



ORIGINAL ARTICLE/ORİJİNAL ÇALIŞMA

FULL PAPER

TAM MAKALE

ÇİÇEK VE PAMUK BALLARINDAKİ UÇUCU BİLEŞİKLERİN ÇÖZGEN YARDIMI İLE AROMA EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANILARAK KARAKTERİZASYONU

Ahmet Salih Sönmezdağ 

Gaziantep Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Gaziantep, Türkiye

Received: 09.04.2017

Accepted: 13.08.2017

Published online: 07.11.2017

Corresponding author:

Ahmet Salih Sönmezdağ, Gaziantep Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Gaziantep, Türkiye

E-mail: sonmezdag@gantep.edu.tr

Öz:

Bu çalışmada, Gaziantep ilinde üretilen çiçek ve pamuk bal- larının aroma maddeleri bileşimi, gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi (GC-MS) yardımı ile incelenmiştir. Bal- lardaki aroma maddeleri, Türkiye’de ilk defa çözgen yardımı ile aroma ekstraksiyon sistemi (SAFE) ve diklorometan çöz- geni kullanılarak ekstrakte edilmiştir. SAFE ekstraksiyon yöntemi, aroma maddeleri analizi sırasında istenmeyen yan ürün oluşumunu engellediği için son yıllarda öne çıkan bir yöntemdir. Elde edilen sonuçlara göre, çiçek ve pamuk ballarında sırası ile 36 ve 33 aroma bileşiği belirlenmiş ve toplam miktarları 2043 µg/kg ve 1901 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Ballarda miktar olarak öne çıkan kimyasal aroma grupları, asitler ve alkoller olurken bu grupları ketonlar, aldehytlar, terpenler ve laktonlar takip etmiştir. Ayrıca, çalışmada tespit edilen feniletal alkol ve sinamaldehyt bileşiklerinin pamuk balları için biyoişaretleyici aroma maddeleri oldukları da düşünölmektedir.

Anahtar Kelimeler: Çiçek balı, Pamuk balı, SAFE, Aroma bileşikleri

Abstract:

CHARACTERIZATION OF FLOWER AND COTTON HONEY VOLATILE COMPOUNDS USING SOLVENT ASSISTED FLAVOR EVAPORATION

In the present study, the composition of aroma compounds of flower and cotton honey from Gaziantep province investigated by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Aroma compounds of honey extracted using solvent-assisted flavor evaporation (SAFE) with dichloromethane for the first time in Turkey. The SAFE extraction method is a prominent method in recent years because it prevents the formation of unwanted by-products during the analysis of aroma compounds. As consequences of results, respectively 36 and 33 aromatic compounds identified and the total concentration of volatile compounds detected 2043 µg/kg and 1901 µg/kg in flower and cotton honey, respectively. Of all aroma compounds detected in the samples, acids, and alcohols were present at the highest level, followed by ketones, aldehydes, terpenes and lactones. Furthermore, phenylethyl alcohol and cinnamaldehyde identified in the study, considered to be main aroma markers of cotton honey.

Keywords: Flower honey, Cotton honey, SAFE, Aroma compound

FOOD and HEALTH

E-ISSN: 2602-2834

4(1), 25-36 (2018) doi: 10.3153/JFHS18004

© 2015-2018 ScientificWebJournals (SWJ)

Giriş

Bal kendine has aroması olan ve organoleptik öneme sahip besleyici bir üründür. Günümüzde bal tüketimine olan ilgi, sahip olduğu yüksek enerji içeriği ve yapısında bulunan biyoaktif bileşikler nedeni ile giderek artmaktadır. Bu artışta tüketicinin tercihini etkileyen en önemli özelliklerin başında ürünün tadı ve aroması gelmektedir. Balın tadı, yapısının %80'ini oluşturan şeker, ayrıca asit ve yakıcılık veren bileşikler sayesinde oluşmaktadır (Tananaki vd., 2009). Aroması ise, oldukça düşük bir konsantrasyondadır ve farklı kimyasal gruplara dahil olan birçok aroma maddesi tarafından oluşturulmaktadır. Balın genel yapısını oluşturan aroma maddeleri monoterpenler, C₁₃ norisoprenoidler, seskuiterpenoitler, benzen türevleri, alkoller, esterler, yağ asitleri, ketonlar ve aldehitlerdir. Bu aroma maddeleri, elde edildiği nektar kaynağına, botanik orijinine, arının yaşına, bala uygulanan ısı işleme, toplama prosesine, depolama koşullarına, mikrobiyal ve çevresel faktörlere bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir (Zhou vd., 2002; Tananaki vd., 2009; Amtmann, 2010).

