

KAYSERİ İLİ ÇİÇEK BALININ AROMA MADDELERİ BİLEŞİMİ

Okşan Uçkun, Serkan Selli*

Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana

Geliş tarihi / *Received*: 20.03.2012

Kabul tarihi / *Accepted*: 05.04.2012

Özet

Bu çalışmada, Kayseri iline ait çiçek balının aroma maddeleri bileşimi gaz kromatografisi -kütle spektrometresi (GC-MS) yardımıyla incelenmiştir. Baldaki aroma maddeleri diklorometan çözgeni kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilmiştir. Temsili test ile yapılan analiz sonuçlarına göre kullanılan ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen aromatik ekstrakt, bal kokusuna oldukça benzer bulunmuştur. 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.

Anahtar kelimeler: Çiçek balı, aroma maddeleri, sıvı-sıvı ekstraksiyon, temsili test

AROMA COMPOSITION OF FLORAL HONEY OBTAINED FROM KAYSERİ PROVINCE

Abstract

In this study, aroma composition of floral honey obtained from Kayseri province was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Liquid-liquid extraction with dichloromethane was used for extraction of volatile components. According to sensory analysis (representiveness test), the aromatic extract obtained by liquid-liquid extraction was representative of honey odour. The results of GC-MS analysis showed that totally 41 aroma compounds including 11 acids, 5 alcohols, 5 aldehydes, 4 ketones, 3 terpenes, 3 lactones, 3 phenols, 3 esters, 3 pyrans and 1 norisoprenoid were identified and quantified.

Keywords: Flower honey, aroma compounds, extraction, representative test

*Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ sselli@cu.edu.tr; ☎ (+90) 322 338 6173; 📠 (+90) 322 338 6614

GİRİŞ

Ballar, arılar tarafından bitkilerin nektarı ya da çam salgısından üretilen koyu kıvamlı doğal bir gıda maddesidir. Genel yapısı itibariyle bal, yüksek şeker içerikli, organik asitler, bazı aminoasitler ile makro ve mikro besin elementleri gibi biyolojik olarak aktif bileşenlerce zengin besin içeriğine sahip bir üründür. Arıcılık, gerek bal arılarının yaşam biçimi, gerekse hammaddelerini doğadan toplamaları nedeniyle doğaya en bağımlı hayvancılık faaliyetidir. Arıcılığın bu özelliği göz önünde tutulduğunda Asya ve Avrupa kıtalarını birbirine bağlayan bir köprü konumundaki Türkiye, sahip olduğu coğrafya ve doğal zenginlikleriyle Dünya ülkeleri arasında arıcılık için oldukça avantajlı bir konumdadır (1, 2).

Balın oluşumu fizyolojik, kimyasal ve enzimatik faaliyetlere dayanır. Balın bileşimi ise genelde iki faktöre bağlıdır. En önemli faktör balın elde edildiği nektarın kaynağı, diğeri ise dış faktörlerdir. Dış faktörleri, o bölgenin iklim yapısı, toprağı, yüksekliği ve arıcının üretim metodu oluşturmaktadır (2, 3).

Aroma maddeleri gıdalarda tüketici beğenisi ve tercihinin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Çeşitli maddelerden oluşan aroma, gıdaların duyuşal özelliklerini belirleyen önemli bir kalite kriteridir. Bal aroma maddelerince zengin bir profile sahip olup, birçok uçucu bileşik içermektedir. Baldaki aromanın en önemli kısmını esterler, aldehytler, ketonlar, alkoller ve uçucu asitler oluşturur. Bu bileşikler içerisinde alkoller en önemli yere sahiptir. Aroma maddeleri bala daha çok hammadde olan nektardan gelir. Nektar hangi bitkilerden toplanmış ise o bitkinin aroması elde edilen balda baskın olmaktadır (3). Çeşitli ülkelerde bal aroması üzerinde çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmıştır. Ancak ülkemizde üretilen balların aroma bileşimleri üzerinde sınırlı sayıda araştırmalar yapılmıştır. Aydın-Denizli-Muğla illerinde üretilen balların uçucu bileşenleri gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ile araştırılmıştır. Çalışmada, bitki orijini değişik ballardaki uçucu bileşenler analiz edilerek balın bitkisel orijini karakterize edebilecek ve böylece bir bal türünün diğer türlerden ayrılmasını sağlayan "işaretleyici" niteliğindeki bileşenlerinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır (4). Öte yandan, Bayraktar ve Onoğur (5) çam balı örneklerinin

uçucu bileşenlerini katı faz mikroekstraksiyon-GC/MS yardımıyla incelemişlerdir. Araştırmacılar, 3 farklı bölgenin çam ballarında nonanal, nonanol, dekanal ve oktanal bileşiklerini önemli aroma maddeleri olarak belirlemişlerdir.

