \frac{\delta 13\text{Cprotein} - \delta 13\text{Cbal}}{\delta 13\text{Cprotein} - (-9{,}7)} \text{x} 100$$

$\delta^{13}C_P$: Protein için $\delta^{13}C$ değeri

$\delta^{13}C_B$: Ham bal için $\delta^{13}C$ değeri

-9,7 : Mısır şurubu için ortalama $\delta^{13}C$ değeri

3.2.1.10. Polen Analizi

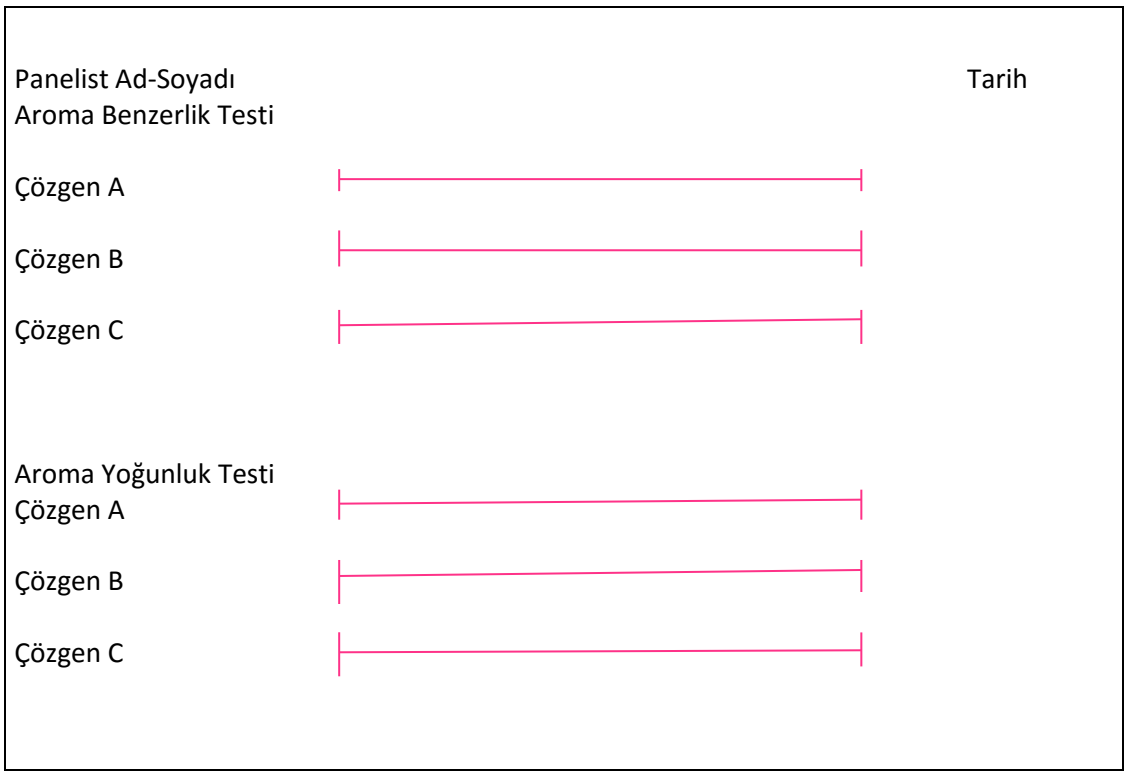
Polen analizi 10 gr baldaki polenlerin mikroskobik olarak incelenmesi, tanımlanması (referans bitki polenleri ile kıyaslanması), sayılması ve her farklı polenin toplam polen sayısına oranlanması prensibine dayanır (Anklam, 1998; Louveaux ve ark, 1978). Işık mikroskobunda polenlerin sayımı ve teşhisi gerçekleştirilmiş olup 200 büyütmeli objektif kullanılmıştır. Polen sayımı için mikroskopta 22 x 22 mm'lik lamel kullanılmıştır. Taksonlara ait polen sayılarını bulmak için lameldeki görüntü fotoğraflanarak bilgisayar ekranına aktarılmıştır. Ekranda 16 eşit parçaya bölünen lameldeki tüm polenler sayılmış ve bulunan sayı 16 ile çarpılarak tüm polen sayısı bulunmuştur. Polenlerin tüm polen sayısına oranlarından balda bulunan polenlerin yüzdesi bulunmuştur.

3.2.2. Aroma Maddelerinin Analizi

3.2.2.1. Temsili Test Yöntemi ile Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Kekik balındaki aroma maddelerinin ekstraksiyonunda kullanılacak en uygun çözgeni saptamak amacıyla 3 farklı çözgen diklorometan (40 ml) , diklorometan-pentan (1:1), diklorometan-pentan (2:1) ile ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiş ve kromatografik analiz ile duyusal analiz sonuçlarına göre aroma yoğunluğu ve benzerliği açısından en yüksek değeri alan çözgen belirlenmiştir. Kekik balı ekstraktlarının duyusal analizleri 7 kişilik panelist grubu tarafından yapılmıştır. Kekik balı örnekleri özel olarak kodlandıktan sonra panelistlere sunulmuştur. 3 farklı çözgenle gerçekleştirilen ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraktlar da özel koklama çubuklarına (SARL H.Granger-Veyron) absorbe edildikten sonra 1 dakika bekletilerek çözgenlerin uçması sağlanmış ve bu koklama çubukları da kekik balı örnekleri gibi panelistlere sunulmuş; kekik balı örnekleri ile ekstraktların kıyaslanması istenmiştir. Temsili testte Şekil 3.1.'de örneği verilen form kullanılmıştır. Temsili testte çözgenlerin aroma benzerlik ve aroma yoğunluk özellikleri panelistler tarafından 10 cm'lik bir skala üzerinden değerlendirilmiş ve

elde edilen sonuçlar Çizelde 3.2'de verilmiştir. Diklorometan-pentan çözgeni (1:1) aroma yoğunluk puanı olarak 7.15 ve aroma benzerlik puanı olarak 7.28 almıştır. Bu sonuçlar dikkate alınarak aroma maddelerinin ekstraksiyonunda diklorometan-pentan (1:1) çözgeninin kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.1. Temsili Test Formu

Çizelge 3.1. Ekstraksiyonda kullanılan çözgenlerin temsili test sonuçları

Temsili Test	**Diklorometan**	**Diklorometan-pentan 1:1**	**Diklorometan-pentan 2:1**	**F**
Aroma Benzerlik	7.45	7.28	6.3	öd
Aroma Yoğunluk	7.06	7.15	5.92	öd

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda temsili test ile belirlenmiş diklorometan-pentan çözgeni kullanılmıştır. Çalışma 3 tekerrürlü yapılmıştır. 40 gr bal örneği 22 ml su ile seyreltilmiştir. 40 ml diklorometan-pentan 1:1 çözgeni ile iç standart olarak 62.3 µg

4-nonanol örneklere koyulmuş ve 500 ml'lik erlene alınmıştır. Karışım azot gazı altında 4 ºC'de 30 dakika karıştırılmıştır (Blanch ve ark, 1991: Priser ve ark, 1997). Aroma maddelerini içeren çözgen ayırma hunisinden ayrılmış ve 15 dk 9000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Aroma maddelerini içeren çözgen fazı alınarak Vigreux konsantratör ile 45 ºC'de 1 ml kalıncaya kadar konsantre edilmiştir. Konsantre olarak elde edilmiş ekstrakt GC-MS cihazına enjekte edilmiş ve aroma maddeleri belirlenmiştir.

3.2.2.2. Katı-Faz Ekstraksiyon

Katı faz ekstraksiyon yönteminde Lichrolut EN 200 mg kartuşu kullanılmıştır. 25 gr bal 50 ml su ultra saf su ile çözündürülmüştür. 46.1 µg 4 nonanol iç standart olarak kullanılmıştır. 4 ml diklorometan ve 4 ml metanol ile kartuşlar şartlandırılmıştır. 4 ml % 12 lik etil alkol ile reçine hem temizlenmiş hem de aromayı absorbe etmesi için hazırlanmıştır. Daha sonra bal örneği tüpün içerisine boşaltılmış ve pompa 5 atm basınçta çalıştırılmıştır. Kartuş süzüldükten sonra 2 ml saf su koyularak kartuştan atıklar temizlenmiş ve reçine kurutulduktan sonra kartuşa tutunan aroma maddelerini ayrıştırmak için içerisinde **% 1 metanol diklorometan bulunan 1.6 ml çözgen geçirilmişt**ir. Elde edilen ekstrakt GC-MS'e enjekte edilerek aroma maddeleri tespit edilmiştir.

3.2.3. GC-MS ve GC-O Koşulları

Araştırmada Agilent 6890N marka alev iyonlaşma dedektörlü gaz kromotografisi kullanılmıştır. Aroma maddelerinin ayrımı DB-Wax kapiler kolon (30m x 0.25mm x 0.25mm) kullanılarak yapılmıştır. Enjektör sıcaklığı 220 ºC, dedektör sıcaklığı 250 ºC kolon sıcaklığı 60 ºC'de 3 dakika beklemeden sonra dakikada 2 ºC artarak 220 ºC'ye ve daha sonra dakikada 3 ºC artarak 245 ºC'ye çıkacak ve bu sıcaklıkta 20 dakika sabit kalacak şekilde programlanmıştır. Cihaza enjekte edilen miktar 3 µl'dir. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Helyumun akış hızı 3.3 ml/dk'dır. Dedektör ve enjektör sıcaklıkları 250 ºC'dir.

Aroma maddelerinin tanısında yukarıda belirtilen gaz kromotografisine bağlı Agilent 5975 VL MSD marka kütle spektrometresi kullanılmıştır. Sıcaklık programı ve enjektör tipi gaz kromotografisi ile aynı şartlardadır. Kütle spektrometresinin iyonlaşma değeri 70 eV, iyon kaynağı sıcaklığı 250 ºC, kuadrupol sıcaklığı 120 ºC tutularak, 1 sn aralıklarla 29-350 m/e arasında tarama yapılmıştır. Piklerin tanısı kütle spektrum ile bilgisayar hafızasındaki kütle spektrumlarının karşılaştırılmasıyla yapılmıştır. Piklerin tanısından sonra aroma maddelerinin konsantrasyonları iç standart yöntemiyle hesaplanmıştır (Schneider ve ark, 1998: 2001).

3.2.4. Aroma Maddelerinin Miktarlarının Hesaplanması

Aroma maddelerinin miktarları iç standart yöntemiyle aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

Ci: (Ai/Ast) x Cst x RF x HF

Ci: Bileşiğinin konsantrasyonu

Ai: Bileşiğinin pik alanı

Ast: İç standart pik alanı

Cst: İç standart konsantrasyonu

RF: Cevap Faktörü (Cevap faktörü 1 olarak alınmıştır)

HF: Hesaplama Faktörü

Aroma maddelerinin tanımlanmasında GC-MS'in hafızasında bulunan Wiley 7.0 ve NIST aroma maddeleri kütüphanesi, standart maddeler ve Kovast indeksleri kullanılmıştır.

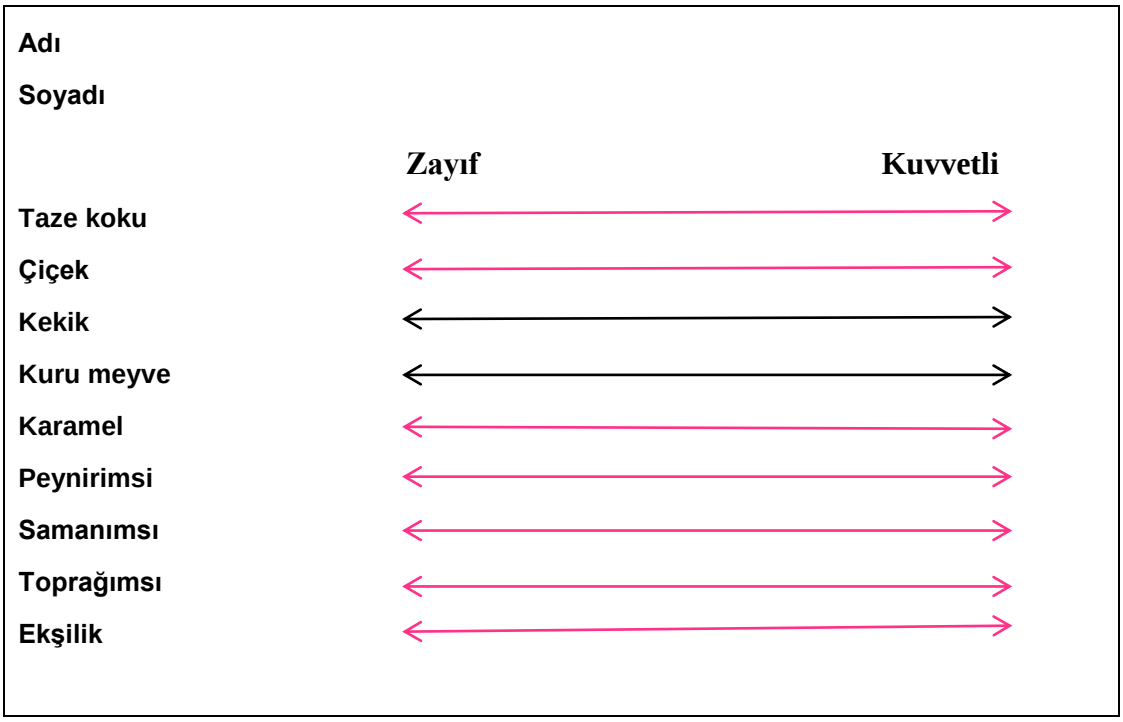
3.2.5. Aroma Aktif Bileşiklerin Tespiti

Aroma aktif bileşiklerin tespiti Agilent 6890N marka gaz kromatografisine bağlı "Gerstel ODP-2" marka olfaktometride gerçekleştirilmiştir. Bal örneklerinin GC-O profilinin oluşturulmasında Le Guen ve ark (2000); Ferreira ve ark (2003); Campo ve ark (2005), tarafından bildirilen koklama sonrası yoğunluk belirleme tekniği kullanılmıştır.