Önceki çalışmalarda, ballarda bulunan aroma maddeleri tayini, çözgen ekstraksiyonu (Darcy vd., 1997), simultane buharlı distilasyon/ekstraksiyon (Alissandrakis vd., 2005), katı faz ekstraksiyon (Castro-Vazquez vd. 2003), statik tepe boşluğu (Rowland vd. 1995), katı faz dinamik ekstraksiyon (Ampuero vd., 2004), katı faz mikroekstraksiyon (Alissandrakis vd., 2007; Senyuva vd., 2009) ve mikro-skala simultane distilasyon/ekstraksiyon (Castro-Vazquez vd., 2007) teknikleri ile gaz kromatografisi cihazı kullanılarak yapılmıştır.

SAFE yöntemi (çözgen yardımı ile aroma ekstraksiyon sistemi) son yıllarda aroma ekstraksiyonunda kullanılan en gelişmiş yöntemlerden biridir. Bu sistemde, aroma maddeleri örnekten yüksek vakum (10⁻³ Pa) altında ve düşük sıcaklıkta (sıvı nitrojen altında) ekstrakte edilmektedir (Engel vd., 1999). Bu sayede aroma maddelerin ekstraksiyonu sırasında veya ürünün ısıtılmasıyla oluşan aromatik değişimlerin önüne geçilebilmektedir. Ruisinger ve Schieberle (2012) çalışmalarda SAFE metodunun ballarda da oldukça etkili bir ekstraksiyon metodu olduğunu bildirmiştir.

Bu çalışmada, 2015 yılı çiçek ve pamuk ballarında bulunan aroma maddeleri SAFE sistemi ile ekstrakte edilip, gaz kromatografisi (GC) ve kütle spektrofotometresi (MS) yardımı ile belirlenmiştir.

Materyal ve Metot

Materyal

Çalışmada, 2015 yılında Gaziantep ilinden elde edilen multifloral çiçek ve pamuk balları kullanılmıştır. Örnekler yerel üretim yapan firmadan temin edilmiş ve örneklerin botanik orijini firma tarafından yapılan polen analizi ile tespit edilmiştir. Yapılan analizlerde, pamuk balında *Gossypium hirsutum* L. polen oranının %60'dan az olmadığı, multifloral balın ise Gaziantep bölgesinde yetişen bitkilerin polenlerinden elde edildiği tespit edilmiştir. Bal örnekleri tek dönemde (Eylül ayı), her bir çeşitten üç örnek (2 kg) olmak üzere hasat edilmiş ve bütün örnekler süzme işlemi uygulandıktan sonra ısı işlem uygulanmadan aroma maddeleri analizine kadar 4°C' de depolanmıştır.

Kimyasallar

Analizlerde Millipore Q (Millipore Corp., Saint-Quentin, Fransa) saf su cihazı ile elde edilen deiyonize su kullanılmıştır. Aroma analizinde kullanılan standart maddeler Sigma-Aldrich (St Louis, Missouri, USA) firmasından temin edilmiştir.