Bu çalışmada, 2010 yılı Kayseri ilinin süzme çiçek balının aroma maddeleri bileşimi gaz kromatografisi (GC) ve GC-kütle spektrometresi (GC-MS) yardımı ile araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışmada Kayseri ilinden elde edilen 2010 yılı süzme çiçek balı kullanılmıştır. Bal örneği Adana ilinin Kozan ilçesinde bulunan Binboğa Balı Arıcılık Entegre Tesisleri'nden temin edilmiştir.

Metot

Balda Yapılan Genel Analizler

Ballarda kuru madde, nem oranı (6), pH, toplam asitlik (7), toplam şeker, invert şeker (8), HMF ve renk (9) analizleri yapılmıştır. Balda HMF analizi HPLC kullanılarak yapılmıştır (10). HPLC koşulları şu şekildedir: Akış 0.5 ml/dk, kolon sıcaklığı 30 °C, mobil faz MeOH/ Asetik Asit/ Su (20/2/78), kolon ACE C18, enjeksiyon hacmi: 20 µL, elüsyon süresi 20 dk, dalga boyu 285 nm'dir.

Balda Aroma Maddelerinin Analizi

Aroma maddeleri ekstraksiyonu: Aroma maddeleri analizlerinde sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde ekstraksiyon her örnekte üç kez tekrarlanmak üzere diklorometan (CH₂Cl₂) çözgeni ile yapılmıştır. 40 g bal 22 ml suda çözündürülmüştür. Bal örneği içerisine 40 ml diklorometan çözgeni ve 40 µg iç standart (4-nonanol) eklenerek, bu karışım 500 ml'lik erlene alınmıştır. Erlenekteki karışım azot gazı altında 4-5 °C'de 40 dakika süreyle manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır (11). Bu işlem sonucu, erlen içeriği 0 °C'de 15 dakika (9000 rpm'de) santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra aroma maddelerini içeren çözgen fazı alınarak, Vigreux konsantratör ile 45 °C'de 0,5 ml kalıncaya kadar konsantre edilmiştir. Konsantre halde elde

edilen ekstrakt gaz kromatografisi (GC)-kütle spektrometresi (MS)'ne enjekte edilerek, aroma maddeleri belirlenmiştir. Enjeksiyon aşamasından önce aromatik ekstrakt ve bal aroması duyuşal yöntemlerle uzman panelistler tarafından karşılaştırılmış ve böylece ekstraksiyon yönteminin güvenilirliği temsili testlerle (representative test) kontrol edilmiştir. Aroma maddelerinin miktarları iç standart yöntemiyle hesaplanmıştır. Aroma maddelerinin tanımlanmasında GC-MS'in hafızasında bulunan Wiley 7.0 ve NIST aroma maddeleri kütüphanesi, standart maddeler ve Kovats indeksleri kullanılmıştır.

GC-MS koşulları: Aroma maddelerinin miktarı ve tanımlanmasında "Agilent 6890N" marka gaz kromatografisi ve buna bağlı "Agilent 5975B MS" kütle spektrofotometresi kullanılmıştır. Aroma maddelerinin ayırımı DB-Wax kolon (30 m x 0.25mm i.d x 0.5 µm, J&W Scientific-Folsom, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon sıcaklığı 250 °C, kolon sıcaklığı 40 °C'de 10 dakika beklemeden sonra her bir dakikada 4 °C artırılarak 220 °C'ye ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Helyumun akış hızı 3,2 ml/dakika'dır. Elektron enerjisi 70 Ev ve kütle aralığı da 35-425 m/z'dir.

Aroma maddeleri ekstraksiyon yönteminin güvenilirliğinin değerlendirilmesi

Çiçek balı örneğine ait aromatik ekstraktın elde edildiği sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin güvenilirliği, duyuşal analiz yöntemi olan temsili (representatif) test kullanılarak yapılmıştır. Bal örneği ve aromatik ekstraktın duyuşal analizleri Gıda Mühendisliği Bölümü'nde 7 kişilik panelist grubu tarafından gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin hazırlanması ve panelistlere sunumu: Bal örneğinden 5 g alınmış ve 25 ml'lik kahverengi cam şişeler içerisinde özel olarak kodlandıktan sonra panelistlere sunulmuştur. Balda aroma maddeleri ekstraksiyonunda sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemden elde edilen ekstrakt özel kâğıt koklama çubuğuna (SARL H. Granger-Veyron, France) absorbe edildikten sonra 1 dakika bekletilerek çözenlerin uçması sağlanmıştır. Bu koklama çubuğu da bal örneği gibi kahverengi cam şişede panelistlere sunulmuştur. Daha sonra panelistlerden temsili test için bal örneği ve ekstraktın

karşılaştırılması istenmiştir. Sonuçta aroma maddelerinin ekstraksiyonu için en uygun ekstraksiyon yöntemi belirlenmiştir. Temsili test değerlerinin saptanmasında benzerlik testi ve aroma yoğunluk testi uygulanmıştır.