Koklama işlemi eğitimli 4 panelist tarafından gerçekleştirilmiştir. Koklama zamanı yaklaşık olarak her bir oturumda her bir panelist için 20 dakika tutulmuştur. Panelistler, yedi puanlık bir kategori skalası (yarım değerler dahil; 0 = algılanamadı; 1=zayıf, zor tanımlanabilir koku; 2 = temiz, fakat yoğun olmayan koku ve 3 = yoğun koku) kullanarak her bir kokunun genel yoğunluğunu değerlendirmiştir. Bu tekniğin kantitatif yeterliliği Ferreira ve ark (2003) tarafından doğrulanmıştır. Koklama sonrası verilen puanlar (algılama yoğunluğu ve sıklığı) kullanılarak % "Modifiye Frekans" değerleri hesaplanarak aroma aktif bileşikler (aroma profil) belirlenmiştir. Modifiye frekans değeri MF(%) = √(F(%) x I(%)) formülünde F(%) aromatik bir özelliğin algılama frekansının yüzdesini ve I(%) ise maksimum yoğunluğun yüzdesi olarak belirtilen ortalama yoğunluğu ifade eder (Dravnieks; 1985). Daha sonra bu bileşikler kokuları, alıkonma indeksleri ve standartların MS spektrumları karşılaştırılarak tanımlanmıştır

3.2.6. Duyusal Analiz

Balın duyusal analizinde tanımlayıcı testlerden aroma profil analizi uygulanmıştır (Altuğ ve Elmacı, 2005). Analizler bir örneği Şekil 3.2'de verilen duyusal analiz formu kullanılarak 9 kişiden oluşan panelist grubu tarafından gerçekleştirilmiş ve sonuçlar grafik olarak verilmiştir.



Şekil 3.2. Aroma Profil Analizi Formu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kekik Balının Fizikokimyasal Özellikleri

Alaçatı balının fizikokimyasal özellikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kekik balının fizikokimyasal özellikleri

Analizler	**Kekik Balı**
pH	3.89 ±0.6
Nem oranı %	18.1 ±0.2
Serbest asitlik (meq/kg)	24.6 ±0.2
Elektriksel İletkenlik (mS/cm)	0.203 ±0.3
Diaztaz	13.0 ±0.2
Proli (mg/kg)	563.0 ±0.5
HMF (mg/kg)	9 ±0.3
Fruktoz +Glukoz (g/100g)	67 ±0.2
Fruktoz/Glukoz (g/100g)	1.3 ±0.2
Fruktoz (g/100g)	38 ±0.2
Glukoz (g/100g)	29 ±0.2
Sakkaroz (g/100g)	saptanamadı
C4 şekerleri oranı (%)	1.04 ±0.3
δ13C protein - δ13C bal	-0.164
Polen Analizi	Kekik %51 *Satureja thymbra L.* Diken %34 *Carduus nutans L.* Geven %7 *Astragalus angustifolius Lam.* Yonca %5 *Medicago sativa L.*

Alaçatı bölgesi kekik balının nem içeriği % 18.1 olarak saptanmıştır. Yüksek nem içeriği balın fermantasyonuna sebep olacağından balın tadında ve aromasında bozulma yapabilir (Costa ve ark, 1999; Lazaridou ve ark, 2004). Türkiyeninin çeşitli bölgelerinde üretilmiş çiçek ballarının nem içeriği %10.5 ile % 20 arasında değişmektedir (Sunay ve Boyacıoğlu, 2008; Doğan, 2013; Kaplan, 2014). Terrab (2004), 25 kekik balında yaptığı çalışmada ortalama nem içeriğini % 16.3 olarak bulmuştur. Yunanistanın 5 farklı bölgesinde üretilmiş kekik ballarının ortalama nem değerlerini % 10.3 ile % 20.9 arasında bulmuştur (Karabagias, 2014). Salgı ve çiçek ballarında nem oranı Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre en fazla % 20 olması

istenmektedir (Anon, 2012). Görüldüğü gibi kekik balında saptanan nem değeri kodekse ve literatüre uygun bulunmuştur.

Alaçatı bölgesinde üretilmiş kekik balının pH'sı 3.89 olarak bulunmuştur. Türkiyede üretilen çam ve çiçek ballarının pH değerleri 4.79 ile 5.56 arasında değiştiği bildirilmiştir (Durmuş, 2013; Kaplan, 2014; Yılmaz ve ark, 2000). Terrab (2004), kekik balı pH değerlerini 3.56 ile 4.79 arasında değiştiğini bildirmiştir. Dünyanın farklı bölgelerinde üretilen ballarında pH değerleri 2.25 ile 5.46 arasında değiştiği bildirilmiştir (Azeredo ve ark, 2002; Anupama ve ark, 2002; Terrab ve ark, 2004). Aazza ve ark (2014), 3' ü kekik balı olmak üzere 17 farklı Cezayir balını incelemişler ve kekik ballarının pH değerlerini 4.04 ile 4.51 arasında bulmuşlardır. Karabagias ve ark (2014), Yunanistanın 5 farklı bölgesinde üretilmiş olan kekik balının pH'sını 3.56 ile 4.55 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Çalışılan kekik balında bulunan pH değeri bu aralıklar arasındadır.

Alaçatı bölgesinde üretilmiş kekik balının elektriksel iletkenlik değeri 0.203 mS/cm olarak saptanmıştır. Ballarda elektriksel iletkenlik balın botanik orjininin belirlenmesinde önemli bir kriterdir. Elektriksel iletkenlik salgı balları için önemli bir karakteristiktir ve çoğunlukla salgı ve çiçek ballarının birbirinden ayırt edilmesi için kullanılır (Marghitaş ve ark, 2008). Türkiyedeki çiçek balları üzerinde yapılan çalışmada ortalama iletkenlik değerleri 0.39 mS/cm ile 0.423 mS/cm arasında değiştiği bildirilmiştir (Kartal, 2012; Doğan, 2013). Dimou ve ark (2009), yaptıkları çalışmada Yunan kekik ballarının ortalama elektriksel iletkenlik değerini 0.42 mS/ cm olarak bulmuşlardır. Türk Gıda Kodeksi Bal tebliğinde bir balın elektriksel iletkenlik değerinin 0.8 mS/cm'den fazla olamayacağı bildirilmiştir (Anon, 2012). Kekik balının elektriksel iletkenlik değeri bal tebliğine uygundur.

Alaçatı bölgesinde üretilmiş kekik balının serbest asitlik değeri değeri 24.6 meq/kg olarak saptanmıştır. Serbest asitlik lezzete katkıda bulunur, mikroorganizmalara karşı dayanıklılık sağlar, balın antibakteriyel ve antioksidan özelliğini arttırır ve ayrıca balın kaynağı hakkında bilgi verir (Caviva ve ark, 2007). Karabagias ve ark (2014), Yunan kekik ballarının serbest asitlik değerlerini 15.44 meq/kg ile 47.60 meq/kg arasında, toplam asitlik 19.34 meq/kg ile 52.60 meq/kg arasında bildirmişlerdir. Durmuş (2013); Ünal ve ark (2006); Aydın ve ark (2008),

Türkiyedeki çiçek ballarının serbest asitlik değerinin 23.66 meq/kg ile 38.81 meq/kg arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Çam ballarının ortalama serbest asitlik değerinin 27.16 meq/kg olduğunu saptamıştır (Haroun, 2006). Soria ve ark (2004); Sanz ve ark (2005); Mendes ve ark (1998); Manzanares ve ark (2008), dünyanın farklı bölgelerinde üretilen balların serbest asitlik değerini 13.1 ile 51.2 meq/kg arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Türk Gıda Kodeksi Bal tebliğinde serbest asitlik değerinin en fazla 50 meq/kg olacağı belirtilmiştir (Anon, 2012). Çalışmada bulunan kekik balının serbest asitlik değerinin mevzuata ve literatüre uygun olduğu görülmüştür.

Alaçatı yöresinde üretilmiş kekik balının fruktoz miktarı 38 g/100g, glukoz miktarı 29 g/100g olarak bulunmuştur. Ballardaki fruktoz/glukoz oranıda hem balın orjini hakkında hem de kristalleşme eğilimi gösterme bakımından önemli bir kalite kriteridir (Abu-Tarboush ve ark, 1993; Rodrigez ve ark, 2004). Türkiyede üretilen çeşitli ballarının fruktoz miktarlarının 31.87 g/100g ile 42.55 g/100 g arasında, glukoz miktarlarının ise 23.68 g/100g ile 36.86 g/100g arasında değiştiğini bildirmişlerdir (Durmuş, 2013; Sunay, 2006; Kaplan, 2014). Dünyada üretilmiş çeşitli ballarının fruktoz miktarlarının 33.65 g/100g ile 45.46 g/100g arasında, glukoz miktarlarının ise % 24.63 g/100g ile % 35.06 g/100g arasında değiştiğini bildirmişlerdir (Ouchemoukh ve ark, 2010; Rizelio ve ark, 2012). Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde fruktoz+glukoz miktarını en az 60 g/100g, fruktoz/glukoz oranının ise kekik balı için belirlenmiş özel değer olan 1-1.65 arasında olması gerektiği bildirilmiştir (Anon, 2012). Kekik balında fruktoz+glukoz miktarı 67 g/100g, fruktoz/glukoz oranı ise 1.3 olarak tespit edilmiş ve gıda kodeksine uygun bal olduğu belirlenmiştir.

Alaçatı bölgesinde üretilmiş kekik balının diaztaz değeri 13 bulunmuştur. Diaztaz aktivitesi sıcaklığa maruz kalmış ve uzun süre beklemiş balların göstergesi olarak kullanılmaktadır (Estevinho ve ark, 2010). Türkiyede çeşitli ballarda yapılan çalışmada diaztaz sayısı 0 ile 30.2 arasında bulunmuştur (Şahinler ve ark, 2001; Aydın ve ark, 2008; Kahraman ve ark, 2010; Yılmaz, 2000). Dünyanın farklı ülkelerinde yapılan çalışmalarda ise diaztaz değerinin 5 ile 15 arasında değiştiğini bildirmişlerdir (Dag, 2005; Przybylowski ve ark, 2001). Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde ballardaki diaztaz sayısının en az 8 olması gerektiği bildirilmiştir (Anon,

2012). Çalışmada kekik balının diaztaz sayısının 13 bulunması mevzuata uygun bal olduğunu göstermiştir.

Alaçatı bölgesinde üretilmiş kekik balının prolin değeri 563 mg/kg bulunmuştur. Prolin, nektarın bala dönüşmesi sırasında arı tarafından bala katılan tek aminoasittir (Bogdanov, 2002). Türk çam ballarının prolin miktarını 569.41 mg/kg ile 653.83 mg/kg aralığında bulunmuştur (Çınar, 2010; Kaplan, 2014). Türkiyedeki çiçek balların prolin miktarı 300 mg/kg ile 860 mg/kg arasında bulunmuştur (Yılmaz, 2000; Kaplan, 2014). Heredia ve ark (2003), Fas ballarında yaptıkları bir araştırmada prolin değerlerini 315.9 mg/kg ile 770 mg/kg arasında bulmuşlardır. Oddo ve ark (2004), Avrupa'daki salgı ballarında prolin değerini ortalama 468 mg/kg olarak saptamışlardır. Türk Gıda Kodeksi bal tebliğine göre balların prolin miktarının en az 300 mg/kg olması gerektiği bildirilmiştir (Anon, 2012). Kekik balının prolin miktarının 563 mg/kg olmasından dolayı mevzuata ve literatüre uygun olduğu görülmüştür.

Alaçatı bölgesinde üretilmiş kekik balının HMF değeri 9 mg/kg bulunmuştur. Baldaki HMF oluşumu; balın kimyasal özelliklerine (şeker, pH, toplam asitlik, mineral madde) bal işleme prosesine, depolama şartlarındaki sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişmektedir (Krell, 1996). Türk çiçek ballarının HMF değerleri 1.3 mg/kg ile 106.2 mg/kg arasında değiştiğini saptamıştır (Bayrambaş, 2012). Şahinler (2011), tarafından yapılan çalışmada Hatay bölgesi ballarının HMF değerinin 0.58 mg/kg ile 58.9 mg/kg arasında değiştiği bildirilmiştir. Balda HMF değerinin düşük olması istenen bir özelliktir. Görüldüğü gibi kekik balında saptanan HMF değeri literatüre göre düşük düzeydedir.

4.2. Kekik Balının Polen Bileşimi

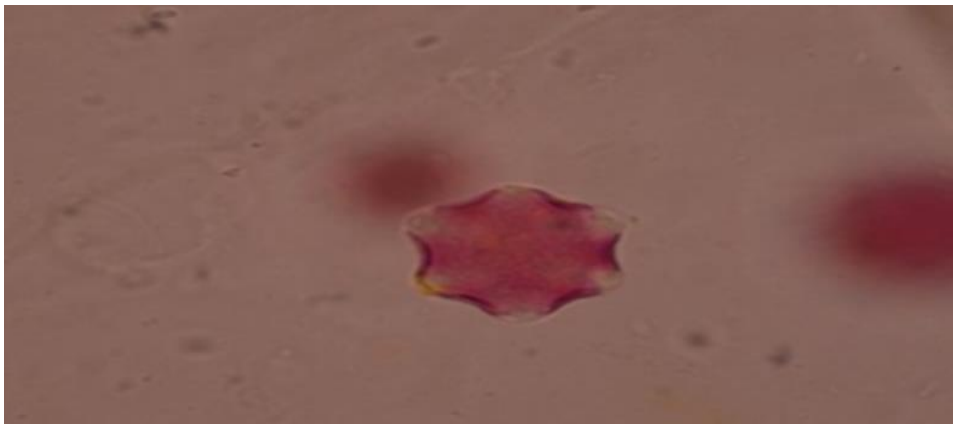
Polen, arılar tarafından çiçeklerden toplanır. Polen; protein, vitamin ve bazı eser elementler içerir (Hooper, 2005). Baldaki polenlerin tanımlanması ve sayımı palinoloji ile ilgili çeşitli yayınlardan ve polen atlaslarından yararlanılarak yapılmıştır (Hyde ve Adams, 1958; Kapp, 1969; Aytuğ, 1967; Barth, 1990; Sorkun, 2012).

Balda polen analizi, balın bitki orjininin analizinde ve bazı durumlarda da coğrafi orjininin tespitinde kullanılır (Verzera ve ark, 1998).

Kekik balında polen tanımlaması ve sayımı yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1. Şekil 4.2. Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'de verilmiştir.

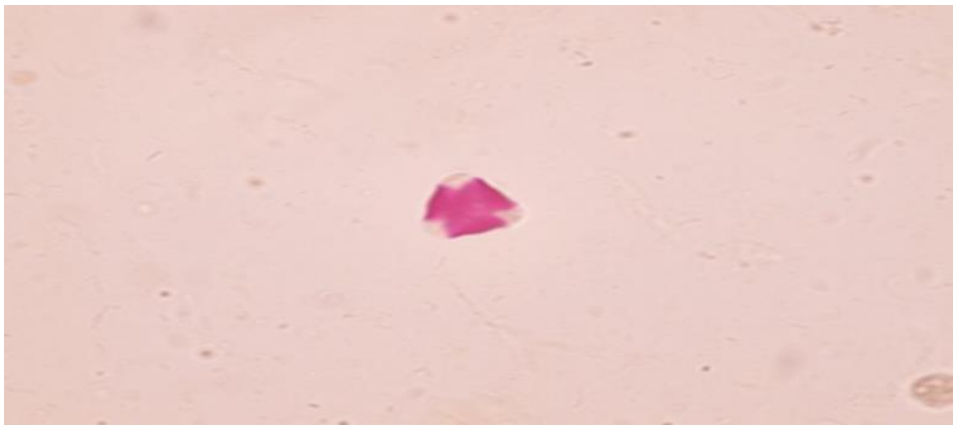
Kekik poleni (%51 *Satureja thymbra L.*) halk dilinde kaya kekiği, kara kekik, sivri kekik, taş kekiği olarak adlandırılır (Anon, 2016b).

