

TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN ÇAM BALININ KİMYASAL PROFİLİ

Serap B. Çınar¹, Aziz Ekşi²

¹Ankara Gıda Kontrol Laboratuvarı, Yenimahalle Ankara

²Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Dışkapı Ankara

Geliş tarihi / Received: 16.03.2012

Kabul tarihi / Accepted: 05.04.2012

Özet

Toplam 100 çam balı örneğinin kimyasal bileşimi ve elektriksel iletkenliği belirlenmiştir. Bal örnekleri Muğla ilindeki 9 farklı yöreden 2006, 2007 ve 2008 sezonunda toplanmıştır. Bulgulara göre çam balı örnekleri %14.40-16.80 su, %25.97-36.38 fruktoz ve %18.97-35.10 glukoz içermektedir. Fruktoz/glukoz oranı 1.01-1.44 arasında değişmektedir. Balın başat mineral bileşeni 1236-2554 mg/kg ile potasyumdur ve onu magnezyum (40.1-77.4 mg/kg), kalsiyum (25.6-93.6 mg/kg) ve sodyum (19.6-99.6 mg/kg) izlemektedir. K/Na oranı 21.2-80.9 arasındadır. Elektriksel iletkenlik ise 0.82-1.82 mS/cm arasında değişmektedir. Çam balının toplam asitliği 17.98-35.59 meq/kg, prolin miktarı ise 301-977 mg/kg arasında bulunmuştur. Hasat yılına göre örneklerin glukoz, sakkaroz ve maltoz miktarı ile elektriksel iletkenliği arasındaki farklar istatistik olarak önemli ($P>0.01$) bulunmuştur. Buna karşılık nem, fruktoz, kül, potasyum, magnezyum, kalsiyum, sodyum, prolin miktarı ve ayrıca toplam asitlik açısından farklar hasat yılına göre önemli değildir ($P<0.01$).

Anahtar kelimeler: Çam balı, kimyasal bileşim, şeker profili, mineral profili, asit profili, gerçeklik kontrolü

CHEMICAL PROFILE OF PINE HONEY PRODUCED IN TURKEY

Abstract

Chemical composition and electrical conductivity of 100 pine honey samples were investigated. The samples were collected from different 9 localities in Mugla province at 2006, 2007 and 2008. The results showed that honey samples contained 14.40-16.80% water, 25.97- 36.38% fructose and 18.97- 35.10% glucose. The ratio of fructose/glucose changed between 1.01-1.44. The major mineral constituent of pine honig was potassium (1236- 2554 mg/kg), and it was followed by magnesium (40.1- 77.4 mg/kg), calcium (25.6- 93.6 mg/kg) and sodium (21.8- 80.8 mg/kg). The ratio of K/Na was found between 21.2-80.9. Electrical conductivity of samples varied from 0.82 to 1.82 mS/cm. Total acidity of samples changed between 17.98- 35.59 meq/kg while proline content varied between 301-977 mg/kg. The glucose, sucrose and maltose content and electrical conductivity of the samples showed significant differences in terms of harvest year ($P<0.01$). However, moisture, fructose, ash, potassium magnesium, calcium, sodium and proline amounts as well as total acidity of the samples did not show any significant differences due to harvest year ($P>0.01$).

Keywords: Pine honey, chemical composition, sugar profile, mineral profile, acid profile, authenticity control

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ aeksi@ankara.edu.tr,

☎ (+90) 312 596 1180

☎ (+90) 312 317 8711

GİRİŞ

Türkiye ekolojik farklılıkları ve biyolojik çeşitliliği sayesinde bal üretimi için en elverişli ülkelerden biridir. FAO verilerine göre dünyada 74 milyon kovan bulunmaktadır ve 1.4 milyon ton bal üretilmektedir. Çin 7.4 milyon kovan ile birinci sırayı almaktadır. Çin'i sırası ile Türkiye, Arjantin, Ukrayna ve ABD izlemektedir (1).

Arının (*Apis mellifera*) yararlandığı kaynağa göre bal, çiçek balı ve salgı balı olmak üzere başlıca 2 gruba ayrılmaktadır. Çiçek balının kaynağı bitki çiçeklerinin nektarıdır. Bu grubun başlıca örnekleri ıhlamur, yonca, sitrus, pamuk, kekik ve akasya balıdır. Salgı balının kaynağı ise bitkilerin veya bitki üzerinde yaşayan böceklerin salgısıdır. Bu grubun tipik örnekleri ise çam, meşe, köknar ve yaprak balıdır (2).

Salgı balının en yaygın örneği kuşkusuz çam balıdır. Çam balı için arının yararlandığı kaynak, belirli çam türlerinin özsuyu ile beslenen bir böceğin (*Marchalina hellenica*) salgısıdır. Dünya çam balının yaklaşık %90'ı Türkiye'de, Türkiye'de üretilen çam balının ise yaklaşık %80'i Anadolu'nun güney-batı köşesindeki Muğla bölgesinde üretilmektedir (3).