Benzerlik testi: Panelistlerden bu teste bal örneği ile bu örneğe ait ekstrakt kokularının birbirine ne kadar benzer olduğunu belirlemeleri istenmiştir. Bu amaçla aşağıdaki 100 mm'lik skala kullanılmıştır. Panelistler tarafından skalanın sağına doğru işaretleme yapıldığında örnek ile ekstraktın kokusu birbirine daha çok benzemektedir (12).



Aroma yoğunluk testi: Benzerlik testinde olduğu gibi bu kez panelistlerden bal örneği ile bu örneğe ait aromatik ekstrakt kokularının yoğunluklarının karşılaştırılması istenmiştir. Bu amaçla da aşağıdaki 100 mm'lik bir skala kullanılmıştır.



Sonuçların değerlendirilmesi ve istatistiksel analizler

Araştırmadan elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilirken SPSS (versiyon 15.0) istatistik paket programı kullanılmıştır.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Balın genel bileşimi

Çiçek balının genel bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir. Bal örneğinde kuru madde 88 g/100 g ve % nem oranı 12 olarak belirlenmiştir. Önceki çalışmalarda Arap körfezi bölgesinden elde edilen bal örneklerinde nem oranı % 11.1 ile 19.8 arasında belirlenirken (13); Portekiz'in 45 farklı bal örneklerinde nem oranının % 16.8 ile 18.6 arasında değiştiği bildirilmiştir (14). Çiçek balında asitlik 26.8 meq/kg ve pH 4.17 olarak saptanmıştır. Benzer şekilde Portekiz'in 5 farklı bal örneğinde asitliğin 16-32 meq/kg arasında değiştiği

bildirilmiştir (15). Balda tazeliğin bir göstergesi olarak kabul edilen HMF değeri örneğimizde 6.51 mg/kg olarak bulunmuştur. Uluslararası standartlarda (16, 17) ballarda HMF değerinin 40 mg/kg altında olması gerektiği bildirilmiştir. Bu değere göre çiçek balının HMF değeri standart değerler oldukça altındadır. Arjantin ballarında yapılan bir çalışmada HMF değerlerinin 4-49 mg/kg arasında değiştiği bildirilmiştir (18). Balın renk karakteristiği HunterLab-ColorQuest renk ölçer cihazıyla belirlenmiştir. Çiçek balının L* değeri 46.6 olarak belirlenmiştir. Balın L değeri > 50 ise açık renk, L değeri ≤ 50 ise koyu renkte olduğunu göstermektedir. Bu sınıflandırmaya göre çiçek balı koyu renk bal sınıfında yer almaktadır. Önceki çalışmalarda, Hint ballarında L* değerlerinin 26.3-36.8 arasında değiştiği bildirilmiştir (9). Çiçek balının a* değeri 25.7, b* değeri 75.2 olarak belirlenmiştir. a* pozitif ise kırmızı, negatif ise yeşil, b* pozitif ise sarı, negatif ise mavi renk bileşenini ifade etmektedir. Buna göre çiçek balı kırmızı ve sarı bileşenlere sahiptir. Slovenya ballarında a* değeri 8.74-9.80, b* değeri 32.14-35.83 aralığında belirlenmiştir (19).

Çizelge 1. Balın Genel Bileşimi

Kuru Madde (g/100 g)	88±0.37
Nem oranı (%)	12±0.36
pH	4.17±0.00
Toplam Asitlik (meq/kg)	26.8±0.14
İnvert Şeker (g/100 g)	77.6±0.57
Toplam Şeker (g/100 g)	84.4±1.00
HMF (mg/kg)	6.51±0.09
L*	46.60±0.12
a*	25.70±0.08
b*	75.20±0.18

Temsili Test Yöntemi ile Aroma Ekstraksiyonunda Kullanılan Yöntemin Değerlendirilmesi

Aroma maddelerinin ekstraksiyonunda kullanılan yöntemin değerlendirilmesinde, aroma benzerliği ve yoğunluğunun değerlendirildiği temsili test yöntemleri kullanılmıştır. Bu testte sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen aroma ekstraktının, elde edildiği bal örneğine yakınlığı panelist grubu tarafından karşılaştırılmıştır. Duyusal değerlendirmeler Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Örneklerin duyu analizlerine 7 kişilik bir panelist grubu katılmıştır. Temsili test ile elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Aromatik ekstraktın benzerlik ve aroma yoğunluk testi sonuçları