Kekik poleni (%51 *Satureja thymbra L.*)
Aile : *Lamiaceae*
Cins : *Satureja L.*
Takson : *Satureja thymbra L.*



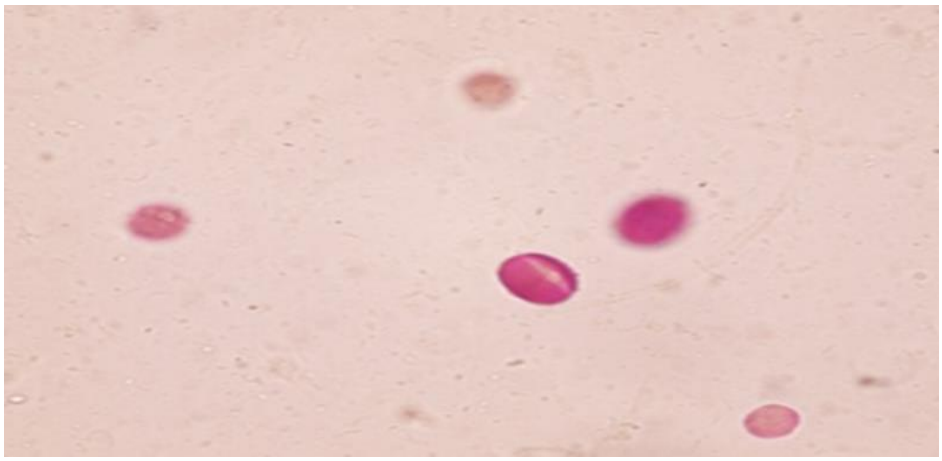
Şekil 4.1. Kekik (*Satureja thymbra L.*) poleni

Devedikeni Poleni (%34 *Carduus nutans L*.)
Aile : *Asteraceae*
Cins : *Carduus L.*
Takson : *Carduus nutans L.*



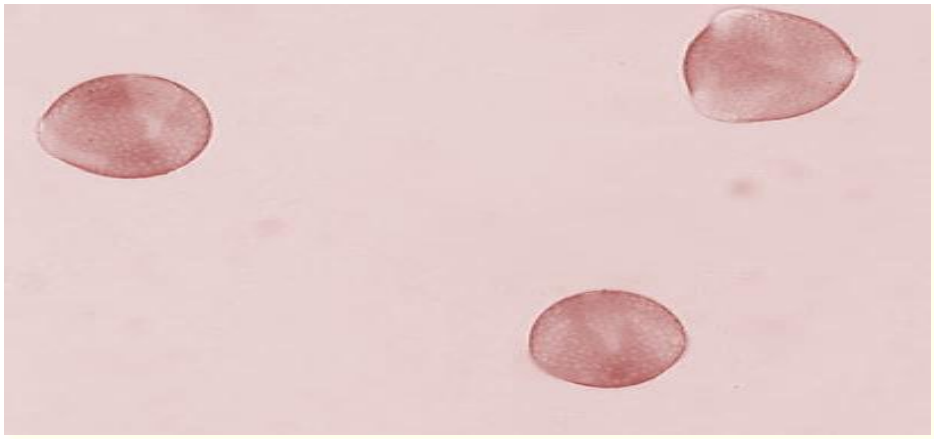
Şekil 4.2. Devedikeni (*Carduus nutans L.*) poleni

Geven Poleni (%7 *Astragalus angustifolius Lam.)*
Aile *: Fabaceae*
Cins : *Astragalus L.*
Takson : *Astragalus angustifolius lam.*



Şekil 4.3. Geven (*Astragalus angustifolius lam.)* poleni

Yonca Poleni (%5 Medicago sativa L.)
Aile : Fabaceae
Cins : Medicago L.
Takson : Medicago sativa L.



Şekil 4.4. Yonca (Medicago sativa L.) poleni

Şekillerde görüldüğü gibi kekik balında en yüksek oranda bulunan polen % 51 ile kekik poleni olmuştur. Kekik balında kekik polenini takiben % 34 oranında devedikeni poleni, % 7 oranında geven poleni ve % 5 oranında yonca poleni saptanmıştır. Polen analizi ile araştırmada kullanılan balın kesin olarak kekik balı olduğu doğrulanmıştır. Araştırmaya başlamadan önce Türkiye genelinde 5 kekik balı adayı numune toplanmış ancak yapılan polen analizinde kullandığımız numune dışındaki 4 numunenin düşük kekik poleni oranı nedeniyle elenmiş ve araştırma dışı bırakılmıştır.

4.3. Kekik Balının Aroma Maddeleri Bileşimi

Sıvı-sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyon olmak üzere 2 farklı yöntemle elde edilen aroma ekstraktlarının GC-MS cihazı ile yapılan analizi sonucunda tespit edilen aroma maddeleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Aroma maddelerinin tanımlanmasında kütle spektrometre kütüphanesi, alıkonma indis değerleri ve aroma maddelerinin standart bileşikleri kullanılmıştır.

Sıvı–sıvı ekstraksiyon yöntemiyle 53 adet aroma maddesi, katı faz ekstraksiyon yöntemiyle ise 68 adet aroma maddesi tanımlanmıştır. Aroma maddelerinin toplam miktarı sıvı-sıvı ekstraksiyonda 7762.55 µg/kg**,** katı faz ekstraksiyonda ise 8160.58 µg/kg'dır. Kekik balında sıvı-sıvı ekstraksiyonla tanımlanan bileşiklerin kimyasal gruplarına bakıldığına; 5 adet keton, 5 adet alkol, 5 adet terpen, 20 adet uçucu fenol, 7 adet aldehit, 2 adet lakton, 4 adet uçucu asit, 1 adet ester, 3 adet alkan, 1 adet furan bileşiği saptanmıştır. Katı faz ekstraksiyon sonucunda; 8 adet alkol, 6 adet ester, 14 adet uçucu asit, 9 adet aldehit, 5 adet lakton, 3 adet piran, 11 adet uçucu fenol, 2 adet terpen, 7 adet keton ve 3 adet furan bileşiği saptanmıştır.

Kullanılan ekstraksiyon yöntemi tespit edilen aroma maddesi ve sayısının üzerinde etkili olmuştur. Her iki ekstraksiyon yöntemi kullanılarak bulunan ortak aroma bileşikleri; 3-hidroksi-4-fenil-2-butanon, benzil nitril, metil 2 furoat, furfural, 5-metil-2-furfural, 3-piridinkarboksialdehit, 2-5-furan dikarboksialdehit, 3-4-5 trimetoksialdehit, 2 etil hekzanoik asit, fenil asetik asit, hekzadekanoik asit, timol, gama butiralakton'dur.

Kekik balında saptanan aroma maddeleri kimyasal grup esas alınarak tartışılmıştır.

Çizelge 4.2. Kekik balının aroma maddeleri bileşimi

No	RI	Aroma Maddeleri	SSE µg/kg	KFE µg/kg	T
		Alkoller			
1	832	1-propanol	s	22.83	A,B
2	1022	izo bütil alkol	s	680.72	A
3	1292	3-metil-1-bütanol	19.85	1785.37	A,B
4	1304	1-pentanol	s	7.05	A
5	1803	diaseton alkol	s	6.01	A
6	1856	3-metil 3-bütanol	14.03	s	A,B
7	2290	fenil etil alkol	156.01	47.68	B
8	2309	2-3 metoksifenil alkol	197.18	s	A
9	2400	4-metoksifeniletil alkol	s	99.29	A
10	2613	1-3 difenil 2-propanol	245.47	194.8	A,B
		Toplam	632.54	2843.75	
		Uçucu Fenoller			
11	1400	n -bütil benzen	16.84	s	A,B
12	1437	3-4 dimetil benzen	47.17	s	A
13	1449	1-2-4 trimetil benzen	100.90	s	A,B
14	1475	1-metil-2-propil benzen	28.91	s	A
15	1510	2-4 dimetil 1 etil benzen	95.78	s	A,B
16	1910	1-metil 3-propil benzen	110.09	s	A
17	1680	1-2-3-5-tetrametil benzen	64.48	s	A,B
18	1733	2-etil 1-4-dimetil benzen	43.55	s	A,B
19	1866	1-2-4-5-tetra metil benzen	95.34	s	A,B
20	1882	1-fenil-1-büten	24.65	s	B
21	1910	1-metil 3-propil benzen	110.09	s	A
22	1999	2-etenil-1-4-dimetil benzen	19.25	s	A,B
23	2030	pentamil benzen	18.80	s	A,B
24	2015	fenol	s	76.65	A,B
25	2116	1-fenil-4-metil benzen	16.53	s	A
26	2168	anetol	53.25	15.25	A,B
27	2241	1-2-3-4-tetrametil benzen	30.24	s	A,B
28	2280	1-metil 3-benzen	55.24	s	A,B
29	2285	2-3-5 trimetil fenol	s	1.84	A,B
30	2304	benzil nitril	22.47	23.51	A,B
31	2503	isopentil benzen	s	88.76	A,B
32	2665	1-metil 2-benzen	7.53	s	A,B
33	2768	2-fenil asetamid	s	26.52	
34	2847	2-propil fenol	s	53.83	A,B

Çizelge 4.2.' nin devamı

No	RI	Aroma Maddeleri	SSE µg/kg	KFE µg/kg	T
35	3005	4-fenol	s	67.84	A
36	3098	3-4-5-trimetil fenol	31.56	s	A
37	3215	2-4-5-trimetil fenol	s	13.43	A
38	3237	homovanilik alkol	s	18.88	A,B
39	3913	1-metoksi-4-propil benzen	s	9.50	A,B
		Toplam	992.67	396.01	
		Ketonlar			
40	1060	siklopropil metil keton	13.64	s	A
41	2091	2-hidroksi siklopen-2 en-1 one	s	2.42	A,B
42	2130	benzil etil keton	s	12.74	A,B
43	2323	3-hidroksi-1-metil-2H-indol-2-one	s	8.37	A,B
44	2450	fluoren	18.76	s	A,B
45	2608	3-hidroksi-4-fenil-2-bütanon	1987.78	1173.68	A,B
46	2889	β-ionol	132.69	s	A,B
47	3117	3-hidroksi-5-6-epoksi-beta-ionon	s	64.23	A,B
48	3167	4-hidroksi-3-5-5-trimetil-4-2-siklohekzen-1-one	s	40.27	A,B
49	3310	2-siklohekzan-1-one	103.88	s	A,B
50	3443	2-3-5-6 tetrahidro inden	s	234.01	A
		Toplam	2256.75	1535.72	
		Esterler			
51	1710	etil hidrazinasetat	s	4.54	A,B
52	1826	iso bütil laktat	s	6.53	A,B
53	2008	isopentil-metaksi asetat	s	25.03	A
54	2101	metil piridin 3-karboksilat	s	1.55	A
55	2646	metil 2-furoat	139.98	132.81	A
56	2810	p-anisic asit, metil ester	s	20.23	A
57	3532	4-hidroksi-3-5 dimetoksi benzoik asit metil ester	s	37.62	A,B
		Toplam	139.98	228.31	
		Aldehitler			
58	1499	furfural	80.30	44.80	A,B
59	1562	benzaldehit	70.27	s	A
60	2003	5-metil 2-furfural	4.22	2.39	A
61	2024	fenil asetaldehit	142.48	116.38	A,B
62	2045	3-piridinkarboksialdehit	26.15	18.24	A
63	2349	2-fenil 2-bütenal	s	4.06	A
64	2369	siyano-2-furfural	s	5.67	A,B
65	2457	3-4-dimetoksi benzaldehit	s	5.77	A,B
66	2519	5-hidroksi metil furfural	221.11	s	A,B

Çizelge 4.2.' nin devamı

RI		Aroma Maddeleri	SSE µg/kg	KFE µg/kg	T
67	2649	3,4,5 trimetoksi-benzenaldehit	179.52	101.48	A,B
68	2690	2-5-furandi karboksialdehit	969.81	1592.30	A
69	3003	şiring aldehit	s	51.23	A
		Toplam	1693.86	1942.32	A,B
		Uçucu Asitler			
70	1672	3-metil bütanoik asit	s	38.60	A
71	1863	hekzanoik asit	s	16.56	A,B
72	1914	oktanoik asit	s	56.68	A
73	2004	2-metil propanoik asit	s	23.78	A,B
74	2012	nonanoik asit	s	18.25	A,B
75	2023	bütanoik asit	s	4.05	A,B
76	2118	malaik asit	s	2.01	A
77	2293	dekanoik asit	s	10.83	A
78	2453	2-etil -hekzanoik asit	65.15	22.76	A
79	2583	benzoik asit	s	74.39	A,B
80	2783	asetik asit	s	9.09	A,B
81	2820	hekzadekanoik asit	108.24	58.80	A
82	2928	fenil asetik asit	590.91	615.09	A,B
83	3375	benzoik asit,4-hidroksi-3-S dimetoksi hydranide	197.83	s	A
84	4532	4-metoksibenzenasetik asit	s	15.67	A,B
		Toplam	962.13	966.56	
		Alkanlar			
85	2414	trikosan	123.71		
86	2633	heptadekan	296.93	s	A,B
87	2841	heptakasan	359.07	s	A,B
		Toplam	779.71	-	
		Terpenler			
88	1333	*o*-simen	7.32	s	A,B
89	1362	*m*-simen	83.86	s	A
90	2208	timol	23.82	19.54	A,B
91	2303	hidroksi linalol	63.13	s	A,B
92	2310	8-hidroksi linalol	s	55.86	A,B
93	2718	*p*-simen	86.14	s	A
		Toplam	264.27	75.4	
		Laktonlar			
94	1524	gama-bütirolakton	20.20	6.02	A,B
95	2012	3-metil-gama-bütirolakton	13.98	8.91	A,B
96	2028	pantolakton	s	83.43	A
97	2350	alfa bütil-gama-bütirolakton	s	22.35	A,B
		Toplam	34.18	127.24	

Çizelge 4.2.' nin devamı

No	RI	Aroma Maddeleri	SSE µg/kg	KFE µg/kg	T
		Piranlar			
98	1984	maltol	s	8.41	A,B
99	2035	2-3 dihidro-3-5-dihidroksi 6-metil 4 -H-piran-4-one	s	5.75	A,B
100	2373	3-hidroksi 4-piran	s	6.41	A,B
		Toplam	-	20.57	
		Furanlar			
101	1450	2-3-dihidro 4–metil furan	6.46	s	A,B
102	1877	2-asetil furan	s	2.70	A
103	1993	2-4-dihidroksi-2-5-dimetil-3(2H)-furan one	s	12.12	A,B
104	2409	2-3-dihidro-benzofuran	s	4.88	A
		Toplam	6.46	19.7	
		Aroma Maddeleri Miktarı	7762.55	8160.58	

RI: Alıkonma İndeksi Konsantrasyon µg/kg olarak 3 farklı injeksiyon sonuçları ortalamasıdır. A (Alıkonma indeksinin literatürle karşılaştırarak tanımlama), B (Kütle spektrometresi kütüphanesi), s:saptanamadı; Aroma maddelerinin standart sapma değerleri %10'un altındadır.
SSE : Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon
KFE : Katı Faz Ekstraksiyon
T : Tanımlama

Alkoller: Alkoller, ballarda bulunan lipitlerin oksidatif parçalanması veya ballara bulaşmış mikroorganizmaların sahip olduğu redüktaz enzimlerinin aldehitleri katalizlemeleri sonucunda oluşur (Moreira ve ark, 2010).