Son 20 yılda balın kimyasal bileşimine ilişkin çok sayıda araştırma yayınlanmıştır. Bunun başlıca nedeni sağlıklı beslenme bilincine bağlı olarak bal tüketimini artmasıdır. Tüketime kıyasla üretimin yetersizliği bir yönüyle de taşışın yaygınlaşmasına yol açmıştır. Taşışın kanıtlanması ise öncelikle balın doğal kimyasal bileşiminin ve değişkenliğinin bilinmesini gerektirmektedir.

Perez et al. (4)'e göre balın kimyasal bileşimi öncelikle arının yararlandığı bitkilere bağlıdır. Bitkilerin özellikleri ise yöre ve yıl gibi ekolojik faktörlere göre değişmektedir ve bu değişkenlik nektara ve salgiya da yansımaktadır. Bu nedenle balın kimyasal bileşiminin değerlendirilmesinde bu iki faktörün mutlaka dikkate alınması gereklidir.

Balın kimyasal açıdan tanımlanmasında en önemli kriter kuşkusuz içerdiği sudur. Katı madde içeriği ise özellikle şeker, mineral, asit ve aminoasit profili ile tanımlanmaktadır. Fiziksel özelliklerden elektrik iletkenliği de bu açıdan önemlidir.

Balın fiziksel, kimyasal ve mikrobiyel stabilitesi öncelikle nem içeriğine bağlıdır. Su miktarı düşük ise fermantasyon, yüksek ise kristalizasyon olasılığı artmaktadır (5, 6). Balın su miktarına ilişkin kaynaklarda yer alan en düşük değer %13.0 (7), en yüksek değer ise %22.6'dır (8). Bununla birlikte balın su oranı çoğunlukla %16.0-18.5 aralığındadır (9).

Balın su dışındaki başlıca bileşeni sakkaritlerdir. Bogdanov et al (10)'a göre balın katı maddesinin %95'i sakkaritlerden oluşmaktadır. Weston et al. (11)'a göre sakkaritler içinde oligosakkaritlerin payı yaklaşık %17, monosakkaritlerin payı yaklaşık %62'dir ve monosakkaritlerin başat olanları fruktoz ve glukozdur.

İspanya'da üretilen nektar ve salgı ballarında fruktoz miktarı Soria et al (7)'e göre %23.2- 39.9, Sanz et al (12)'e göre ise %29.2-45.2 arasında değişmektedir. Bunun gibi glukoz miktarı da Soria et al (7)'e göre %19.3-31.2, Sanz et al (12)'e göre %22.3-38.0 arasındadır. Glukoz/ fruktoz oranı ise 1.13-1.36 arasında bulunmaktadır. Oddo et al (9) tarafından salgı ballarında saptanan fruktoz miktarı %28.7-36.2, glukoz miktarı %21.3-31.1, fruktoz/ glukoz oranı 1.01-1.48 arasındadır. Crane (13)'e göre glukoz/su oranı da balın fiziksel stabilitesini belirleyen önemli bir kriterdir ve eğer bu oran 1.75'ten büyük ise balın granülasyon olasılığı artmaktadır.

Balda saptanan sakkaroz miktarı Anupama et al. (8) ve Oddo et al. (9)'e göre maksimum %5.7, Mateo ve Bosch-Reig (14)'e göre ortalama %0.21'dir. Balın ayrıca maltoz, erloz, melezitoz, izomaltoz, rafinoz vb. sakkaritler içerdiği de bildirilmektedir (11, 12).

Abu-Tarbaush et al. (15) ve Singh ve Bath (16)'a göre balın kül ya da toplam mineral miktarı yörenin bitki örtüsüne bağlıdır. Balın kül miktarı Morinova et al. (17)'in bulgularına göre %0.365-0.709, Soria et al. (7)'in bulgularına göre ise %0.003-0.999 arasındadır. Ivanov (18)'a göre salgı balının çiçek balından bir farkı da daha fazla kül içermesidir.

Rodriguez-Ottero et al. (19)'e göre balın başat minerali potasyumdur ve küldeki oranı %38.5 dolayındadır. Bu olgu başka araştırmalar tarafında da doğrulanmaktadır. Nitekim Latorre et al (20)'nin

bulgularına göre İspanya’nın Galiçya yöresi balları ortalama olarak 1345 mg/kg potasyum içerirken, sodyum 115 mg/kg, magnezyum 77 mg/kg, demir 5.2 mg/kg ve çinko 3.7 mg/kg düzeyindedir. Portekiz’in Lusa yöresi ballarında ortalama 1510 mg/kg potasyum bulunurken 261 mg/kg sodyum, 59 mg/kg kalsiyum ve 36 mg/kg magnezyum saptanmıştır (21).