Ekstraksiyon Yöntemi	Aroma Benzerliği	Aroma Yoğunluğu
Sıvı-sıvı	73.0	80.5

Çizelge 2'de görüldüğü gibi bal örneği için yapılan temsili testler sonucunda 40 g bal/22 ml su ile yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi hem benzerlik (73.0) hem de aroma yoğunluk değerleri (80.5) bakımından oldukça yüksek puanlar almıştır. Önceki çalışmalarda, Rega ve ark. (20) portakal suyu örneklerinin aromatik ekstraktlarında benzerlik oranının 51 ile 63 arasında değiştiğini, Mehinagic ve ark. (21, 22) elmadan elde edilen ekstrakta ise 49.1 ile 57 arasında değiştiğini, Selli ve Çayhan (23) çupra (*Sparus aurata*) balığından elde edilen aromatik ekstrakta ise 53.5 olarak belirlemişlerdir. Bu değerler sonucunda balda sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin aroma maddeleri analizleri için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Önceki çalışmalarda herhangi bir gıda maddesinin aroma analizlerine başlamadan önce aroma ekstraktlarının temsili testlerle değerlendirilmesinin çalışmanın hassasiyeti açısından oldukça önemli olduğu vurgulanmıştır (24, 25).

Balda Bulunan Aroma Maddeleri

Balda bulunan aroma maddeleri ve bu maddelerin alıkonma indisleri Çizelge 3'te verilmiştir. Aroma maddelerin tanımlanmasında alıkonma indis değerleri, kütle spektrometresi kütüphanesi ve aroma maddelerinin standart bileşikleri kullanılmıştır. Çizelge 3'te görüldüğü gibi bal örneğinde 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 41 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Aroma maddelerinin toplam miktarı 11295.9 µg/kg olarak belirlenmiştir.

Balda bulunan aroma maddelerinin en büyük kısmını asitler oluşturmaktadır. Asitlerin toplam miktarı 8016.3 µg/kg olarak belirlenmiştir. Genelde düşük mol ağırlıklı asitler (2-metil-propanoik asit) depolama sırasında kaybolurken yüksek mol ağırlıklı asitlerin (nonanoik, benzoik asit) miktarları fazla değişmemektedir (26). Asitler içerisinde butanoik asit çiçek balında miktar olarak en fazla bulunmuştur. Bu bileşiğin miktarı 5449 µg/kg

Çizelge 3. Çiçek balının aroma maddeleri bileşimi

No	LRI	Aroma Maddeleri	Konsantrasyon (µg/kg)	Tanımlama
Ketonlar				
1	1214	3-OH-3-Metil-2-butanon	15.7	LRI, MS, Tent
2	1311	3-OH-2-Butanon	131	LRI, MS, Std
3	1292	1-OH-2-Butanon	148	LRI, MS, Tent
4	1351	4-OH-4-Metil-2-pentanon	241	LRI, MS, Std
Toplam			535.7	
Asitler				
5	1470	Asetik asit	174	LRI, MS, Std
6	1575	2-Metil-propanoik asit	45.4	LRI, MS, Tent
7	1632	Butanoik asit	5449	LRI, MS, Std
8	1792	3-Metil-pentanoik asit	230	LRI, MS, Tent
9	1615	Pentanoik asit	76.6	LRI, MS, Std
10	1674	4-Metil pentanoik asit	22.3	LRI, MS, Tent
11	1863	Hekzanoik asit	757	LRI, MS, Std
12	1914	Oktanoik asit	180	LRI, MS, Std
13	2012	Nonanoik asit	263	LRI, MS, Std
14	2293	Dekanoik asit	128	LRI, MS, Std
15	2583	Benzoik asit	691	LRI, MS, Std
Toplam			8016.3	
Alkoller				
16	1332	2-Oktanol	43.7	LRI, MS, Std
17	1687	2-furan-metanol	53.7	LRI, MS, Std
18	1906	Benzil alkol	35	LRI, MS, Std
19	1941	Fenil etil alkol	206	LRI, MS, Std
20	2012	2 (4-metoksi-fenol)-etanol	185	LRI, MS, Tent
Toplam			523.4	
Aldehitler				
21	1418	Nonanal	23.7	LRI, MS, Std
22	1499	Furfural	30	LRI, MS, Std
23	1562	Benzaldehit	40.7	LRI, MS, Std
24	1680	Benzenasetaldehit	170	LRI, MS, Std
25	1696	2-Metil-butanal	44	LRI, MS, Tent
Toplam			308.4	
Terpenler				
26	1461	cis-Linaloloksit	10.3	LRI, MS, Std
27	1490	trans-Linaloloksit	5.8	LRI, MS, Std
28	2310	8-Hidroksilinalol	151	LRI, MS, Tent
Toplam			167.1	
Laktonlar				
29	1524	Butirolakton	68.4	LRI, MS, Std
30	2028	Pantolakton	192	LRI, MS, Tent
31	2036	Masolakton	69.7	LRI, MS, Tent
Toplam			330	
Uçucu Fenoller				
32	1932	2,5-Dimetil fenol	57.6	LRI, MS, Tent
33	1939	4-Metil-fenol	77.5	LRI, MS, Std
34	1988	3,4-Dimetil-fenol	86.6	LRI, MS, Tent
Toplam			221.7	
Esterler				
35	1378	İzoamil izovalerat	112.4	LRI, MS, Std
36	1526	(Z)-3-Hekzenil-butanoat	47.4	LRI, MS, Std
37	2025	Metil-2-furoat	100	LRI, MS, Tent
Toplam			259.8	
Piranlar				
38	1984	Maltol	83.5	LRI, MS, Tent
39	2011	Tetrahidro-6-metil-2H-piran-2-on	300	LRI, MS, Tent
40	2027	5-OH-2-metil-4H-piran-4-on	231	LRI, MS, Tent
Toplam			614.5	
Norizoprenoid				
41	1717	6,7-dehidro-7,8-dihidro-3-okso-α-ionol	319	LRI, MS, Tent
Toplam			319	
GENEL TOPLAM			11295.9	