Kekik balında katı faz ekstraksiyonda 8 adet alkol bileşiği tanımlanırken sıvı–sıvı ekstraksiyonda 5 adet alkol bileşiği tanımlanmıştır. Katı faz ekstraksiyon sonucunda toplam alkol miktarı 2843.75 µg/kg iken sıvı-sıvı ekstraksiyonda 632.54 µg/kg'dır. Katı faz ekstraksiyonda 3-metil-1-bütanol en yüksek miktardaki aroma bileşiği, sıvı-sıvı ekstraksiyonda ise 1-3-difenil 2-propanol'dur. Fenil etil alkol, 3-metil-1-bütanol ve 1-3 difenil 2-propanol her iki ekstraksiyonda tespit edilen aroma bileşikleridir.

Alissandrakis ve ark (2007; 2009) Yunan kekik ballarında yaptıkları çalışmalarda fenil etil alkol ve 3-metil-1-bütanol bileşiğini saptamışlardır. Yunan

kekik balları ve Ege Bölgesi kekik ballarında yapılan çalışmalarda fenil etil alkol bileşiği tespit edilmiştir (Karabagias ve ark, 2014; Mannas ve ark, 2007). Fenil etil alkol bileşiği ballarda gül ve çiçeksi kokulardan sorumlu olan bir bileşiktir (Etschmann ve ark, 2002).

Castro ve ark (2009), 7 adet kekik balında 3-metil-1-bütanol bileşiğini ortalama 36.2 µg/kg olarak bildirmişlerdir. Jorge (2012), Küba ballarında yaptığı çalışmada 3-metil-1-bütanol bileşiğinin bademsi, meyvemsi koku verdiğini bildirmiştir.

Uçucu Fenoller: Sıvı–sıvı ekstraksiyon yöntemiyle 20 adet uçucu fenol bileşiği tanımlanmış bunların toplam miktarı ise 992.67 µg/kg bulunmuştur. Katı faz ekstraksiyonda ise 11 adet fenol bileşiği tanımlanmış bunların toplam miktarı 396.01 µg/kg olarak bulunmuştur. Her iki ekstraksiyon sonucunda 2 adet ortak aroma bileşiği tespit edilmiştir. Bu uçucu fenol bileşikleri anethol ve benzil nitril'dir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle tanımlanan metil-3-propil benzen en yüksek miktardaki bileşiktir. Katı faz ekstraksiyonda en yüksek miktardaki bileşik ise isopentil benzen'dir. Soria ve ark (2008), kekik balında yapılan çalışmada aroma maddelerinden fenol bileşiğini 4.3 µg/kg olarak bildirmişlerdir. Guyot ve ark (1998), yaptıkları çalışmada fenol bileşiğini kestane ve limon balında da tespit etmişlerdir.

Ketonlar: Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle 5 adet keton bileşiği tanımlanmış ve bileşiklerin toplam miktarı 2256.75 µg/kg iken katı faz ekstraksiyonda 7 adet keton bileşiği tanımlanmış ve toplam miktarı ise 1535.72 µg/kg'dır. 3-hidroksi-4-fenil-2-bütanon her iki ekstraksiyonda yüksek miktarda tespit edilen ortak aroma bileşiğidir. Yunan kekik ballarında yapılan çalışmada 3-hidroksi-4-fenil-2 bütanon bileşiği saptanmış ve bu bileşiğin kekik balı için potansiyel markör bir bileşik olabileceği bildirilmiştir (Alissandrakis ve ark, 2007). 3-hidroksi-4-fenil-2 bütanon bileşiği güçlü karamel, tatlı ve çiçeksi aromaya sahiptir (Alissandrakis ve ark, 2009).

Esterler: Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle tanımlanan tek ester bileşiği 139.98 µg/kg ile metil 2-furoat'tır. Katı faz ekstraksiyonda ise 7 adet ester bileşiği

tespit edilmiş bunların toplam miktarı 228.31 µg/kg olarak bulunmuştur. Metil 2-furoat bileşiği her iki ekstraksyion sonucunda tespit edilen tek bileşiktir. Katı faz ekstraksiyon yöntemi balda ester bileşiklerinin tespitinde daha uygun bir yöntemdir. Kekik balında yapılan çalışmalarda metil 2-furoat bileşiği saptanmamıştır. Uçkun (2011), metil 2-furoat bileşiğini geven ve narenciye ballarında tespit etmiştir. Castro ve ark (2006); Jerkovic ve ark (2010); Wolski ve ark (2006), okaliptüs, çok çiçekli, ıhlamur, karabuğday ve funda ballarında metil 2-furoat bileşiğini saptamışlardır. Vazquez ve ark (2007), balda metil 2-furoat bileşiğinin meyvemsi aromaya sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Aldehitler: Sıvı-sıvı ekstraksiyonda 7 adet aldehit bileşiği tanımlanmış ve toplam miktarı 1693.86 µg/kg bulunmuştur. Katı faz ekstraksiyonda ise 9 adet bileşiğin toplam miktarı 1942.32 µg/kg'dır. Her iki ekstraksiyon sonucunda 5 adet ortak aroma bileşiği tespit edilmiştir. Bunlar; furfural, 5-metil 2-furfural, 3-piridin karboksialdehit, 2-5-furan dikarboksialdehit, fenil asetaldehit bileşikleridir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyon yöntemleriyle tanımlanan en yüksek miktardaki bileşik 2-5-furan dikarboksialdehit' dir.

Piasenzotto ve ark (2003), İtalyan kekik ballarında yaptıkları çalışmada aroma maddeleri olarak furfural, fenil asetaldehit, 3-4-5 trimetoksibenzaldehit bileşiklerini bulmuşlardır. Bir başka çalışmada Alissandrakis ve ark (2007; 2009) fenil asetaldehit bileşiğinin yunan kekik ballarında tek başına toplam pik alanının % 32.9 'unu kapsadığını tespit etmişlerdir. Araştırıcılar aldehit grubuna ait diğer aroma maddelerinin furfural, 2-fenil 2-bütenal, 3-4-5 trimetoksibenzaldehit, şiring aldehit, 2-4 dihidroksi-2-5 dimetil-3(2H)-furan one olduğunu bildirmişlerdir. Mannas ve ark (2007), Ege bölgesine ait kekik ballarında bulunan 3-4-5 trimetoksibenzaldehit bileşiğinin diğer ballarda bulunmadığından markör olarak kullanılabileceğini, kekik ballarında karakteristik aroma maddeleri olarak fenil asetaldehit ve 3-4-5 trimetoksi-benzenaldehit bileşiklerini bildirmişlerdir. Castro ve ark (2009); Soria ve ark (2008), Kekik ballarında aroma maddeleri olarak furfural, benzaldehit, 2 asetil furan, fenil asetaldehit bileşiklerini bildirmişlerdir. Aliferis ve ark (2010), fenil asetaldehit bileşiğinin düşük koku eşiği değeri ile yüksek koku aktivitesine sahip olduğunu

belirtmiştirler. Blank ve ark (1989), fenil asetaldehit bileşiğinin hoş bal aromasına benzer kokuya sahip olduğunu bildirmişlerdir. Castro ve ark (2007), furfural bileşiğinin bala badem ve ekmek kokusu, benzaldehitin badem kokusu, fenilasetaldehitin ise balımsı kokular verdiğini belirtmişlerdir. Karabagias ve ark (2014), Yunan kekik ballarında tanımladıkları aroma maddeleri furfural, 5 metil 2 furfural, benzaldehit, fenil asetaldehit, 2-fenil 2-bütenal'dır.

5-hidroksimetil furfural (HMF) katı faz ekstraksiyonda saptanamazken sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde 221.11 µg/kg olarak bulunmuştur. Alissandrakis ve ark (2009), kekik ballarında ortalama HMF değerini 259 µg/kg saptamışlarken Uçkun (2011), geven balında HMF miktarını 693.7 µg/kg, narenciye balında ise 194.3 µg/kg bulmuştur.

Uçucu Asitler: Sıvı-sıvı ekstraksiyonda 4 uçucu asit bileşiği tanımlanmış ve toplam uçucu asit miktarı 962.13 µg/kg bulunurken katı faz ekstraksiyonda 14 adet uçucu asit bileşiği belirlenmiş ve toplam miktar 966.56 µg/kg olarak bulunmuştur. 2-etil hekzanoik asit, fenil asetik asit ve hekzadekanoik asit her iki ekstraksiyon sonucunda ortak aroma bileşikleri olarak tespit edilmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyon yöntemlerinde miktar olarak en fazla bulunan aroma bileşiği fenil asetik asittir. Piasenzotto ve ark (2003), Alissandrakis ve ark (2007), İtalyan ve Yunan kekik ballarında yaptıkları çalışmalarda oktanoik asit, nonanoik asit, dekanoik ve benzoik asit bileşiklerini saptamışlardır. Castro ve ark (2009), İspanyol kekik ballarında oktanoik asit, nonanoik asit, dekanoik asit, bütanoik asit, hekzanoik asit bileşiklerini saptamışlardır. Alissandrakis ve ark (2009), Yunan kekik ballarında aroma maddeleri olarak fenilasetik asit, hekzadekanoik asit, 2 metil propanoik asit, bütanoik asit, oktanoik asit, nonanoik asit, dekanoik asit, benzoik asit bileşiklerini bulmuşlardır. Karabagias ve ark (2014), yaptıkları çalışmada Yunan kekik ballarının aromasında hekzadekanoik asit, 2 metil propanoik asit, oktanoik asit, nonanoik asit, dekanoik asit bileşiklerini tespit etmişlerdir. Bianchi ve ark (2011); Uçkun (2011), diken, geven ve narenciye ballarında oktanoik asit, nonanoik asit, hekzanoik asit, dekanoik asit, benzoik asit bileşiklerini saptamışlardır.

Terpenler: Sıvı-sıvı ekstraksiyonda 5 terpen bileşiği tanımlanmışken katı faz ekstraksiyonda 2 bileşik tanımlanmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda timol (2-isopropil-5-metilfenol) her iki ekstraksiyon sonucunda ortak aroma bileşiği olarak bulunmuştur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda timol bileşiği 23.82 µg/kg iken katı faz da ise 19.54 µg/kg olarak saptanmıştır. Alissandrakis ve ark (2007), Yunan kekik ballarında timol ve *p*-simen aroma bileşikleri tanımlanmıştır. Castro ve ark (2009), İspanyol kekik ballarında *p*-simen bileşiğini saptayamazken timol bileşiğinin ise iz miktarda bulunduğunu bildirmişlerdir. Karabagias ve ark (2014), Yunan kekik ballarındaki aroma maddelerinden *p*-simen bileşiğini tespit etmişlerdir. *p*-Simen bileşiği doğada özellikle *lamiaceae* grubundaki bitkilerin uçucu yağlarında bulunmaktadır (Sanchez ve ark, 2004). Timol bileşiği; kekik esansiyel yağının en önemli bileşeni olup karakteristik kekik kokusunu vermektedir (Huma ve ark, 1999).

Alkanlar: Sıvı-sıvı ekstraksiyonda 3 alkan bileşiği tanımlanmışken katı faz ekstraksiyonda alkan bileşiği saptanamamıştır. Heptokasan bileşiği 359.07 µg/kg ile en fazla miktarda bulunurken diğer bileşik trikosan ise 123.71 µg/kg ile en az miktarda bulunmuştur. Alissandrakis ve ark (2007); Castro ve ark (2009), Yunan ve İspanyol kekik ballarında alkan grubundan heptadekan aroma bileşiğini bulmuşlardır. Alissandrakis ve ark (2009), kekik ballarında trikosan bileşiğini 292 µg/kg ile 4259 µg/kg arasında bulunduğunu bildirmişlerdir. Guyot ve ark (1998), kestane ve limon ballarında heptadekan bileşiğini tespit etmişlerdir.

Laktonlar: Gama bütirolakton ve 3-metil gama bütirolakton her iki ekstraksiyon sonucunda tanımlanan ortak aroma bileşikleri olarak tespit edilmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda 2 adet lakton bileşiği tanımlanmış ve bunların toplam miktarı ise 34.18 µg/kg bulunmuştur. Katı faz ekstraksiyonda ise 5 adet bileşiğin toplam miktarı 127.24 µg/kg olarak bulunmuştur. En fazla miktardaki aroma bileşiği pantolakton iken en düşük miktardaki bileşik ise gama bütiralakton 6.02 µg/kg olarak saptanmıştır. Castro ve ark (2003), biberiye ballarında gama bütirakalton ve pantalakton bileşiklerini belirlemişlerdir. Uçkun (2011), geven balında pantalakton bileşiğini 136.5 µg/kg, narenciye balında 72.1 µg/kg olarak saptamıştır. Gama

bütirolakton bileşiği geven balında 52.8 µg/kg iken narenciye balında 46.5 µg/kg olarak saptanmıştır (Uçkun, 2011).

Piranlar: Balların uzun süreli depolanması ya da ısıya maruz bırakılması sonucu şekerlerin parçalanması ve maillard reaksiyonu sonucu piran bileşikleri oluşur (Eschriche ve ark, 2009). Sıvı-sıvı ekstarkasiyon sonucunda piran grubuna bağlı aroma bileşiği tespit edilemezken, katı faz ekstraksiyonda ise 3 piran bileşiği tanımlanmış ve bu bileşiklerin toplam miktarı ise 20.57 µg/kg bulunmuştur.

Alissandrakis ve ark (2011), kekik balında 2-3-dihidro-3-5-dihidroksi-6-metil-4H-piran-4-one bileşiğini 33 µg/kg olarak bulmuşlardır. Uçkun (2011), geven balında maltol bileşiğini 77.8 µg/kg olarak bildirmişlerdir.