Balların kökeninin belirlenmesinde yararlanılan kriterlerden biri de elektriksel iletkenliktir. Bu değer bazı kaynaklara göre (16, 22) organik asit, protein, şeker ve mineral miktarına bağlıdır. Piazza et al. (23)’e göre ise kül miktarı ile elektriksel iletkenlik arasında doğrusal bir korelasyon vardır. Genellikle salgı ballarının elektriksel iletkenliğinin çiçek ballarından daha fazla olduğu bildirilmektedir (10).

Balın asitliği esas olarak glukonik asit ve diğer organik asitlerden ileri gelmektedir. Değişik araştırmaların bulgularına göre balın toplam asitliği %11.2- 59.6 meq/ kg, serbest asitliği %11.2-53.5 meq/kg, laktonik asitliği %0.0-13.9 meq/kg arasında değişmektedir (7, 12, 24). Balın potansiyel asitliğini yansıtan pH değeri ise farklı kaynaklara göre 3.59- 5.46 arasındadır (8,12). Perez et al. (4) ve Ivanov (18)’a göre salgı balının pH değeri nektar balına göre düşüktür.

Balın protein miktarı oldukça düşük (%0.33-1.19) olmakla birlikte (25) 23 farklı aminoasit içermektedir. Aminoasitlerin başat olanı prolindir. Prolin arı kaynaklıdır ve aminoasit toplamındaki payı %80-90 dolayındadır (26, 27). Oddo (9)’nun bulgularına göre salgı balının ortalama prolin miktarı (468 mg/kg) akasya, koza ve biberiye balına göre yüksek iken kestane, narenciye, okaliptus, ayçiçeği balına göre düşüktür. Meda et al. (27)’in bulgularına göre balın prolin miktarı 438- 2169 mg/kg gibi oldukça geniş bir aralıkta salınmaktadır.

Çam balı, üretimi kısıtlı olduğu için tağşişi en yaygın gıdalardan biridir. Tağşişin önlenmesi ya da gerçeklik kontrolü için öncelikle doğal kimyasal profilinin tanımlanması gereklidir. Dünyada çam balının üretildiği başlıca ülke Türkiye’dir. Ancak üretilen çam balının kimyasal profili ve yıllara göre değişkenliği konusundaki bilgiler yeterli değildir. Bu araştırma Türkiye’de üretilen çam balının kimyasal bileşimi hakkındaki bilgilere katkıda bulunmak amacı ile yapılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Araştırma materyali 100 farklı çam balı örneğinden oluşmaktadır. Örnekler; 2006, 2007 ve 2008 hasat yıllarında, Muğla ilindeki 9 farklı yöreden sağlanmıştır. Daha önce de değinildiği gibi dünya çam balının yaklaşık %90’ı Türkiye’de, Türkiye’deki çam balının ise yaklaşık %80’i bu bölgede üretilmektedir. Çam balı örneklerinin yıl ve yöre dağılımı Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1.Çam bal örneklerinin (N=100) yöre ve yıl dağılımı

Yöre/Yıl	2006	2007	2008	Toplam
Muğla	5	4	5	14
Söke	3	3	3	9
Bodrum	3	3	3	9
Datça	6	5	3	14
Marmaris	8	4	4	16
Köyceğiz	3	3	3	9
Ula	6	3	3	12
Ortaca	2	2	3	7
Fethiye	4	3	3	10
Toplam	40	30	30	100

Bal örnekleri, Muğla Arıcılar Birliği (Muğla Beekeepers Association)’nin yardımı ile farklı üreticilerden toplanmıştır.

Yöntem

Bal örneklerinde su, şeker (fruktoz, glukoz, sakkaroz, maltoz), mineral (kül, potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum), asitlik (serbest, laktonik ve toplam), prolin ve elektriksel iletkenlik analizi yapılmıştır.

Su miktarı kılma indisi üzerinden hesaplanmıştır (28) ve örneklerin refraktif indeksi ABBE tipi BOUSH & LAMB marka refraktometre ile ölçülmüştür.

Şeker analizi HPLC yöntemi ile (29) yapılmış ve bu amaçla AGILENT marka ve 1100A model HPLC sistemi, refraktif indeks dedektör, amin modifiye silikajel kolon (250x4.6mm) kullanılmıştır. Uygulanan yöntemde göre mobil faz asetonitril/su (80/20), kolon sıcaklığı 30°C ve akış debisi 1 mL/dakikadır.

Kül analizi 600 °C’de gerçekleştirilmiş ve tartım farklarından kül miktarı hesaplanmıştır (28). Mineral

analizi için önce 0.5 gram bal örneği üzerine 7.5 mL %65'lik nitrik asit eklendikten sonra mikrodalga sistemde yakılmış ve berrak kalıntı ultra saf su ile 10 ml'ye tamamlanmıştır. Daha sonra potasyum (K), sodyum (Na), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) elementlerinin absorbanları VARIAN marka, VISTA MPX model ICP-OES sistemi ile ölçülmüştür (30).