LRI: Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapılar kolon üzerinde hesaplanmıştır; Konsantrasyon: µg/kg olarak 3 farklı injeksiyon sonuçları ortalamasıdır; Tanımlama: LRI (Linear alıkonma indeksi), MS (Kütle spektrometresi kütüphanesi), Std (Standart kimyasal madde), MS tent.(MS ile tentatif tanımlama); Aroma maddelerinin standart sapma değerleri % 10'un altındadır.

olarak belirlenmiştir. Butanoik asit ballarda arı metabolizması sonucunda oluşmaktadır (27). Bu asit önceki çalışmalarda katır tırnağı bitkisinin (*Spartocytisus supranubius* L) çiçeklerinden elde edilen ballarda da karakteristik asit bileşiği olduğu bildirilmiştir (28). Bu bileşiğin yanı sıra hekzanoik ve benzoik asitler de önemli miktarlarda bulunmuştur. Bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 757 µg/kg ve 691 µg/kg olarak belirlenmiştir. Bu bileşikler Yunan kekik balında da saptanmıştır. (29). Benzoik asitin balda tatlı ve meyvemsi aromadan sorumlu olduğu bildirilmiştir (30). Asitler içerisinde asetik asit önemli asitlerdendir. Bu asitin miktarı 174 µg/kg olarak belirlenmiştir. Önceki çalışmalarda salgı ballarında asetik asitin indikatör bir bileşik olduğu vurgulanmıştır (31).

Piran bileşikler balın ısıtılması veya uzun süreli depolanması sırasında şekerlerin parçalanması ve Maillard reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır (32). Piranlar, asitlerden sonra çiçek balında en fazla bulunan aroma maddesi olarak belirlenmiştir. Maltol, tetrahidro-6-metil-2H-piran-2-on ve 5-OH-2-Metil-4H-piran-4-on olmak üzere 3 adet piran bileşiği belirlenmiştir. Bu bileşiklerin toplam miktarı 614.5 µg/kg'dır. Bu bileşikler içerisinde tetrahidro-6-metil-2H-piran-2-on en fazla bulunmuştur. Bu bileşiğin miktarı 300 µg/kg'dır. Piranlar içerisinde maltol'un miktarı 83.5 µg/kg olarak belirlenmiştir. Karabuğday balında maltol'un yanık-şeker benzeri aromadan sorumlu olduğu bildirilmiştir (33).

Ketonların toplam miktarı 535.7 µg/kg olarak belirlenmiştir. Ketonlar içerisinde 4-OH-4-metil-2-pentanon en fazla bulunmuştur. Bu bileşiğin toplam miktarı 241 µg/kg olarak belirlenmiştir. Kaju ve marmeleiro balında da bu keton bileşiğini saptamışlardır (34). Keton bileşiklerinin ballarda düşük konsantrasyonlarda olduğu ve bu bileşiklerin miktarının depolama süresine bağlı olarak azaldığı bildirilmiştir (35). 3-OH-3-Metil-2-butanon, 3-OH-2-butanon ve 1-OH-2-butanon çiçek balında belirlenen diğer keton bileşikleridir.

Alkollerin toplam miktarı 523.3 µg/kg olarak belirlenmiştir. Alkol bileşikler ballarda lipitlerin oksidatif parçalanması ya da arılar veya ballara bulaşan mikroorganizmaların sahip olduğu redüktaz enzimlerinin aldehitleri katalizlemeleri sonucunda oluşurlar (26). Alkoller içerisinde fenil etil alkol miktar olarak en fazla bulunmuştur.