Furanlar: Sıvı-sıvı ekstraksiyonda 1 adet furan bileşiği tanımlanmış ve bu bileşiğin miktarı ise 39.72 µg/kg bulunmuştur. Katı faz ekstraksiyonda ise 3 furan bileşiği tanımlanmış ve bu bileşiklerin toplam miktarı 19.7 µg/kg olarak saptanmıştır.

4.4. Kekik Balında Bulunan Aroma Aktif Bileşikler

GC-Olfaktometri analizleri sonucunda kekik balında 15 adet aroma aktif bileşik belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Kekik balını tanımlayan önemli aroma aktif bileşikler sırasıyla fenil asetaldehit, furfural aldehit, fenil asetik asit, gama bütirolakton, 2,5-furan-dikarboksialdehit, timol, beta-ionol, 3-4-5 trimetoksibenzaldehit olarak bulunmuştur. Kekik balını tanımlayan bu bileşikler kimyasal yapısına göre 8 aldehit, 2 alkol, 2 terpen, 1 ester, 1 uçucu asit, 1 lakton bileşiğidir.

Çizelge 4.3. Kekik Balının Aroma Aktif Bileşikleri

LRI	Koku	% MF	Tanımlanan aroma bileşiği
1499	Tatlı, meyvemsi	% 86	Furfural
1524	Tatlımsı, karamel	% 81	Gama butirolakton
1562	Tatlı, badem	% 70	Benzaldehit
2003	Bal, karamel	% 71	5-metil 2-furfural
2024	Bal, çiçek, kekik	% 91	Fenil asetaldehit
2045	Karamel, tatlı	% 61	3-piridin karboksialdehit
2208	Kekik	% 71	Timol
2209	Çiçeksi, gül	% 61	Fenil etil alkol
2303	Çiçek	% 71	Hidroksi linalol
2519	Tatlı, pekmez	% 50	5-hidroksimetil furfural
2646	Meyvemsi, çiçek	% 71	Metil 2 furoat
2649	Tatlımsı, bal	% 71	3-4-5 trimetoksibenzaldehit
2690	Tatlımsı, karamel	% 79	2-5 furan dikarboksialdehit
2889	Çiçek, menekşe	% 71	Beta-ionol
2928	Tatlımsı, çiçek	% 81	Fenil asetik asit

LRI: Linear Retention Index
MF: Modifiye Frekans

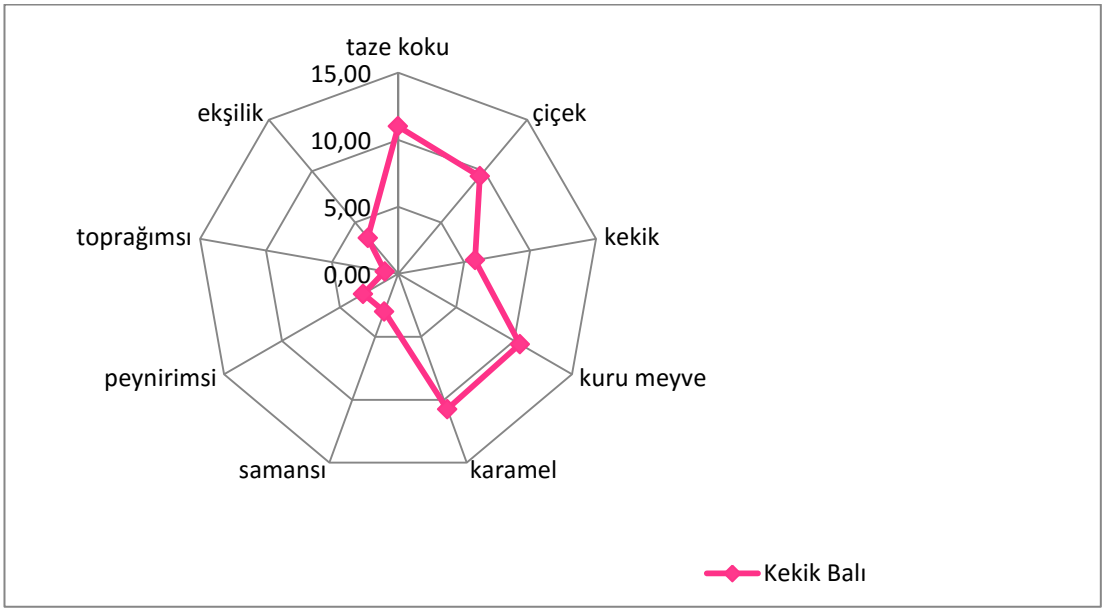
Alaçatı kekik balında tespit edilen aroma aktif bileşiklere göre aldehit bileşiklerinin karakteristik aromada önemli bir rol oynadığı anlaşılmaktadır. Bu bileşiklerden fenil asetaldehit aroma aktiflik değeri en yüksek bileşik bulunmuştur (% 91) ve kekik balına ait kokuyu büyük oranda yansıttığından bu balın markör bileşiği olarak kullanılabilir. Bu bileşiğin balda hoş çiçek kokusu verdiği ve algılama eşik değerinin şeker çözeltisinde 2,5 µg/kg olduğu bildirilmiştir (Ruisinder ve Schiberle, 2012). Fenil asetaldehit bileşiği birçok kekik balı araştırmasında aroma aktif bileşik olarak tanımlanmıştır ve hoş bal aromasına sahip olduğu belirtilmiştir (Blank ve ark, 1989). Vazquez ve ark (2007), fenil asetaldehit bileşiğinin düşük koku eşik değerinden dolayı bal aromasına katkısının önemli olduğunu ve ısıl işlem sonucunda bu bileşiğin yoğunluğunun azaldığını bildirmişlerdir.

Kekik balında aroma aktiflik değeri bakımından fenilasetaldehit bileşiğini(% 91), furfural (% 86), fenil asetik asit (% 81), gama bütiralakton (% 81), 2-5 furan dikarboksialdehit (% 79), 5-metil 2-furfural (% 71) , timol (% 71) , beta-ionol (% 71), metil 2-furoat (% 71) , fenil etil alkol (% 61), 3-piridin karboksialdehit (% 61), 5 hidroksimetil furfural (% 50) bileşikleri takip etmiştir. Pino (2012) benzaldehit bileşiğinin aroma aktif bileşik olduğunu ve bala bademsi kokular verdiğini

bildirmiştir. Castro ve ark (2007), furfural bileşiğinin bala bademsi, tatlımsı kokular verdiğini belirtmişlerdir. 3-piridin karboksialdehit ve 2-5 furan dikarboksialdehit bileşiklerinin kekik balına tatlımsı, karamel kokular verdiği belirlenmiştir. 5 hidroksimetil furfural bileşiği kekik balında tatlı, pekmezimsi kokular verir iken 3-4-5 trimetoksibenzaldehit bileşiğinin tatlımsı bal kokusu verdiği belirlenmiştir. Kekik balında fenil etil alkol bileşiğinin çiçeksi kokular verdiği belirlenmiştir. Moreira ve ark (2002); Etschmann ve ark (2002), fenil etil alkol bileşiğinin ballara çiçeksi, gül ve bitkisel kokular kazandırdığını bildirmişlerdir. Fenil asetik asit bileşiği bir çok çalışmada ballarda aroma aktif bileşik olarak saptanmıştır. Bu bileşiğin bala tatlımsı, çiçeksi kokular verdiği belirlenmiştir. Hidroksi linalol ve beta ionol bileşikleri aroma aktif bileşiklerdir. Kekik balında çiçeksi kokulara sahip olduğu belirlenmiştir. Vazquez ve ark (2007); Uçkun (2011), metil 2-furoat bileşiğinin bala meyvemsi kokular kazandırdığını bildirmişlerdir. Alaçatı kekik balında gama butiralakton bileşiği tatlımsı, karamel kokuya sahiptir. Timol kekik bitkisinde bulunan ve kekiğe karakteristik kokusunu veren bir aroma bileşiğidir. Bu bileşik kekik balında da tanımlanmış ve aktif bileşik olarak saptanmıştır.

4.5. Kekik Balının Duyusal Özellikleri

Kekik balının lezzet profil analizinden elde edilen duyusal özellikleri örümcek ağı diyagramı üzerinde Şekil 4.5.'de verilmiştir. Alaçatı kekik balı taze koku, çiçek, kuru meyve ve karamel parametreleri bakımından yüksek puanlar almıştır. Kekik tadı ve kokusu bakımından ortalama değere yakın puan alırken samanımsı, peynirimsi, toprağımsı ve ekşilik parametreleri bakımından düşük puanlar almıştır.



Şekil 4.5. Alaçatı kekik balının lezzet profili

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Alaçatı yöresine ait kekik balının fizikokimyasal özellikleri, aroma maddeleri ve bu balı tanımlayan aroma aktif bileşikleri incelenmiştir. Aroma maddelerinin miktarları, tanımlaması ve olfaktometrik olarak değerlendirilmesi GC-MS-FID ve GC-O teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

Bala ait polen analizi yapılmış, kaya kekiği poleni (%51 *Satureja thymbra L.*), devedikeni poleni (%34 *Carduus nutans L.*), geven poleni (%7 *Astragalus angustifolius Lam.*), yonca poleni (%5 *Medicago sativa L.*) bulunmuştur. Baldaki kekik poleni oranı % 45'den fazla olduğundan balın kekik balı olduğu doğrulanmıştır.

Kekik balının fizikokimyasal özellikleri pH 3.89, nem % 18.1, diaztaz 13, prolin 563 mg/kg, serbest asitlik 24.6 meq/kg, elektriksel iletkenlik 0.203 mS/cm, fruktoz+glukoz 67 g/100 g, C4 şekerleri oranı % 1.04 olarak bulunmuştur. Kekik balının fizikokimyasal özelliklerinin Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine uygun olduğu tespit edilmiştir.

Kullanılan ekstraksiyon yöntemleri tespit edilen aroma maddeleri sayısı ve miktarı üzerinde etkili olmuştur. Sıvı-sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyon yöntemleri karşılaştırılmış her iki yöntemin aroma maddeleri üzerindeki benzerlikleri ve farklılıkları belirlenmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon sonucunda 53 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Aroma maddelerinden uçucu fenoller sayı ve miktar bakımından en fazla olan bileşiklerdir, bunları aldehitler, uçucu asitler, alkanlar, ketonlar takip etmektedir. 3-hidroksi-4-fenil-2-bütanon, 2-5-furankarboksialdehit ve fenilasetik asit bileşikleri diğer aroma maddelerine göre çok daha fazla miktarda bulunmuştur. Katı faz ekstraksiyon sonucunda 68 adet aroma maddesi tespit edilmiştir. Alkoller, aldehitler, uçucu fenoller, uçucu asitler miktar olarak en fazla olan aroma gruplarıdır. 3-metil-1-bütanol, 3-hidroksi-4-fenil-2-bütanon, 2-5-furan dikarboksialdehit, fenil asetik asit en fazla miktarda bulunan aroma bileşikleridir.

Kekik balında daha önceki çalışmalarda markör olarak düşünülen bileşiklerden bazıları bu çalışmada da tanımlanmıştır. Bu aroma bileşikleri; 3-4-5

trimetoksibenzaldehit, 3-4-dimetoksibenzaldehit, dibenzilketon, timol, 3-hidroksi-4-fenil-2-bütanon, 4-hidroksifeniletanol, benzil nitril'dir.

Kekik balında GC-O analizlerinde 15 adet aroma aktif bileşik tanımlanmıştır. Aldehit grubuna ait bileşikler kekik balını tanımlayan aroma maddeleridir. Bunlardan fenil asetaldehit bileşiği kekik balına ait kokuyu büyük oranda yansıttığından bu balın tanımlayacı bileşiği olarak değerlendirilebilir.

Bal, ülkemizde tüketimi her geçen gün artmakta olan ve üretim bakımından dünyada 2.sırada yer aldığımız doğal bir gıda ürünüdür. Ülkemizde ve Dünya pazarlarında balın orijini ve florası ön plana çıkmakta ancak bu konudada taklit ve tağşiş yapılarak tüketiciler yanıltılmaktadır. Satılan ballarda coğrafi tescil olmadığından tüketiciler yüksek fiyatlarla kalitesiz balları satın almakta ve kandırılmaktadır. Bu nedenle yöresel veya monofloral ballar üzerine daha fazla çalışma yapılarak bu tür balların özellikleri ve markör bileşikleri tespit edilerek coğrafi tescili yapılabilir. Tescili sağlanmış ürünler iç pazarda ve dış pazarda katma değeri yüksek ürün olarak pazarlanma şansını yakalayacaktır. Böylece bir taraftan üretici kazanırken diğer taraftan ülke ekonomisine katkı sağlanacak ve aynı zamanda tüketicinin güvenilir gıdaya ulaşması güvence altına alınacaktır. Alaçatı balı üzerinde benzer araştırmalar sürdürülmeli ve yöre üreticileri tarafından kekik balına tescil belgesi alınması hedeflenmelidir.

KAYNAKLAR

AAZZA, S., LYOUSSI, B., ANTUNES, D., MIGUEL, M.G., 2014. Physicochemical characterization and antioxidant activity of 17 commercial Moroccan honeys. Int J Food Sci Nutr, 65(4): 449–457.

ABU-TARBOUS, H., AL-KAHTANİ, H., EL-SARRANGE, M., 1993. Floral Type İdentification and Quality Evaluation of Some Honey Types. Food Chemistry, 46, 13-17.

ACREE, T.H., BARNARD, J., CUNNINGHAM, D.G., 1984. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. Food Chemistry, 14, 273-286.

AGILA, A., BARRINGER, S., 2012. Application of Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry Coupled with Chemometrics to Study the Effect of Location and Botanical Origin on Volatile Profile of Unifloral American Honeys.J. Food Science 77, 1103-1108.

ALIFERIS, K. A., TARANTILIS, P. A., HARIZANIS, P. C., ALISSANDRAKIS, E., 2010. Botanical discrimination and classification of honey samples applying gas chromatography/mass spectrometry fingerprinting of headspace volatile compounds. Food Chemistry, 121, 856–862.

ALISSANDRAKIS, E., TARANTILIS, A.P., PASCHALIS, C., POLISSIOU, M., 2007. Comparison of the Volatile Composition in Thyme Honeys from Several Origins in Greece J. Agric. Food Chem. 55, 8152–8157.

ALISSANDRAKIS, E., PETROS, A., TARANTILIS, E., PAPPAS, C., PASCHALIS, C., HARIZANIS, E., POLISSIOU, M., 2009. Ultrasound-assisted extraction gas chromatography–mass spectrometry analysis of volatile compounds in unifloral thyme honey from Greece.Eur Food Res Technol , 229, 365–373.

ALISSANDRAKIS, E., PETROS, A., TARANTILIS, B., PAPPAS, C., PASHALIS, C., 2011. Investigation of organic extractives from unifloral chestnut (*Castanea sativa L.*) and eucalyptus (*Eucalyptus globulus Labill.*) honeys and flowers to identification of botanical marker compounds. Food Science and Technology, 44, 1042-1051.