Elektriksel iletkenlik ölçümü, 20 gram balın 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlanarak hazırlanan çözeltide gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için RADIOMETER marka, CDM 230 model kondüktometre aygıtı kullanılmıştır (31). Sonuç mS/cm olarak ifade edilmiştir.

Serbest asitlik analizi için bal örneği pH8.5'e 0.05M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Laktonik asitlik için ise aynı örnek üzerine 10 mL daha 0.05M NaOH çözeltisi eklendikten sonra pH 8.3'e 0.05M HCl çözeltisi ile geri titre edilmiştir. Toplam asitlik bu ikisinin toplamından hesaplanmış ve sonuçlar meq/kg olarak ifade edilmiştir (28).

Prolin analizi için bu aminoasidin ninhidrin ile oluşturduğu rengin absorban ölçümüne dayanan spektrofotometrik yöntem (31) uygulanmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI

Araştırma sonuçları; nem miktarı ve şeker profili, mineral profili ve elektriksel iletkenlik, asit fraksiyonları ve prolin miktarı olmak üzere 3 başlık altında tartışılacaktır.

Su miktarı ve şeker profili

Su miktarı balın tanımlanmasında kullanılan başlıca kriterlerden biridir. Dolaylı olarak kuru madde miktarını gösterdiği için de önemlidir. Katı maddeyi oluşturan başlıca bileşik grubu sakkaritler olduğu için su miktarı ve şeker profili sonuçları birlikte tartışılmıştır.

Bal örneklerinin su ve şeker miktarına ilişkin sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir. Bu verilere göre çam balı örneklerinde su miktarı %14.40-16.80 gibi oldukça dar bir aralıkta salınmaktadır. Varyasyon katsayısı da (3.42) bağlı değişkenliğin çok düşük olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 2. Çam balının su miktarı ve şeker profili (N=100)

Özellik	Yıl	Değişim Aralığı	$\bar{X} \pm S_x^*$	CV
Su %	2006	14.40-16.40	15.54±0.08 ^a	3.42
	2007	14.60-16.80	15.61±0.10 ^a	3.47
	2008	14.80-16.40	15.74±0.10 ^a	3.37
	Toplam	14.40-16.80	15.62±0.09	3.43
Fruktoz %	2006	27.40-36.38	32.80±0.28 ^a	5.48
	2007	25.97-36.36	32.28±0.40 ^a	6.82
	2008	30.16-35.26	32.55±0.29 ^a	4.89
	Toplam	25.97-38.38	32.57±0.19	5.72
Glukoz %	2006	23.39-35.10	29.26±0.39 ^a	8.45
	2007	18.97-32.79	24.35±0.52 ^b	11.76
	2008	23.62-31.12	27.82±0.32 ^a	6.27
	Toplam	18.97-35.10	27.36±0.32	11.54
Sakkaroz %	2006	0.00-2.79	0.41±0.12 ^a	192.10
	2007	1.13-2.75	1.86±0.09 ^a	25.15
	2008	0.00-2.45	1.57±0.12 ^a	41.99
	Toplam	0.00-2.79	1.19±0.09	77.77
Maltoz %	2006	0.00-6.19	2.57±0.27 ^a	62.25
	2007	2.25-6.10	4.31±0.18 ^a	23.23
	2008	0.26-5.67	1.98±0.18 ^b	50.30
	Toplam	0.00-6.19	2.92±0.16	55.24
Fru+Glu %	2006	50.79-71.02	62.06±0.64 ^a	6.52
	2007	44.94-66.94	56.63±0.86 ^b	8.28
	2008	54.67-66.07	60.38±0.54 ^a	4.93
	Toplam	44.94-71.02	59.93±0.46	7.58
Fru/Glu	2006	1.02-1.23	1.13±0.01 ^c	5.21
	2007	1.04-1.44	1.34±0.02 ^a	7.28
	2008	1.02-1.33	1.17±0.01 ^b	5.25
	Toplam	1.01-1.44	1.20±0.10	9.57
Glu/Su	2006	1.48-1.75	1.63±0.02 ^a	6.22
	2007	1.26-1.76	1.52±0.03 ^c	9.32
	2008	1.48-1.76	1.66±0.02 ^b	5.10
	Toplam	1.26-1.76	1.57±0.01	8.60

*Farklı harf taşıyan gruplar arasındaki farklılık istatistik olarak önemlidir (P<0.01)