Bu bileşiğin miktarı 206 µg/kg'dır. Benzer şekilde kekik balında (29) ve İspanyol narenciye balında da (36) fenil etil alkol bileşiği saptanmıştır. Fenil etil alkol ballara gül ve çiçeksi kokular kazandırarak etkili olan önemli bir aromatik alkoldür. Bu alkolün oluşumunda öncül bileşik 2-fenil alanin aminoasitidir (37). Çiçek balında fenil etil alkole ilaveten 2-oktanol, benzil alkol, 2 (4-metoksi-fenol) - etanol ve 2-furan-metanol'da belirlenmiştir.

Çiçek balında pantolakton, masoilakton ve bütirolakton olmak üzere 3 adet lakton belirlenmiştir. Bu bileşiklerin toplam miktarı 330 µg/kg'dır. Laktonlar içerisinde pantolakton en fazla bulunmuştur. Bu bileşiğin miktarı 192 µg/kg'dır. Castro-Vazquez ve ark. (38) biberiye balında sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle pantolakton'u belirlemişler ve bu bileşiğin ballara hoş kokular kazandırdığını vurgulamışlardır.

Çiçek balında belirlenen aldehitlerin toplam miktarı 308.4 µg/kg'dır. Nonanal, furfural, benzaldehit, benzenasetaldehit ve 2-metil-butanal olmak üzere 5 adet aldehit belirlenmiştir. Bu bileşikler içerisinde benzenasetaldehit en fazla bulunmuştur. Bu bileşiğin miktarı 170 µg/kg olarak belirlenmiştir. Bu bileşik fenilalanin aminoasitinin enzim katalizlemesi sonucu oluşmakta olup, önceki çalışmalarda çiçek, funda, karabuğday ve ıhlamur ağacı ballarında saptanmıştır (39,40). Öte yandan, arılarda bulunan redüktaz enzimleri benzenasetaldehit'i benzil alkol'e dönüştürdüğü bildirilmiştir (27).

Çiçek balında izoamil izovalerat, metil-2-furoat, (Z)-3-hekzenil-bütanoat olmak üzere 3 adet ester belirlenmiştir. Bu bileşiklerin toplam miktarı 259.7 µg/kg'dır. Esterler içerisinde metil-2-furoat'ın miktarı 100 µg/kg olarak belirlenmiştir. Önceki çalışmalarda metil-2-furoat'ın meyvemsi aromadan sorumlu olduğu bildirilmiştir (41). Bu ester bileşiği çiçek, funda, karabuğday ve ıhlamur ağacı ballarında (4), sulla balında (11) ve sardinya abbamel balında da (42) saptanmıştır.

2,5-dimetil-fenol, 4-metil-fenol ve 3,4-dimetil-fenol çiçek balında belirlenen uçucu fenol bileşikleridir. Bu bileşiklerin toplam miktarı 221.7 µg/kg olarak belirlenmiştir. Benzer uçucu fenol bileşikleri farklı ballarda da belirlenmiştir (31, 43, 44). Bu bileşiklerden 3,4-dimetil-fenol baskın olup bunu 4-metil-fenol izlemiştir. Bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 86.6 µg/kg ve 77.5 µg/kg'dır.

Çiçek balında *cis*-linalol oksit, *trans*-linalol oksit ve 8-hidroksilinalol olmak üzere 3 adet terpen belirlenmiştir. Bu bileşiklerin toplam miktarı 167.1 µg/kg olarak saptanmıştır. Terpen bileşikleri bitki polenlerinden gelen ve bitkiyi andıran hoş çiçek aromasına sahip ve özellikle çiçek ballarında bulunmaktadır. Bu bileşikler sahip oldukları düşük koku eşik değerlerinden dolayı, düşük konsantrasyonlarda bile aromaya katkıları önemli düzeydedir (38). Terpenler içerisinde 8-hidroksilinalol baskın olup miktarı 151 µg/kg'dır. Önceki çalışmalarda narenciye, biberiye ve çok çiçekli ballarda 8-hidroksi-linalol bileşiği saptanmıştır (31).

Çiçek balında norisoprenoid bileşiği olarak 6,7-dehidro-7,8-dihidro-3-okzo- α -ionol belirlenmiştir. Bu bileşiğin miktarı 319 µg/kg'dır. Önceki çalışmalarda kestane ve okalıptüs ballarında da bu bileşik saptanmıştır. Norisoprenoidler, karotenoidlerin yıkımı sonucunda oluşurlar ve funda, okalıptüs, kekik ve kocayemiş balları gibi birçok bal türünde önemli rol oynarlar (45).

SONUÇ

Bu çalışmada Kayseri ilinin çiçek balının aroma maddeleri bileşimi incelenmiştir. Elde edilen bulgular sonucunda, Kayseri çiçek balının genel bileşimi uluslararası standartlara uygun ve renk açısından koyu renk bal sınıfında yer aldığı saptanmıştır. Çiçek balında toplamda 41 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Çiçek balında miktar olarak en fazla bulunan aroma maddeleri asitler olurken bu bileşiği pıranlar, ketonlar ve alkoller izlemiştir.