ALTUNDAĞ, Ş., ASLIM, B., 2005. Kekiğin bazı bitki patojeni bakteriler üzerine etkisi. Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi, 03(07): 12-14.

AMMAR, Z., SHAKAFF, A., MAZ, M., MOHD, N. A., ABDUL, H. A., MAHMAD, N.J., SUPRI, A. G., ABU H, A., ABDUL, H., LATIFAH, M. K., NORAZIAN, S., NAZIFAH, A. F., 2011. A Biomimetic Sensor for the Classification of Honeys of Different Floral Origin and the Detection of Adulteration Sensors 11, 7799-7822.

ANKLAM, E., 1998. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. Food Chemistry, 63, 549–562.

ANKLAM, E., RADOVIC, B., 2001. Suitable analytical methods fordetermining the origin of European honey. American Laboratory, 60–64.

ANONYMOUS, 1977. AOAC OFFICIAL METHOD 977.20. Separation of Sugars in Honey - Liquid Chromat, Association of Official Analytical Chemists(AOAC) Official Methods of Analysis. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, Inc.

ANONYMOUS, 1983. AOAC OFFICIAL METHOD 979.20. Proline in Honey, Association of Official Analytical Chemists(AOAC) Official Methods of Analysis. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, Inc.

ANONYMOUS, 1998. AOAC OFFICIAL METHOD 998.12. C-4 Plant Sugars in Honey, Internal Standard Stable Carbon Isotope Ratio Method First Action, Association of Official Analytical Chemists(AOAC) Official Methods of Analysis. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, Inc.

ANONYMOUS, 2002b. Determination of hydroxymethylfurfural after Winkler Harmonised Methods of International Honey Commission, 31 p, Bern, Switzerland.

ANONYMOUS, 2008a. TS 13360, Balda pH Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

ANONYMOUS, 2008b. TS 13360, Bal Serbest Asit Muhtevası Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

ANONYMOUS, 2008c. TS 13365, Bal Su Muhtevası Tayini, Refraktometrik Metod, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

ANONYMOUS, 2008d. TS 13366, Bal Elektrik İletkenliği Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

ANONYMOUS, 2008. Türkiye Ballı Bitkiler Flora Haritası. http://www.tarim.gov.tr/uretim/Aricilik/ (Erişim Tarihi: 2 Mayıs 2016)

ANONYMOUS, 2012. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği. T. C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Koruma Kontrol Müdürlüğü, 58.

ANONYMOUS, 2016a. Türkiye İstatistik Kurumu. Hayvansal Üretim İstatistikleri İllere göre bal üretimi, http://www.tuik.gov.tr/verideğerlendirme/(Erişim Tarihi: 10 Nisan 2016)

ANONYMOUS, 2016b. Türkiye Bitkileri Veri Servisi. http://www.tubives.com/ (Erişim Tarihi: 25 Nisan 2016)

ANUPAMA, D., BHAT, K., SAPNA, V., 2002. Sensory and physicochemical properties of commercial samples of honey. Food Research International, 36: 183-191

AYTUĞ, B., 1967. Polen morfolojisi ve Türkiye'nin Önemli Gymnospermleri Üzerinde Palinolojik Araştırmalar. İstanbul Univ. Orman Fak. Yayınları, No: 1261.

AYDIN, B. D., SEZER, Ç., ORAL, N. B., 2008. Kars' ta Satışa Sunulan Süzme Balların Kalite Niteliklerinin Araştırılması. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 14(1): 89-94.

AZEREDO, C., DUTRA, V., 2002. Protein contents and physicochemical properties in honey samples of Apis mellifera of different floral origins. Food Chemistry, 80, 249-254.

BAĞDAT, B. R., 2006. Tıbbi ve aromatik bitkileri kullanım alanları, tıbbi adaçayı (*Salvia officinalis L.*) ve ülkemizde kekik adıyla bilinen türlerin yetiştirme teknikleri. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 15(1-2).

BARTH, O.M., 1990. Polen In Monofloral Honeys From Brazil. Journal of Agicultural Reseach 29(2): 89-94.

BAŞER, K. H. C., 1995. Essential oils from aromatic plants which are used as herbal tea in Turkey. Proceedings of the 13 th International Congress of Flavours, Fragrances and Essential Oils, İstanbul, Turkey, 15-19, 67-79

BAYRAKTAR, D., ALTUĞ, T., 2011. Investigation of the aroma impact volatiles in Turkish pine honeysamples produced in Marmaris, Datca and Fethiye regions by SPME⁄GC⁄MS technique. International Journal of Food Science and Technology, 46, 1060–1065.

BIANCHI, F., CARERI, M., MUSCI, M., 2005. Volatile norisoprenoids as markers of botanical origin of Sardinian strawberry-tree honey: Characterisation of aroma compounds by dynamic headspace extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Food Chemistry, 89, 527-532.

BIANCHI, F., MANGIA, A ., MATTAROZI, M., MUSCI, M., 2011. Characterization of the volatile profile of thistle honey using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. Food Chemistry, 129, 1030–1036.

BLANCH, I., FISCHER, K., GROSCH, W., 1989. Intensive neutral odourants of linden honey. Differences from honeys of other botanical origin. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 189, 426–433.

BOGDANOV, S., KILCHENMANN, V., 1996. Sugar profiles and conductivity ofstingless bee honeys from Venezuela. Apidologie, 27, 445–450.

BOGDANO, S., 2002. Harmonised Methods of the International Honey Commission. 62 s.

BOGDANOV, S., RUOFF, K., ODDO, L. P., 2004. Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys. Apidologie, 35, 4-17.

ČAČIĆ, F. P. L., KENJERIĆ, D., BENEDETTI, S., MANDIĆ, L., 2013. Application of electronic nose in honey geographical origion characterisation . Central European Agriculture, 10, 19-26.

CAMPO, E., FERREIRA, V., ESUDERO, A., MARQUES, J. C., CACHO, J., 2005. Quantitative Gas Chromatography-Olfactometry and Chemical Quantitative Study of The Aroma of Four Madeira Wines. Analytica Chimica Acta, 563, 180–187.

CANATAR, M., SELLİ, S., KELEBEK, H., 2014. Determination of pine honey aroma compounds using solvent assisted flavour evaporation tecnique. 4. International Mugla Beekeeping & Pine Honey Congress. 5-9, Kasım, Muğla.

CASTRO, V. L., PEREZ, C. M. S., CABEZUDO, M., 2003. Analysis of volatile compounds of rosemary honey, Comparison of different extraction techniques. Chromatographia, 57 (3-4): 227-233.

CRANE, E., 1990. Bees And Beekeping, Heinemann Newnes, London. 235 s.

CASTRO-V. L., DIAZ–MAROTO M. C., GUCHU, E., PEREZ-COELLO, M. S., 2006. Analysis of volatile compounds of eucalyptus honey by solid phase extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry. European Food Research and Technology, 224, 27–31.

CASTRO-V. L., DIAZ–MAROTO, M. C., PEREZ-COELLO, M.S., 2007. Aroma composition and new chemical markers of Spanish citrus honeys. Food Chemistry, 103, 601-606.

CASTRO-V. L., DIAZ-MAROTO, M. C., GONZALES VINAS, M. A., PEREZ-COELLO, M. S., 2009. Differentiation of monofloral citrus, rosemary, eucalyptus, lavender, thyme, and heather honeys based on volatile composition and sensory descriptive analysis. Food Chemistry, 112, 1022–1030.

CAVIA, M. M., FERNANDEZ, M. A., ALONSO, S. R., HUİDOBRO, J. F., SANCHO, M. T., 2007. Evolution of acidity of honeys from continentalclimates: Influence of induced granulation. Food Chemistry, 100, 1728–1733.

CINAR, S., 2010. Türk Çam Balının Analitik Özellikleri. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 81 s. Ankara.

COSTA, I., ALBUQUERQUE, M., TRUGO, I., QUINTERIO, I., BARTH, O., RIBERIO, M., DEMARIA, C., 1999. Determination of non-volatile compounds of different botanical origin Brazilian honeys. Food Chemistry, 65, 347-352.

COTTE, J. F., CASABIANCA, H., CHARDON, S., LHERİTİER, J., GRENIER - LOUSTALOT, M. F., 2003. Application of carbohydrate analysis to verify honey authencity. Journal of Chromatography A, 1021, 145-155.

CUEVAS, 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.

DAG, A., 2005. Physical, chemical and alynological characterization of avocado honey in Israel. International Journal of Food Science and Technology, 41, 387-394.

DOĞAN, M., 2013. Ege bölgesinde üretilen hayıt ve çam ballarında ısıtmanın ve depolama süresinin hidroksimetilfurfural miktarı ve diaztaz sayısı üzerine etkileri. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 84 s. Aydın.

DURMUŞ, R., 2013. Ülkemizde üretilen bazı balların çeşitli fizikokimyasal özellikleri ve camsılığa geçiş sıcaklığının tespiti . Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 70 s. Erzurum.

EBELER, E. S., TERRIEN, M. B., BUTZKE, C. E., 2000. Analysis of brandy aroma by solid phase microextraction and liquid-liquid extraction, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 80, 625-630.

ESCRICHE, I., VISQUERT, M., JUAN-BORRAS, M., FITO, P., 2009. Influence of simulated industrial thermal treatments on the volatile fractions of different varieties of honey. Food Chemistry, 112, 329-338.

ESTEVİNHO, M. L., RODRİGUES, P., MOREİRA, L. L., DİAS, GOMES, S., 2010. Physicochemical, microbiological and antimicrobial properties of commercial honeys from Portugal. Food and Chemical Toxicology, 48, 544-548.

ETIEVANT, P. X., MOIO, L., GUICHARD, E., LANGLOIS, D., LESCHAEVE, I., SCHILCH, P., CHAMBELLANT, E., 1994. Aroma extract dilution analysis (AEDA) and the representativeness of the odour of food extracts. In H.Maarse,& D. G. Van der Heij (Eds.), Trends in flavour research, 179-190.

ETSCHMANN, M. M. W., BLUEMKE, W., SELL, D., SCHRADER, J., 2002. Biotechnological production of 2-phenylethanol. Applied Microbiology and Biotechnology, 59, 1-8.

FERREIRA, V., PETKA, J., AZNAR, M., 2002. Aroma extract dilution analysis. Precision and optimal experimental design. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50, 1508-1514.

FICKERT, B., SCHIEBERLE, P., 1998. Identification of the key odorants in barly malt using GC/MS tecniques and odour dilution analyses, Nahrung 42 (6): 371-375.

GONZALES, M., DE LORENZO, C., MARTINEZ-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.

GROSCH, W., 2001. Evaluation of key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and emission. Chemical Senses, 26, 533-545.

GUYOT, C., BOUSETA, A., SCHEIRMAN, V., COLLIN, S., 1998. Floral Origin Markers of Chestnut and Lime Tree Honeys. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 625-633.

GÜLER, Z., 2005. Doğu Karadeniz Bölgesinde Üretilen Balların Kimyasal ve Duyusal Nitelikleri. Gıda, 30 (6): 379-384.

IMAD, O., SALEH, A. L., DEWIK, H., Al-NAJJAR, I., AMIN, I., VALERY, M., 2006. A variety of volatile compounds as markers in Palestinian honey from *Thymus capitatus*, *Thymelaea hirsuta*, and *Tolpis virgata*, Food Chemistry, 101 ,1393–1397.

JERKOVIC, I., KASUM, A., MARIJANOVIC, Z., TUBEROSO, C.I.G., 2011. Contribution to the characterisation of honey-based Sardinian product abbamele: Volatile aroma composition, honey marker compounds and antioxidant activity. Food Chemistry, 124, 401-410.

JORGE, A.P., 2012. Analysis of odour-active compounds of black mangrove (*Avicennia germinans L.)* honey by solid-phase microextraction combined withgas chromatography–mass spectrometry and gaschromatography–olfactometry.International Journal of Food Science and Technology, 47, 1688–1694.

HARMONISED METHODS OF THE INTERNATIONAL HONEY COMMISSION, 2009. Determination of hydroxymethylfurfural after Winkler, International Honey Commission.

HARMONISED METHODS OF THE INTERNATIONAL HONEY COMMISSION, 2009. Determination of diastase activity after Schade, International Honey Commission.

HAROUN, M. I., 2006. Türkiye'de Üretilen Bazı Çiçek ve Salgı Ballarının Fenolik Asit ve Flavonoid Profilinin Belirlenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 110 s.

HEREDIA, F. J., TERRAB, A., DIEZ, M. J., 2003. Palynological, Physio-Chemical and Colour Characterization of Moroccan Honeys: I. River Red Gum (*Eucalyptus camaldulensis Dehnh*) Honey. International Journal of Food Science and Technology, 38, 379-386.

HERMOSIN, I., CHICON, R. M., CABEZUDO, M. D., 2003. Free amino acid composition and botonical origin of honey. Food Chemistry, 83, 263-268.

HIŞIL, Y., BÖREKÇİOĞLU, N., 1986. Balın Bileşimi ve Balda Yapılan Hileler. Gıda, 11 (2): 79-82.

HUMA, F., JAFFAR, M., MASUD, K. A., 1999. Modified potentiometric method for the estimation of phenol in aqueous systems. Turkish Journal of Chemistry, 23, 415–422.

HOOPER, T., 2005. Guide to Bees and Honey, Marston House, Yeovil. 219 s.

HYDE, H. A., ADAMS, K. F., 1958. An atlas of Airborne Pollen Grains, London Macmillan Co. Ltd. 113 s.

KAHRAMAN, T., BUYUKUNAL, S. K., VURAL, A., ALTUNATMAZ, S., 2010. Physico-chemical properties in honey from different regions of Turkey. Food Chemistry, 123, 41-44.

KARABAGIAS, K. I., BADEKA, A., KONTAKOS, S., KARABOURNIOTI, S., KONTOMINAS ,G. M., 2014. Botanical discrimination of Greek unifloral honeys with physico-chemical and chemometric analyses. Food Chemistry, 165, 181–190.

KARABAGIAS, K. I., BADEKA, A., KONTAKOS, S., KARABOURNIOTI, S., KONTOMINAS, G. M., 2014. Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles,

physicochemical parameters and chemometrics, Food Chemistry, 146, 548–557.

KARABAGIAS, K. I., BADEKA, A., KONTAKOS, S., KARABOURNIOTI, S., KONTOMINAS, G. M., 2014. Characterization and classification of *Thymus capitatus (L.)* honey according to geographical origin based on volatile compounds, physicochemical parameters and chemometrics. Food Research International 55, 363–372.

KARTAL, H., 2012. Bolu yöresi ballarının bazı fizikokimyasal özelliklerinin Türk Gıda Kodeksine uygunluğunun incelenmesi.Yüksek Lisans Tezi. Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 68s. Bolu.