Su miktarına ilişkin minimum ve maksimum değerler diğer araştırmalarda belirtilen limitler (%13.0-22.6) arasındadır (7, 8). Ancak ortalama değer (% 15.62), Oddo et al. (9) tarafından farklı orijinli ballarda belirlenen ortalama değerlere göre (%16.0 ile %18.5 arasında) düşüktür. Bu farkın başlıca nedeni, Avrupa ile Türkiye arasındaki iklim farkı olabilir. Varyans analizi, su miktarı açısından örnekler arasındaki farkların hasat yılına göre önemsiz (P>0.01) olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2'deki bulgulara göre çam balının başat şekeri fruktozdur. Fruktoz miktarı %25.97-36.38 arasında bulunmaktadır. Daha düşük olmakla birlikte glukoz miktarı (%18.97-35.10) da fruktoz miktarına yakındır. Buna bağlı olarak fruktoz /glukoz oranı 1.01-1.44 arasında değişmektedir. Bu bulgular ile Oddo et al. (9), Soria et al. (7) ve

Sanz et al. (12)’in bulguları arasında belirgin bir fark yoktur. Bunun gibi fruktoz+glukoz miktarı ve glukoz/su oranı da literatürdeki verilerle uyumludur. Çam balına özgü bir farklılık söz konusu değildir.

Bazı çam balı örneklerinde sakkaroz ve maltoz bulunmazken diğer örneklerde az da olsa sakkaroz ve maltoz saptanmıştır. Bulunan maksimum miktar sakkaroz için %2.79, maltoz için %6.19’dur. Mateo ve Bosch-Reig (14) salgı balında ortalama %0.21 sakkaroz ve %4.90 maltoz bulunduğunu bildirmektedir. Weston et al. (11)’e göre ise salgı balında %5.5 maltoz bulunabilmektedir. Dolayısı ile sakkaroz ve maltoz miktarına ilişkin bulgular da diğer araştırma bulguları ile çelişkili değildir.

Varyans analizi, yıllara göre fruktoz miktarı açısından örnekler arasındaki farkların önemsiz ($P>0.01$), buna karşılık glukoz, sakkaroz, maltoz, fru/glu, glukoz+fruktoz ve glukoz/su arasındaki farkların önemli ($P<0.01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 2).

Mineral profili ve elektriksel iletkenlik

Çam balı örneklerinde saptanan toplam mineral (kül), K, Mg, Ca ve Na miktarı ve ayrıca elektriksel iletkenlik düzeyine ilişkin analiz sonuçları Çizelge 3’te verilmiştir.

Çizelge 3’teki verilere göre çam balının kül miktarı ortalama %0.54’tür ve %0.29-0.69 arasında değişmektedir. Külün başat bileşeni potasyumdur. Potasyum miktarı 1236-2554 mg/kg arasında değişmektedir. Potasyumu 40.1-77.4 mg/kg ile magnezyum 25.6-93.6 mg/kg ile kalsiyum ve 19.6-49.2 mg/kg ile sodyum izlemektedir. Potasyum /sodyum oranı ortalama 43.2’dir ve 21.2-80.9 arasında değişmektedir. Kalsiyum ve sodyum oldukça geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Mineral bileşiklere ilişkin bulgular Latorre et al. (20), Popek (32), Sanz et al. (12) Ivanov (18) ve Silva et al. (21)’in bulguları ile uyumludur.

Varyans analizine göre örnekler arasında kül, K, Mg ve Ca miktarı açısından hasat yılına göre istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur ($P<0.01$). Buna karşılık Na ve K/Na miktarı miktarları arasındaki farklar yıllara göre önemlidir ($P<0.01$).

Elektriksel iletkenlik 0.82-1.82 mS/cm arasındadır ve ortalama 1.26 mS/cm’dir (Çizelge 3). Popek

Çizelge 3. Çam balının mineral profili ve elektriksel iletkenliği (N=100)

Özellik	Yıl	Değişim Aralığı	$\bar{X}\pm Sx^*$	CV
Total kül %	2006	0.33-0.68	0.53±0.01 ^a	15.30
	2007	0.22-0.66	0.51±0.02 ^a	21.98
	2008	0.29-0.69	0.54±0.02 ^a	18.94
	Toplam	0.22-0.69	0.53±0.01	18.49
Potasyum mg/kg	2006	1236-2536	1920±52 ^a	17.23
	2007	1236-2068	1805±43 ^a	13.08
	2008	1550-2554	2003±51 ^a	14.05
	Toplam	1236-2554	1910±30	15.58
Magnezyum mg/kg	2006	41.5-77.2	56.9±1.4 ^a	15.06
	2007	40.1-74.0	55.5±2.1 ^a	20.81
	2008	41.6-77.4	57.8±1.6 ^a	14.82
	Toplam	40.1-77.4	56.7±1.0	16.75
Kalsiyum mg/kg	2006	25.6-93.4	55.7±3.0 ^a	33.93
	2007	25.6-89.4	49.1±3.2 ^a	36.05
	2008	25.6-93.6	60.1±3.3 ^a	30.39
	Toplam	25.6-93.6	55.0±1.9	33.92
Sodyum mg/kg	2006	19.6-99.6	44.9±2.9 ^a	41.25
	2007	19.6-83.6	49.1±3.5 ^a	39.01
	2008	31.8-83.8	54.9±3.0 ^a	29.90
	Toplam	19.6-99.6	49.2±1.8	37.45
K/Na	2006	21.2-80.9	48.0±2.5 ^a	32.96
	2007	23.1-63.4	41.4±2.3 ^a	30.80
	2008	29.3-54.6	38.7±1.5 ^a	21.42
	Total	21.2-80.9	43.2±1.4	31.27
Elektriksel iletkenlik mS/cm	2006	0.96-1.71	1.30±0.03 ^a	12.67
	2007	0.82-1.44	1.16-0.04 ^b	17.40
	2008	1.03-1.82	1.31±0.03 ^a	11.90
	Toplam	0.82-1.82	1.26±0.02	14.64