TEŞEKKÜR

Bal örneklerinin temininde katkı sağlayan Binboğa Balı Arıcılık Entegre Tesisleri (Adana)'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Kayacier A, Karaman S. 2008. Balların reolojik karakterizasyonu. Türkiye 10. Gıda Kongresi, 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.

2. Hışıl Y, Börekçioğlu N. 1986. Balın bileşimi ve bala yapılan hileler. *GIDA*, 11 (2) 79-82.
3. Manyi-Loh CE, Ndip, RN, Clarke AM. 2011. Volatile compounds in honey: A review on their involvement in aroma, botanical origin determination and potential biomedical activities. *Int J Mol Sci*, 12, 9514-9532.
4. Soysal M. 2007. Balların uçucu bileşenlerinin gaz kromatografi-kütle spektrometri ile belirlenmesi. Adnan Menderes Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
5. Bayraktar D, Altuğ-Onoğur T. 2011. Investigation of the aroma impact volatiles in Turkish pine honey samples produced in Marmaris, Datça and Fethiye regions by SPME/GC/MS technique. *Int J Food Sci Technol*, 46, 1060-1065.
6. Kurt A, Yamankaradeniz R. 1982. Erzurum ili merkezinde tüketilen süzme ballar üzerinde bir araştırma. *GIDA*, 7 (3) 115-120.
7. Manzanares AB, Garcia ZH, Galdon BR, Rodriguez ER., Romero CD. 2011. Differentiation of blossom and honeydew honeys using multivariate analysis on the physicochemical parameters and sugar composition. *Food Chem*, 126, 664-672.
8. Cemeroglu B. 2007. Gıda Analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları. No:34.
9. Saxena S, Gautam S, Sharma A. 2010. Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys. *Food Chem*, 118, 391-397.
10. Zappala M, Fallico B, Arena E, Verzera A. 2005. Methods for the determination of HMF in honey: a comparison. *Food Control*, 16, 273-277.
11. Jerkovic I, Tuberso CIG, Gugic M, Bubalo D. 2010. Composition of sulla (*Hedysarum coronarium* L.) honey solvent extractives determined by GC/MS: norisoprenoids and other volatile organic compounds. *Molecules*, 15, 6375-6385.
12. Van Ruth SM, Roozen JP, Posthumus MA. 1995. Instrumental and sensory evaluation of the flavour of dried french beans (*Phaseolus vulgaris*) influenced by storage conditions. *J Agric Food Chem*, 69, 1909-1914.
13. Kaakeh W, Gadelhak GG. 2005. Sensory evaluation and chemical analysis of *Apis mellifera* honey from the Arab gulf region. *J Food Drug Anal*, 13, 4, 331-337.
14. Feas X, Pires J, Iglesias A, Estevinho ML. 2010. Characterization of artisanal honey produced on the Northwest of Portugal by melissopalynological and physico-chemical data. *Food Chem Toxicol*, 48, 3462-3470.
15. Gomes S, Dias LG, Moreira LL, Rodrigues P, Estevinho L. 2010. Physicochemical, microbiological and antimicrobial properties of commercial honeys from Portugal. *Food Chem Toxicol*, 48, 544-548.
16. Codex Alimentarius 2001. Revised Codex Standard for Honey. Codex Stan 12-1981. Codex Alimentarius Commission. Rev. 1(1987), Rev. 2(2001).
17. Mercosur 1994. Technical Regulation of Identity and Honey Quality.
18. Isla MI, Craig A, Ordonez R, Zampini C, Sayago J, Bedascarrasbure E, Alvarez A, Salomon V, Maldonado L. 2011. Physico chemical and bioactive properties of honeys from Northwestern Argentina. *Food Sci Technol*, 44, 1922-1930.
19. Bertoneclj J, Golob T, Kropf U, Korosec M. 2011. Characterisation of Slovenian honeys on the basis of sensory and physicochemical analysis with a chemometric approach. *Int J Food Sci Technol*, 46, 1661-1671.
20. Rega B, Fournier N, Guichard E. 2003. Solid phase microextraction (SPME) of orange juice flavor: odor representativeness by direct gas chromatography olfactometry (D-GC-O). *J Agric Food Chem*, 51, 7092-7099.
21. Mehinagic E, Prost C, Demaimay M. 2003. Representativeness of apple aroma extract obtained by vacuum hydrodistillation: comparison of two concentration techniques. *J Sci Food Agric*, 68, 2411- 2415.
22. Mehinagic E, Prost C, Demainmay M. 2004. Optimization of extraction of apple aroma by dynamic hedspace and influence of saliva on extraction of volatiles. *J Agric Food Chem*, 52, 5175-5182.
23. Selli S, Cayhan GG. 2009. Analysis of volatile compounds of wild gilthead sea bream (*Sparus aurata*) by simultaneous distillation-extraction (SDE) and GC-MS. *Microchem J*, 93, 232-23.
24. Prost C, Serot T, Demaimay M. 1998. Identification of the most potent odorants in wild and farmed cooked turbot (*Scophthalmus maximus* L.). *J Agric Food Chem*, 46, 3214-3219.