KAPP, R. O., 1969. Pollen and Spores, WM.C. Brown Company Publishers, USA. 250 s.

KAPLAN, B. H., 2014. Ege Bölgesi Ballarının Kimyasal Özellikleri.Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.75 s.

KASKONIENE, V., VENSKUTONİS, P. R., CEKSTERYTE, V., 2010. Carbohydrate composition and electrical conductivity of different origin honeys from Lithuania. Food Science and Technology, 43: 801-807.

KAYRAL, N., AYRAL, G., 1984. Yeni Teknik Arıcılık. Ankara. 425 s.

KOLAYLI, S., 2013 Farklı Kalitede Türk Ballarının Fiziksel ve Biyokimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması. Uludağ Arıcılık dergisi. 13 (2): 55-62

KRELL, R., 1996. Value, added products from beekeeping: FAO Agricultural Services. Rome: Bulletin. 124, 10-11.

LE GUEN, S., PROST, C., DEMAIMAY, M., 2000. Critical comparison of three olfactometric methods for the identification of the most potent odorants in cooked mussels (*Mytilus edulis*). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, 1307-1314.

LAURA, E. R., BRUCE, M., MERILYN, M. H., 2013. Analysis of volatile compounds in New Zealand unifloral honeys by SPME–GC–MS and chemometric-based classification of floral source. Food Measure, 8, 81–91.

LOUVEAUX, J., MAURIZIO, A.,VORWOHL, G., 1978. International Commission For Bee Botany of IUBS, Methods of Melissopalynology. Bee World, 59, 139 157.

MANNAS¸ D., ALTUĞ, T., 2007. SPME/GC/MS and sensory flavour profile analysis for estimation of authenticity of thyme honey . International Journal of Food Science and Technology, 42, 133–138.

MANUEL, V. M., NAVAJAS, R., 2011. Aroma profile and physico-chemical properties of artisanal honey from Tabasco, Mexico International Journal of Food Science and Technology, 45, 1111–1118.

MANZANARES, A. B., HERNANDEZ-GARCIA, Z., GONZALEZ-RODRIGUEZ, R., SANTOS-VILAR, J. M., 2008. Characterisation of Honeydew Honeys Produced in Tenerife (Canary Islands). 1st World Honeydew Honey Symposium, Tzarevo, Bulgaria of unifloral honeys to most closely match thyme honey quality, 28-29

MARGHITAS, L.A., DEZMIREAN, D., POPESCU, O., MAGHEAR, O., MOISE, A., BOBİS, O., 2008. Correlation between ash content and electrical conductivity in honeydew honey from Romania. 1st World Honeydew Honey Symposium, Tzarevo, Bulgaria, 30.

MATOS, L. M. C., TRUGO, L., 2002. Aroma compounds in morrao de candeia (*Croton sp*.) ans assa –peıxe (*Vernoiasp.*) honeys , Italian journal of food science, 3-14.

MENDES, E., PROENCA, E. B., FERREIA, I. M. P. L.V. O., FERREIA, M. A., 1998. Quality evaluation of Portuguese honey. Carbohydrate Polymers, 37, 219-223.

MOREIRA , R. F. A., DE MARIA, C. A. B., PIETROLUONGO, M., TRUGO, L. C., 2010. Chemical changes in the volatile fractions of Brazilian honeys during storage under tropical conditions. Food Chemistry, 121, 697-704.

NURLU E., ERDEM U., OZTURK M., GUVENSEN A., TURK T., 2008: Landscape, Demographic Developments, Biodiversity and Sustainable Land Use Strategy: A Case Study on Karaburun Peninsula, Izmir, Turkey, 357-368

NURUL, S., SIEW, H. G., HALIM, A. S., 2013. Analysis of Volatile Compounds of Malaysian tualang honey using GC-MS, Tradit Complement Altern Med. 10(2):180-188.

ODDO, L. P., PIROB, R., 2003. Unifloral Honeys ,Quality Standarts Congress of Apimondia on Beekeeping, Ljubljana, Slovenia, August, 24-29.

ODDO, L. P., PIAZZA, M. G., SABATINI, A. G., ACCORTI, M., 2004. Characterization of unifloral honeys. Apidologie, 26, 453–485.

OUNCHEMOUKH, S., SCHWEİTZER, P. M., H, BACHIR BEY., DJOUDAD, K., LOUAILECHE, H., 2010. HPLC sugar profiles of Algerian honeys. Food Chemistry, 121, 561-568.

ÖDER, E., 1981. Bal içerisindeki Maddeler ve Bunların Balın Özelliklerine Etkileri. Gıda, 6 (5): 31-38.

PASINI, F., GARDINI, S., MARCAZZAN, L. G., MARIA, F. C., 2013. Buckwheat honeys: Screening of composition and properties. Food Chemistry, 141, 2802–2811.

PEREZ, R. A., BRUNETE, C. S., CALVO, R. M., TADEO, J. L., 2002. Analysis of Volatiles from Spanish Honeys by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Journal Agricultural and Food Chemistry, 50, 2633-2637.

PIASENZOTTO, L., GRACCO, L., CONTE, L., 2003. Solid phase microextraction (SPME) applied to honey quality control. Journal of the Science of Food and Agriculture, 83, 1037–1044.

PINO, J.A., FAJARDO, M., 2011. Volatile composition and key flavour compounds of spirits from unifloral honeys. International Journal of Food Science and Technology, 46, 994-1000.

PROST, C., SEROT, T., DEMAIMAY, M., 1998. Identification of the most potent odorants in wild and farmed cooked turbot (*Scophtalamus maximus L.*) Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 3214-3219.

PROST, C., HALLIER, A., CARDINAL, M., SEROT, T., COURCOUX P., 2004. Effect of storage time on raw sardine (*Sardina pilchardus*) Flavor and aroma quality. Journal of Food Science, 69, 198-203.

PRISER, C., ETIEVANT, P.X., NICLAUS, S.,BRUN, O., 1997. Representative Champagne Wine Extract for Gas Chromotography Olfactometry Analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, 3511-3514.

PRZYBYLOWSKI, P., WILCZYNSKA, A., 2001. Honey as an enviromental marker. Food Chemistry, 74, 289-291.

RIZELIO, V. M., L. TENFEN, R. S., GONZAGA, L. V., COSTA, A. C. O., FETT, R., 2012. Development of a fast capillary electrophoresis method for determination of carbohydrates in honey samples. Talanta. 93, 62-66.

RODRIGUEZ, G.O., SULBARAN, B., FERRER, A., RODRIGUEZ, B., 2004. Characterization of Honey Produced in Venezuela. Food Chemistry, 84, 499-502.

SANCHEZ, M. E., TURINA, A., DEL, V., GARCİA, D.A., NOLAN, M.V., PERILLO, M.A., 2004. Surface activity of thymol: implications for an eventual pharmacological activity, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 34, 77-86.

SANZ, M. L., GONZALEZ, M., LORENZO, C., SANZ, J., MARTINEZ-CASTRO, I., 2005. A contribution to the differentiation between nectar honey and honeydew honey. Food Chemistry, 91, 313-317.

SCHIEBERLE, P., 1995. Quantitation of important roast-smelling odorants in popcorn by stable isotope dilution assays and model studies on flavor formation during popping. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43, 2442-2445.

SCHIEBERLE, P., and RUISINGER, B., 2012. Characterization of the Key Aroma Compunds in Rape Honey by means of the Molecular Sensory Science Concept. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60, 4186-4194

SCHNEIDER, R., BAUMES, R., BAYANOVE, C., RAZAUNGLES, A., 1998. Volatile compounds involved in the aroma of sweet fortified wines from Grenache Noir. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 3230 -3237.

SCHNEIDER, R., RAZAUNGLES, A., AUGIER, C., BAUMES, R., 2001. Monoterpenic and Norisoprenoidic Glycoconjugates of Vitis vinifera

.cv.Melon B.As precursors of Odorants in Muscadet Wines, Journal of Chromatography A, 936,145-157.

SELLI, S., RANNOU, C., PROST, C., ROBIN, J., SEROT, T., 2006. Characterization of aroma-active compounds in rainbow trout eliciting an off-odor. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 9496−9502.

SIRLI, S., EVELIN, K., KRISTEL, V., 2015. Characterisation of the aroma profiles of different honeysand corresponding flowers using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry/olfactometry. Food Chemistr, 169, 34–40.

SORKUN, K., 2012. Türkiye'nin Nektarlı Bitkileri, Polenleri ve Balları. Palme Yayıncılık, İstanbul, 352 s.

SOLLNER, K., SCHIEBERLE, P., 2009. Decoding the key aroma compounds of a Hungarian-type salami by molecular sensory science approaches. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57, 4319-4327. Soria, A.C.

SUNAY, A. E., 2006. Balda Orjin Tespiti. Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 156 s. İstanbul.

SUNAY, A. E., BOYACIOGLU, D., 2008. Türk çam balının belirleyici özellikleri. 1. Uluslararası Muğla Arıcılık ve Çam Balı Kongresi. 25-27 Kasım, Muğla.

STEINHAUS, M., SCHIEBERLE, P., 2000. Comparison of the most odor-active compounds in fresh and dried hop cones (*Humulus lupulus L*. variety spalter select) based on gc-olfactometry and odor dilution technigues. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, 1776-1783.

ŞAHİNLER, N., ŞAHİNLER, S., GUL, A., 2001. Hatay Yöresi Ballarının Bileşimi ve Biyokimyasal Analizi. Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 6 (1-2): 93-108.

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

TERRAB, A., RECAMALES, A. F., HERNANZ, D., HEREDIA, F.J., 2004. Characterisation of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents. Food Chemistry, 88, 537-542.

TERRAB, A., LOURDES, G., HEREDIA, F. J., 2004. Colour characterisation of thyme and avocado honeys by diffuse reflectance spectrophotometry and spectroradiometry. European Food Research and Technology, 218, 488–492.

TERZI, E., YILMAZ, H., SAKAR,V., 2010. Bilecik ve Çevresinde Üretilen Ballarda Bulunan Polenlerin Araştırılması. MYO-ÖS 2010 Ulusal Meslek Yüksekokulları Öğrenci Sempozyumu Düzce.

TÜMEN, G., SATIL, F., DUMAN, H., BAŞER, K. H. C., 2000. Two New Records for the Flora of Turkey: Satureja icarica P.H. Davis, S. pilosa Velen Tr. J. of Botany, 24, 211-214.

UÇKUN, O., SELLİ, S., 2012. Kayseri çiçek balının aroma maddeleri bileşimi. GIDA, 37 (3): 157-164.

UÇKUN, O., 2011. Narenciye ve geven ballarının aroma ve aroma aktif bileşenlerinin bulunması. Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 90 s. Adana.

UNAL, C., KUPLULU, Ö., 2006. Chemical quality of strained honey consumed in Ankara. Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 53: 1-4.

VAZQUEZ, L., VERDU, A., MIQUEL, A., BURLO, F., CARBONELLBARRACHINA, A.A., 2007. Changes in physico-chemical properties, hydroxymethylfurfural and volatile compounds during concentration of honey and sugars in Alicante and Jijona turron. European Food Research and Technology, 225, 757-767.

VILA, D. H., MIRA, J. H., LUCENA, R. B., RECAMALES, A. F., 1999. Optimization of an extraction method of aroma compounds in white wine using ultrasound.Talanta, 50, 413-421.

VERZERA , A., CAMPISI, S., ZAPPALA, M., BONACCORSI, I., 2001. SPME-GC–MS analysis of honey volatile components for the characterization of different floral origin. American Laboratory, 18–21.

YILMAZ, H., 2000. Composition of honeys collected from eastern and sourth eastern Anatolia and effect of storage on HMF content and diastase activitiy Journal of Agricultural and Food Chemistry 25: 347-349.

WHITE, J. W., 1979. Composition of honey, in A Comprehensive Survey Honey, Bee Research Association, 157-194, London.

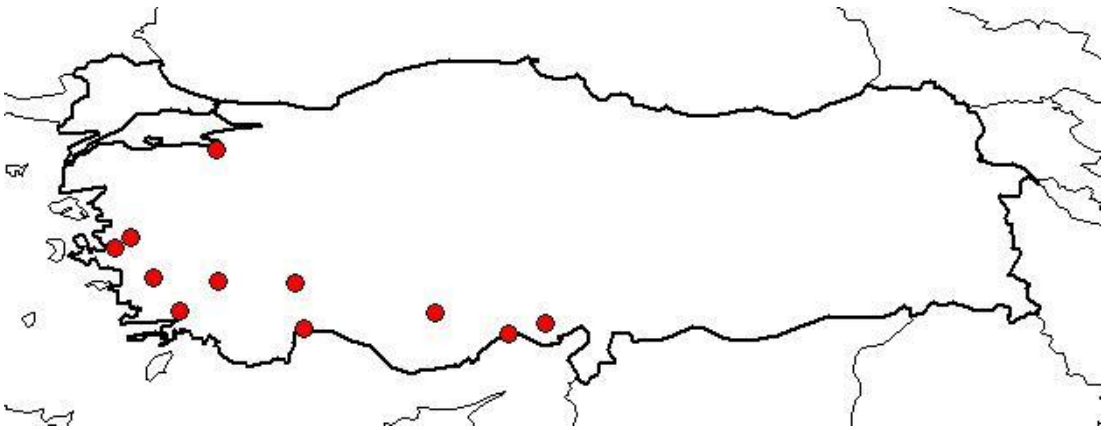
WHITE, J. W., 2003. Honey, in The Hive and The Honey Bee, 869-918.Ohio.

WOLSKI, T., TAMBOR, K., RYBAK, C. H., KEDZIA, B., 2006. Identification of honey volatile components by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Journal of Agricultural Science and Technology, 50: 2.

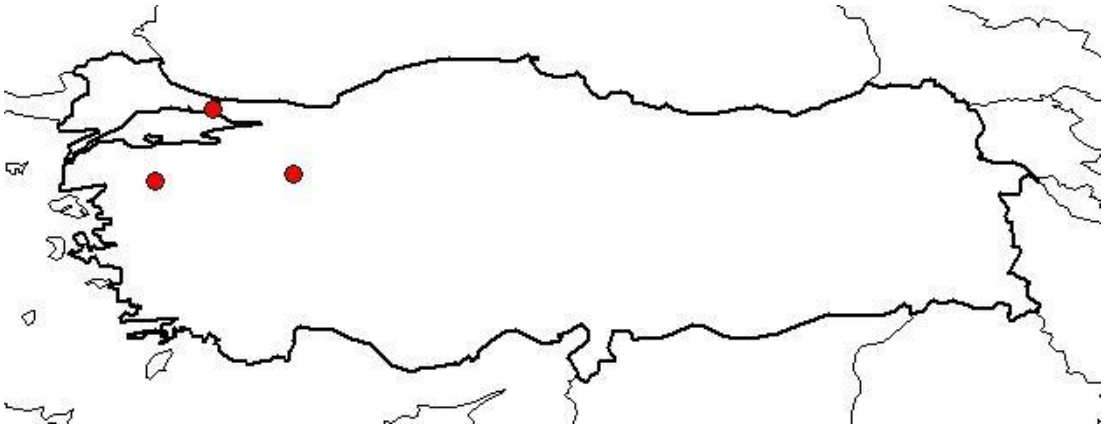
ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Samsun'da tamamladı.1997 yılında Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2003 yılında bu bölümden mezun oldu. 2011 yılına kadar özel sektörde gıda mühendisi olarak çalıştı. 2011 yılından itibaren Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığında Gıda mühendisi olarak çalışmaya devam etmektedir.