*Farklı harf taşıyan gruplar arasındaki farklılık istatistik olarak önemlidir ($P<0.01$)

(32), Oddo et al. (9) ve Şahinler ve Gül (33) tarafından salgı balında saptanan ortalama elektriksel iletkenlik değerleri de buna yakındır ve sırası ile 0.997 mS/cm, 1.20 mS/cm ve 1.13 mS/cm’dir. Varyans analizi, elektriksel iletkenlik açısından hasat yılına göre bal örnekleri arasındaki farkın önemli ($P<0.01$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 3).

Asit fraksiyonları ve prolin miktarı

Bal örneklerinde saptanan serbest, laktonik ve toplam asitlik düzeyleri Çizelge 4’te verilmiştir. Balın başat aminoasidi olan prolin miktarı da aynı çizelgede yer almaktadır.

Çizelge 4’teki verilere göre çam balının pH değeri 3.99-5.12 ve toplam asitliği 17.98-35.59 meq/kg arasındadır. Serbest asitlik 20.19-30.68 meq/kg arasında iken laktonik asitlik 0.97-4.89 meq/kg arasında değişmektedir. Bu veriler, diğer araştırmaların (7, 12, 24, 34) bulguları ile uyumludur.

Çizelge 4. Çam balının başlıca asit fraksiyonları (N=100)

Özellik	Yıl	Değişim Aralığı	$\bar{X} \pm Sx^*$	CV
pH değeri	2006	3.95-4.95	4.47±0.05 ^a	7.47
	2007	3.97-5.00	4.43±0.06 ^a	7.72
	2008	3.99-5.12	4.51±0.06 ^a	7.16
	Toplam	3.95-5.12	4.47±0.03	7.41
Serbest asitlik meq/kg	2006	16.98-30.68	24.81±0.58 ^a	14.67
	2007	17.32-30.65	24.99±0.62 ^a	13.64
	2008	20.19-30.65	25.19±0.56 ^a	12.07
	Toplam	16.98-30.68	24.97±0.34	13.50
Laktonik Asitlik meq/kg	2006	1.00-4.45	2.53±0.15 ^a	38.14
	2007	1.43-4.94	2.56±0.18 ^a	38.68
	2008	0.97-4.85	2.66±0.19 ^a	38.72
	Toplam	0.97-4.94	2.58±0.10	38.13
Total Asitlik meq/kg	2006	17.98-35.14	27.34±0.71 ^a	16.44
	2007	18.88-35.59	27.55±0.78 ^a	15.46
	2008	21.67-35.22	27.84±0.64 ^a	12.64
	Toplam	17.98-35.59	27.55±0.41	14.94
Prolin mg/kg	2006	360-864	636±18 ^a	17.57
	2007	331-977	603±35 ^a	31.70
	2008	301-888	588±33 ^a	31.06
	Toplam	301-977	612±16	26.28

*Farklı harf taşıyan gruplar arasındaki farklılık istatistik olarak önemlidir ($P<0.01$)

Varyans analizi serbest ve toplam asitlik ve diğer asit fraksiyonları açısından bal örnekleri arasında yıla göre önemli bir fark bulunmadığını ($P>0.01$) göstermiştir.

Prolin miktarı 301-977 mg/kg arasında bulunmuştur ve Meda et al. (27)'in bulguları (437- 2169 mg/kg) gibi değişim aralığı oldukça geniştir. Çam balı örneklerinin prolin miktarı açısından farklılıkları da hasat yılına göre önemsizdir ($P>0.01$).

Çam balı için tanı kriterleri

Varyans analizi, çam balının bileşenlerinin hasat yılına göre değişkenliğinin birbirinden farklı olduğunu göstermektedir. Hasat yılına göre glukoz, sakkaroz ve maltoz miktarı ile elektrik iletkenliği arasındaki farklar önemli ($P<0.01$) iken nem, fruktoz, kül, potasyum, magnezyum, kalsiyum, sodyum ve prolin miktarı ile titrasyon asitliği arasındaki farklar önemsizdir ($P>0.01$). Hasat yılına göre miktarları arasındaki farklar önemli bulunmayan çam balı bileşenlerinin %99 güven aralığı Çizelge 5'te verilmiştir.