25. Prost C, Hallier A, Cardinal M, Serot T, Courcoux P. 2004. Effect of storage time on raw sardine (*Sardina pilchardus*) Flavor and aroma quality. *J Food Sci*, 69, 198-203.
26. Moreira RFA, De Maria CAB, Pietroluongo M, Trugo LC. 2010. Chemical changes in the volatile fractions of Brazilian honeys during storage under tropical conditions. *Food Chem*, 121, 697-704.
27. Bastos C, Alves R. 2003. Compostos volateis em meis florais. *Quim. Nova* 26:90-96.
28. Bonvehi JS, Manzanares AB, Vilar JMS. 2004. Quality evaluation of brom honey (*Spartocytisus supranubius* L) produced in Tenerife (The Canary Islands). *J Sci Food Agric*, 84: 1097-1104.
29. Alissandrakis E, Tarantilis PA, Pappas C, Harizanis PC, 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.
30. Moreira RFA, De Maria CAB. 2005. Investigation of the aroma compounds from headspace and aqueous solution from the cambará (*Gochnatia Velutina*) honey. *Flavour Frag J*, 20, 13-17.
31. Plutowska B, Chmiel T, Dymerski T, Wardencki W. 2011. A headspace solid-phase microextraction method development and its application in the determination of volatiles in honeys by gas chromatography. *Food Chem*, 126, 1288-1298.
32. 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 Chem*, 112, 329-338.
33. Zhou Q, Wintersteen CL, Cadwallader KR. 2002. Identification and quantification of aroma-active components that contribute to the distinct malty flavor of buckwheat honey. *J Agric Food Chem*, 50, 2016-2021.
34. Moreira RFA, Trugo LC, Pietroluongo M, De Maria CAB. 2002. Flavor composition of cashew (*Anacardium occidentale*) and marmeleiro (*Croton Species*) honeys. *J Agric Food Chem*, 50, 7616-7621.
35. Morrison RT, Boyd RN. 1992. Organic chemistry (1st ed.). Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall International, Inc. (p. 657).
36. Castro-Vazquez L, Diaz-Maroto MC, Perez-Coello MS. 2007. Aroma composition and new chemical markers of Spanish citrus honeys. *Food Chem*, 103, 601-606.
37. Etschmann MMW, Bluemke W, Sell D, Schrader J. 2002. Biotechnological production of 2-phenylethanol. *Appl Microbiol Biotechnol*, 59, 1-8.
38. Castro-Vazquez L, Perez-Coello MS, Cabezudo MD. 2003. Analysis of volatile compounds of rosemary honey. Comparison of different extraction techniques. *Chromatographia*, 57, 227-233.
39. Jerkovic I, Marijanovic Z, Staver M. 2011a. Screening of natural organic volatiles from *Prunus mabaleb* L. honey: coumarin and vomifoliol as nonspecific biomarkers. *Molecules*, 16, 2507- 2518.
40. Wolski T, Tambor K, Rybak-Chmielewska H, Kedzia B. 2006. Identification of honey volatile components by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *J Apic Sci*, 50, 2, 115-126.
41. Vazquez L, Verdu A, Miquel A, Burlo F, Carbonell-Barrachina AA. 2007. Changes in physico-chemical properties, hydroxymethylfurfural and volatile compounds during concentration of honey and sugars in Alicante and Jijona *turron*. *Eur Food Res Technol*, 225, 757-767.
42. Jerkovic I, Kasum A, Marijanovic Z, Tuberoso CIG. 2011. Contribution to the characterisation of honey-based Sardinian product abbamele: Volatile aroma composition, honey marker compounds and antioxidant activity. *Food Chem*, 124, 401-410.
43. Guyot C, Bouseta A, Scheirman V, Collin S. 1998. Floral origin markers of chestnut and lime tree honeys. *J Agric Food Chem*, 46, 625-633.
44. Jerkovic I, Tuberoso CIG, Marijanovic Z, Jelic M, Kasum A. 2009. Headspace, volatile and semi-volatile patterns of *Paliurus spina-christi* unifloral honey as markers of botanical origin. *Food Chem*, 112, 239-245.
45. Alissandrakis E, Tarantilis PA, Pappas C, Harizanis PC, Polissiou M. 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 Sci Technol*, 44, 1042-1051.