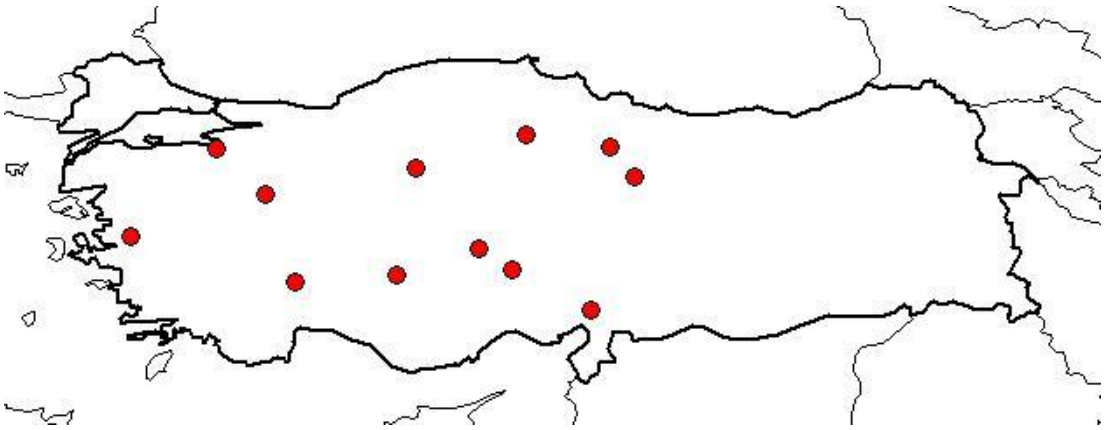
EKLER



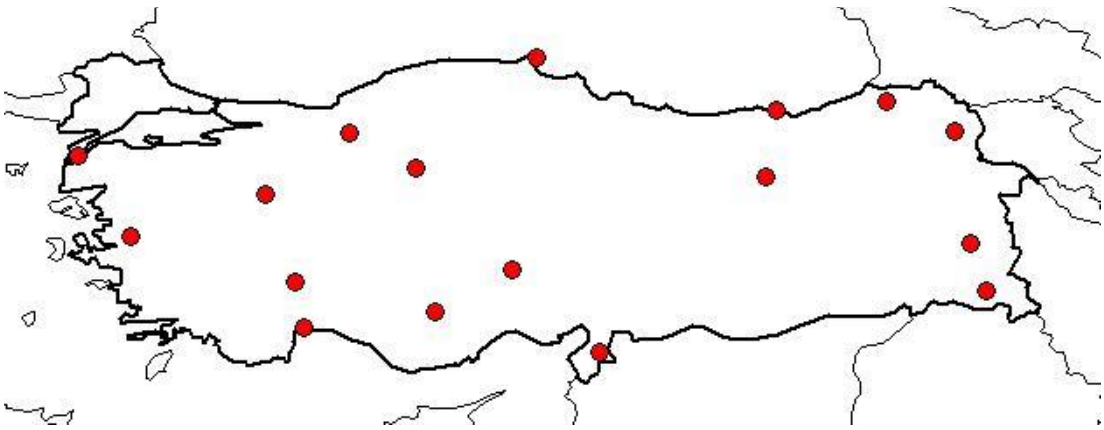
Ek Resim 1. Türkiyedeki *Satureja thymbra L*. polenine sahip bitkinin dağılımı (Anon, 2016b)



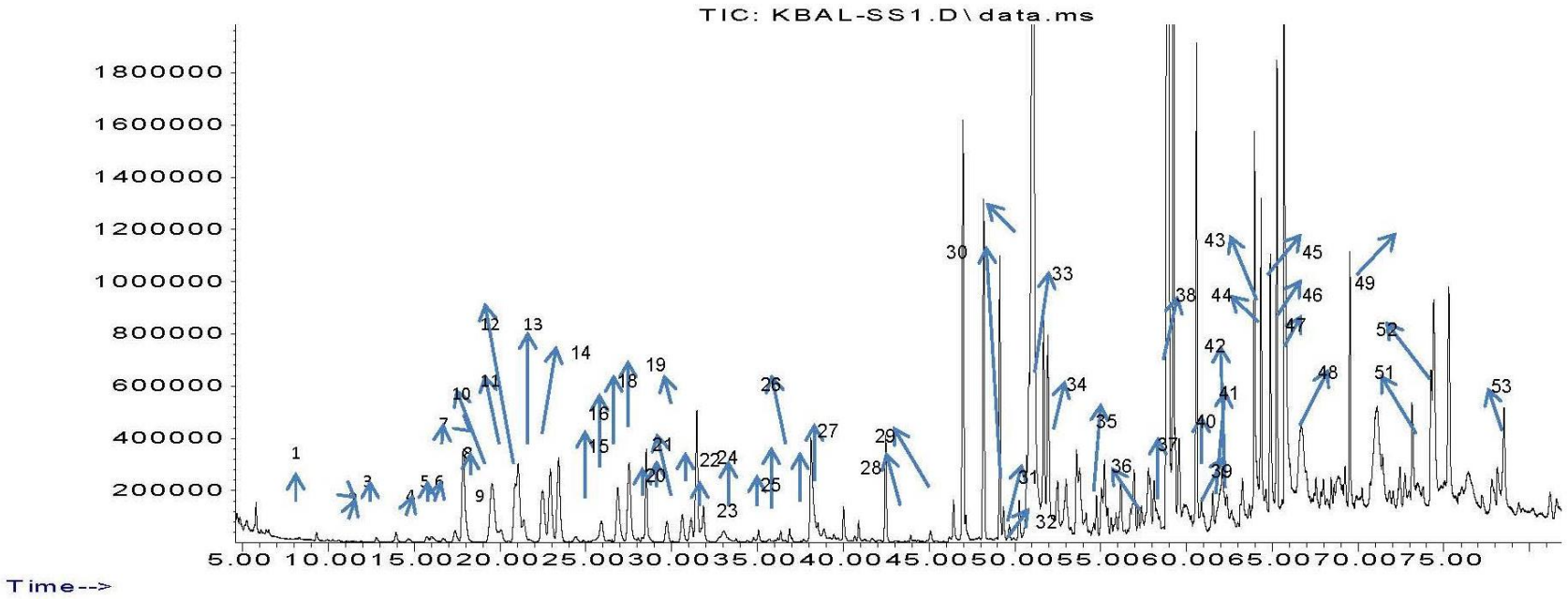
Ek Resim 2. Türkiyedeki *Carduus nutans L.* Subsp. polenine sahip bitkinin dağılımı (Anon, 2016b)



Ek Resim 3.Türkiyedeki *Astragalus angustifolius lam.* polenine sahip bitkinin dağılımı (Anon, 2016b)

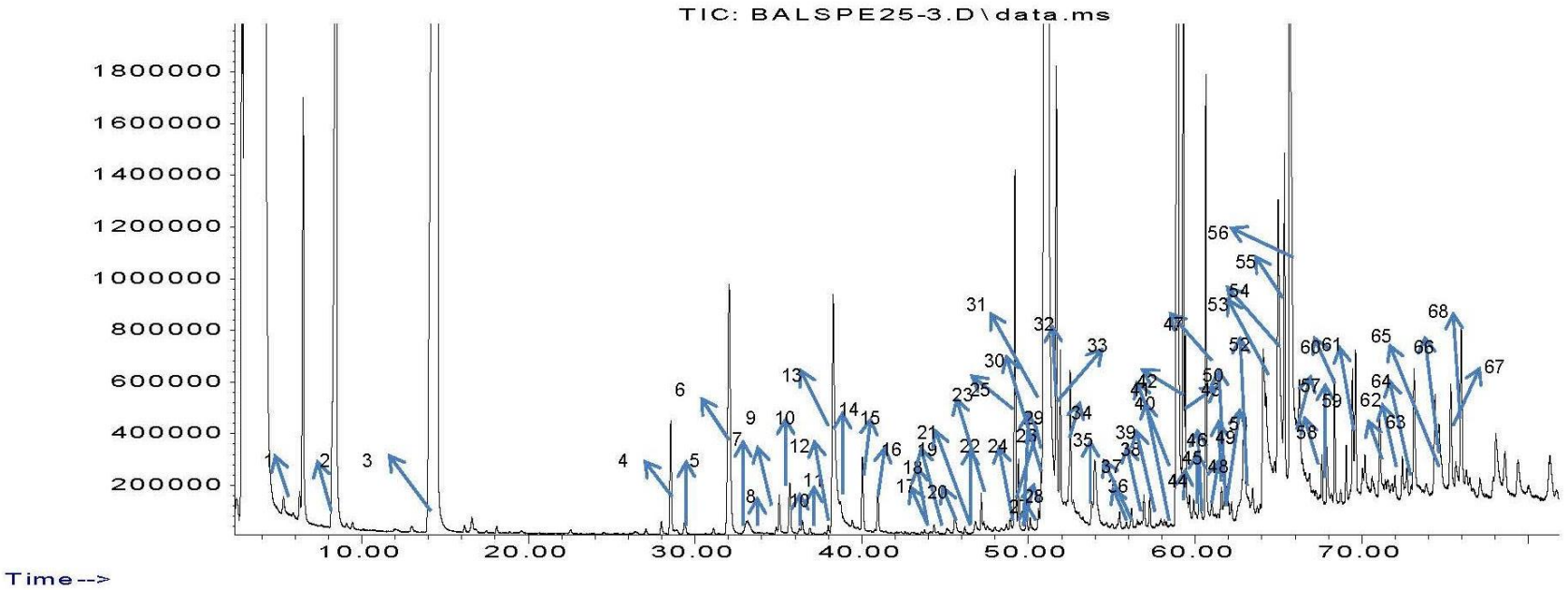


Ek Resim 4.Türkiyedeki *Medicago sativa L.* polenine sahip bitkinin dağılımı (Anon, 2016b)



1.siklooropil metil ketone 2.3 metil 1 bütanol 3-3 metil 3 bütanol 4.o-simen 5.m-simen 6.1 metil 3 propil benzen 7.n-butil benzen 8.4 etil o-xylene 9.p-simen 10.1,2,4 trimetil benzen 11.1 metil 2 propil benzen 12.2 etil p-xylene 13.4 etil m-xylene 14.1,2,3,5 tetrametil benzen 15.1,2,4,5 tetrametil benzen 16.furfural 17.2 etinil 1,4 dimetil benzen 18.1,2,3,4 tetrametil benzen 19.1 fenil 1 büten 20.benzaldehit 21.5 metil 2 furfural 22.3 metil gama bütiralaktan 23.5.gama bütiralakton 24.benzenasetaldehit 25.pentametilbenzen 26.3 piridin karboksialdehit 27.naftalin 28.anethol 29.feniletilalkol 30.benzilnitril 31.2 etil hekzanoik asit 32.2,5 furan dikarboksialdehit 33.metil 2 furoat 34.p-metil bi fenil 35.2,2 dimetil bifenil 36.timol 37.3,3 dimetil bifenil 38.3-3 dimetil bi fenil 39.3 hidroksi 4 fenil 2 bütanon 40.2 -2 dimetil 1-1 bifenil 41.2,3 metoksifenil alkol 42.fluorene 43.3,4,5 trimetil fenol 44.1,3 difenil 2 propanol 45.5 hidroksimetil furfural 46.3,4,5 trimetoksi benzaldehit 47.fenilasetik asit 48.heptadecane 49.beta ianol 50.heptacosane 51.hekzadekanoik asit 52.benzoik asit, 4 hidroksi 3-S dimetoksi hydranide 53.2 siklohekzan 1 one

Ek Şekil 1. Sıvı-Sıvı ekstraksiyon yöntemi sonucu tanımlanan aroma maddeleri kromotogramı



1.1 propanol 2.iso butil alkol 3. 3 metil 1 bütanol 4.1 pentanol 5.diaseton alkol 6.etil hidrazinasetat 7.asetik asit 8.furfural 9.iso butil laktat 10.2 asetil furan 11.2,4 dihidroksi 2,5 dimetil 3(2H) furan one 12.2,3 dihidro 3,5 dihidroksi 6 metil 4 H piran one 13.5 metil 2 furfural 14.2metil propanoik asit 15.3 metil gama butiralakton 16.gama butiralakton 17.bütanoik asit 18.fenil asetaldehit 19.3 metil bütanoik asit 20.3 piridin karboksialdehit 21.2 hidroksisiklopen 2 en1 one 22.metil nikotinat 23.malaate 24.benzil etil keton 25.anethol 26.hekanaik asit 27.siyan 2 furfural 28.fenil etil alkol 29.benzil nitril 30.2 fenil 2 butenal 31.3 hidroksi 4 piran 32. maltol 33. 2 etil hekzanoik asit 34. 2,5 furandikarboksialdehit 35.metil 2 furoat 36. fenol 37.pantalakton 38.1 metoksi 4 propil benzen 39.oktanoik asit 40. nonanoik asit 41.timol 42.2,3,5 trimetil fenol 43.3 hidroksi 4 fenil 2 bütanon 44.2,3,5,6 tetra hidroinden 45. 8 hidroksi linalol 46.dekanoik asit 47.3 hidroksi 1 metil 2 H indol 2 one 48.alfa butil gama butiralakton 49.4 metoksifeniletil alkol 50.2,4,5 trimetil fenol 51.2,3 dihidro benzofuran 52.3,4 dimetoksi benzaldehit 53.benzoik asit 54.isopnetil benzen 55.1,3 difenil 2 propanol 56.3,4,5 trimetoksi benzaldehit 57.fenil asetik asit 58.p anisic asit,metil ester 59. 2 fenil asetamide 60. 3 hidroksi 5,6 epoksi beta ionen 61.2 propil fenol 62.hamavanilik alkol 63.şiring aldehit 64.hekzadekanoik asit 65.4 hidroksi 3,5 dimetoksi benzoik asit metil ester 66.4 metoksibenzenasetik asit 67.4 fenol 68.4 hidroksi 3,5,5 trimetil 4-2 siklohekzen 1 one

Ek Şekil 2. Katı faz Ekstraksiyon yöntemi ile tanımlanan aroma maddeleri kromotogramı