Değişkenliği daha az olan ve Çizelge 5'te verilen bileşenlere ilişkin limitler çam balının kimyasal karakterizasyonu ve gerçeklik kontrolü açısından diğerlerinden daha önemlidir. Çünkü olası bir hile veya tağşiş öncelikle bu özelliklere ilişkin limitlerin aşılmasına yol açacaktır.

Çizelge 5. Çam balı için tanı değerleri

Özellik	% 99 güven aralığı
Nem %	15.5 - 15.8
Toplam Asitlik meq/kg	26.5- 28.6
Serbest Asitlik meq/kg	24.1- 25.9
Fruktoz %	32.1- 33.1
Glukoz %	26.5- 28.2
Fru/Glu	1.17- 1.23
Kül %	0.50- 0.55
Potasyum mg/kg	1832-1989
Magnezyum mg/kg	54.2- 59.2
Kalsiyum mg/kg	50.1- 59.9
K/Na	39.6- 46.8
Prolin mg/kg	569- 654

SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu araştırma doğal çam balının kimyasal bileşimi konusundaki bilgilere katkıda bulunmak amacı ile yapılmıştır. Araştırma materyalinin dünyada başlıca çam balı üretim bölgesi olan Muğla yöresinden sağlanması ve üç farklı hasat yılını kapsamaması bu katkının önemini artırmaktadır.

Bulgulara göre çam balının nem içeriği ortalama %15.62'dir. İçerdiği başlıca şekerler fruktoz (ortalama %32.55) ve glukoz (ortalama %27.36)'dur. Sakkaroz ve maltoz miktarı beklendiği gibi düşüktür. Kül miktarı ortalama %0.53'tür ve külün başat bileşeni ortalama 1910 mg/kg ile potasyumdur. Magnezyum ve kalsiyum miktarı birbirine oldukça yakındır (sırası ile 55.7 mg/kg ve 55.0 mg/kg). Toplam asitliği ortalama 27.84 meq/kg, prolin miktarı ise 612 mg/kg'dır.

Gıdaların kimyasal profilinin tanımlanmasında başlıca bileşenlerin doğal değişim aralığı da önemlidir. Çam balının çoğu bileşeni, diğer nektar ve salgi ballarındaki değişim aralığında kalmakla birlikte, daha dar bir aralıkta salınmaktadır. Toplam asitliğin değişim aralığı diğer ballarda 11.2-57.3 meq/kg iken (7, 12) bu araştırmanın bulgularına göre çam balında 17.98-35.5 meq/kg arasındadır. Fruktoz miktarı diğer salgi ballarında %23.2-45.2 arasında değişirken (7, 12) çam balında %25.97-38.3 arasında bulunmuştur. Bunun gibi prolin miktarı diğer ballarda 438-2169 mg/kg gibi oldukça geniş bir aralıkta salınırken (27) çam balında 569-654 mg/kg arasındadır.

Çok sayıda bileşenin (nem, fruktoz, kül, K, Mg, Ca, Na, prolin, toplam asitlik, serbest asitlik) hasat yılına göre farklılığı istatistik olarak önemsizdir ($P>0.01$). Buna karşılık glukoz, sakkaroz ve maltoz miktarı ile elektriksel iletkenliğin hasat yılına göre farklılığı önemli ($P<0.01$) bulunmuştur. Gerçeklik kontrolü bakımından birinci gruptaki bileşiklerin ve bunların %99 güven aralığının daha önemli olduğu açıktır.

Çam balındaki potasyum miktarı (ortalama 1910 mg/kg) diğer ballarda (19, 20) saptanan ortalama değerlerden (sırası ile 1572 mg/kg ve 1345 mg/kg) oldukça yüksektir. Potasyum gibi prolin miktarının da (ortalama 612 mg/kg) diğer salgı ballarında (9) saptanan ortalamadan (468 mg/kg) farkı belirgindir. Bu olgu, çam balında gerçeklik kontrol kriteri olarak potasyum ve prolinin öncelikli olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. FAO. 2010. Statistics. <http://faostat.fao.org> . Erişim tarihi 20.03.2010.
2. Sunay EA. 2008. Authenticity and sensorial properties of pine honey from Turkey. 1st World Honeydew Honey Symposium, Tzarevo, Bulgaria, p.12.
3. Tananaki C, Thrasyvoulou A, Giraudel JL, Montury M. 2007. Determination of volatile characteristics of Greek and Turkish pine honey samples and their classification by using Kohonen self organising maps. *Food Chem*, 101, 1687-1693.
4. Perez RA, Gonzales MM, Iglesias MT, Pueyo E, Lorenzo, C. 2008. Analytical, sensory and biological features of Spanish honeydew honeys. 1st World Honeydew Honey Symposium, Tzarevo, Bulgaria, 16-17.
5. Tosi E, Ciappini M, Re E, Lucero H. 2002. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. *Food Chem*, 77, 71-74.
6. Rodriguez GO, Sulbaran B, Ferrer A, Rodriguez B. 2004. Characterization of honey produced in Venezuela. *Food Chem*, 84, 499-502.
7. Soria AC, Gonzales M, De Lorenzo C, Martinez-Castro, Sanz J. 2004. Characterization of artinasal honeys from Madrid (Central Spain) on the basis of their melissopalynological, physicochemical and volatile composition data. *Food Chem*, 85, 121-130.
8. Anupama D, Bhat KK, Sapna VK. 2003. Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Res Int*, 36, 183-191.
9. Oddo LP, Piazza MG, Sabatini AG, Accorti M. 2004. Characterization of unifloral honeys. *Apidologie*, 26, 453-485.
10. Bogdanov S, Vit P, Kilchenmann V. 1996. Sugar profiles and electrical conductivity of stingless bee honeys from Venezuela. *Apidologie*, 27, 445-450.
11. Weston RJ, Brocklebank LK, Lu Y. 2000. Identification and quantitative levels of antibacterial components of some New Zealand honeys. *Food Chem*, 70, 427-435.
12. Sanz ML, Gonzales M, Lorenzo C, Sanz J, Martinez-Castro I. 2005. A contribution to the differentiation between nectar honey and honeydew honey. *Food Chem*, 91, 313-317.
13. Crane E. 1975. Honey: a comprehensive survey. Marrson and Gibb Ltd. London 608 p.
14. Mateo R, Bosch-Reig F. 1997. Sugar profiles of Spanish unifloral honeys. *Food Chem*, 60, 33-41.
15. Abu Tarboush H, Al.Kahtani H, El-Sarrange M. 1993. Floral type identification and quality evaluation of some honey types. *Food Chem*, 46, 13-17.
16. Singh N, Bath PK. 1997. Quality evaluation of different types of Indian honey. *Food Chem*, 58, 129-133.
17. Marinova M, Gurgulova K, Kalinova G, Todorov M. 2008. Investigation on the honeydew honeys collected from the region of Strandja. 1st World Honeydew Honey Symposium, Tzarevo, Bulgaria, p. 26-27.
18. Ivanov T. 2008. Chemical composition and characteristics of Bulgarian honeydew honey. 1st World Honeydew Honey Symposium, Tzarevo, Bulgaria, p. 11-12.

19. Rodriguez-Otero JL, Paseiro P, Simal J, Cepeda A. 1994. Mineral content of the honeys produced in Galicia (Northwest Spain). *Food Chem*, 49, 169-171.
20. Latorre MJ, Pena R, Pita C, Garica S, Herrero C. 1999. Chemometric classification of honeys according to their type. II. Metal content data. *Food Engineering*, 64, 9-21.
21. Silva LR, Videra R, Monteiro PA, Valentao P, Androde PB. 2009. Honey from Luso region (Portugal): Physicochemical characteristics and mineral contents. *Microchemical J*, 93, 73-77.
22. Terrab A, Diez M, Heredia FJ. 2002. Characterization of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. *Food Chem*, 79, 373-379.
23. Piazza MG, Accorti M, and Oddo LP. 1991. Electrical conductivity, ash, colour and specific rotatory power in Italian unifloral honeys. *Apicoltura*, 7, 51-63.
24. Haroun MI. 2006. Türkiye’de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarının fenolik asit ve flavonoid profilinin belirlenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, Ankara, Türkiye, 110 s.
25. Şahinler N, Şahinler S, Gül A. 2001. Hatay yöresi ballarının bileşimi ve biyokimyasal analizi. *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6, 93-108.
26. Hermosin I, Chicon RM, Cabezudo MD. 2003. Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chem*, 83, 263-268.
27. Meda A, Lamien CE, Romito M, Millogo J, Nacoulma OG. 2005. Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Faso honey, as well as their radical scavenging activity. *Food Chem*, 91, 571-577.
28. AOAC. 2006. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Inc., Arlington.
29. Anon 1997. Analysis of honey, determination of the content of saccharides, fructose, glucose, saccharose, turanose and maltose, HPLC method, DIN 10758.
30. Anon 1998 NMKL Method. Nordic Committee on Food Analysis. Oslo, Norway.
31. Anon 2002. Harmonised Methods of International Honey Commission. Bern, Switzerland.
32. Popek S. 2002. A procedure to identify a honey type. *Food Chem*, 79, 401-406.
33. Şahinler N, Gül A. 2004. Biochemical composition honey from sunflower, cotton, orange and pine produced in Turkey. European Conference of Apidology, European Association for Bee Research, Udine, Italy, p. 136-137.
34. Downey G, Hussey K, Kelly JD, Walshe TF, Martin PG. 2005. Preliminary contribution to the characterization of artisanal honey produced on the Island of Ireland by palynological and physico-chemical data. *Food Chem*, 91, 347-354.