Aroma Maddelerinin Ekstraksiyonu ve Analizi

SAFE ekstraksiyon yöntemi, aroma maddeleri analizi sırasında istenmeyen yan ürün oluşumunu engellediği için son yıllarda tercih edilen bir yöntemdir (Engel vd., 1999). SAFE sistemi, sıvı nitrojen yardımı ile soğutulan iki bölümden (atık ve ürün) (Şekil 1 no 1, 2) oluşmaktadır ve sisteme aroma maddeleri ekstraksiyonu sırasında yüksek vakum (10⁻³ Pa) uygulaması yapılmaktadır (no 3). Aroma maddelerinin ekstraksiyonunda 40 g bal örneği kullanılmış ve ekstraksiyon işlemi üç kez tekrarlanmıştır. Örneğe iç standart olarak 5 µl 4-nonanol ve 80 ml diklorometan çözgeni ilave edilmiştir. Oluşturulan karışım 500 ml'lik erlene koyulmuş ve 4°C'de 30 dakika azot gazı altında karıştırılmıştır. Aroma maddeleri ekstraksiyonu sırasında Şekil 1'deki düzeneğin sol üst bölümündeki cam hazneye bal örnekleri ve çözgen karışımı ilave edilmiştir (no:4). Sonra, SAFE aparatının sağ altında bulunan hazneye yüksek vakum altında aroma maddelerini içeren çözgen çok yavaş bir şekilde alınmıştır (no 2). Bu hazne çözgenin hemen yoğunlaşması için sıvı azot ile soğutulmuş (no: 5) ve bu şekilde aroma maddesi kayıpları engellenmiştir. Ayırma işlemi tamamlandıktan sonra ürünün bulunduğu tüp oda sıcaklığında 30 dakika bekletilerek donmuş ekstrakt çözündürülmüştür. Daha sonra ekstrakt, Vigreux konsantrator ile

45°C' de 0,5 ml kalıncaya kadar konsantre edilmiştir. Konsantre edilen ekstrakt doğrudan GC-FID ve GC-MS sistemlerine enjekte edilmiş ve aroma maddeleri belirlenmiştir.

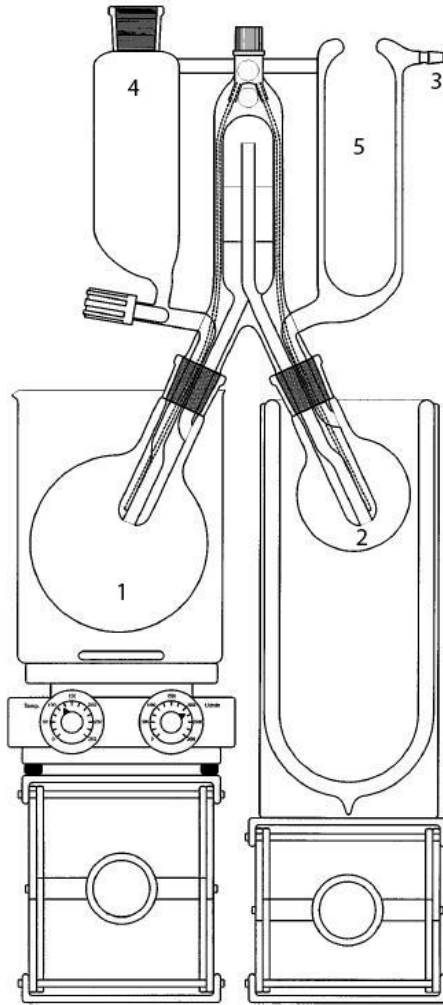
GC-MS Koşulları

Aroma maddelerinin miktarı ve tanımlanmasında "Agilent 6890N" marka GC ve buna bağlı "Agilent 5975B" MS kullanılmıştır. Aroma maddelerinin ayrımı DB-Wax kolon (30 m x 0.25mm i.d.x 0.5 µm, J&W Scientific-Folsom, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı 40°C'de 10 dakika bekletildikten sonra her bir dakikada 4 °C artırılarak 220 °C'ye ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak Helyum kullanılmıştır. Helyumun akış

hızı 3 ml/dakikadır. Piklerin tanısı, standardı bulunan bileşikler için standart madde enjekte edilerek, standardı olmayan bileşikler için kütle spektrumunun bilgisayar hafızasındaki kütle spektrumlarıyla (Wiley 7.0, Nist ve Flavor 2L) karşılaştırılarak yapılmıştır. Piklerin tanısından sonra aroma maddelerinin konsantrasyonları iç standart (konsantrasyon: 43,27 mg L⁻¹) yöntemiyle hesaplanmıştır.

Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler

Çalışma sonucunda elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirilirken SPSS (versiyon 22.0) programı kullanılmıştır.



Şekil 1. Çözgen yardımı ile aroma ekstraksiyon düzeneği (SAFE)

Bulgular ve Tartışma


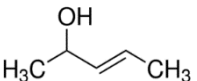
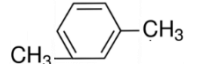

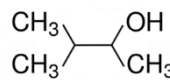
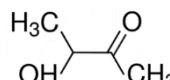
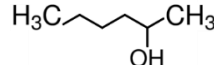

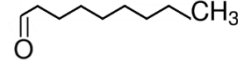
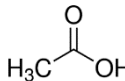
Bal örneklerinde bulunan aroma maddeleri ve bu maddelerin alıkonma indisleri Tablo 1’de verilmiştir. Aroma maddelerinin tanımlanmasında, alıkonma indis değerleri, kütle spektrometresi kütüphanesi ve aroma maddelerinin standart bileşikleri kullanılmıştır. Tablo 1’ de görüldüğü üzere çiçek balı örneğinde 36, pamuk balı örneğinde 33 aroma maddesi belirlenmiştir. Aroma maddelerinin toplam miktarı ise çiçek balı ve pamuk balında sırası ile 2043 µg/kg ve 1901 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

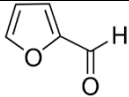
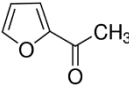
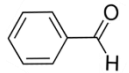
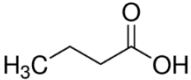
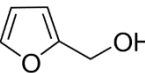
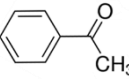
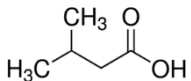

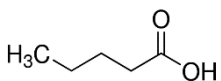
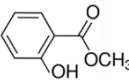
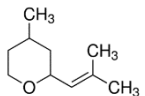
Çalışmada, bal örneklerinde tespit edilen aroma maddelerinin büyük kısmını aromatik alkol bileşiklerinin oluşturduğu belirlenmiştir. Aromatik alkol bileşikleri balın güçlü aromatik işaretleyicilerindendir (Alissandrakis vd., 2005). Bu çalışmada, çiçek balı örneğinde 11 adet alkol bileşiği tespit edilmiş ve miktarı 573 µg/kg olarak belirlenirken, pamuk balında 9 adet alkol bileşiği tespit edilmiş olup, toplam miktarı 1106 µg/kg’dır. Örneklerde bulunan aromatik alkol bileşiklerinin toplam miktarları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Bal örneklerinde öne çıkan alkol bileşiği feniletal alkoldür. Bu bileşik çiçek balında 171 µg/kg, pamuk balı örneğinde ise 744 µg/kg olarak tespit edilmiştir ve toplam aroma maddelerinin sırasıyla %8-39’luk kısmını oluşturmaktadır. Önceki çalışmalarda feniletal alkol bileşiği, çam, nektar, biberiye ve kekik gibi kaynaklardan elde edilen birçok bal türünde tespit edilmiş olup miktarı toplam aroma maddelerinin %1.84-10’u kadar olduğu tespit edilmiştir (Alissandrakis vd., 2007; Castro-Vazquez vd., 2007; Pontes vd., 2007; Karabagias vd., 2014). Özellikle pamuk balında bu bileşiğin yüzde oranının literatürle kıyaslandığında yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Vazquez vd. (2007) bu bileşiğin ballara çiçeksi, gülsü kokular kazandırdığını bildirmişlerdir. Bu aromatik bileşik gıda, parfüm ve kozmetik sanayinde sahip olduğu gülsü kokular nedeniyle oldukça talep görmektedir. Ayrıca, Yunanistan’da üretilen pamuk ballarının aroma maddelerinin incelendiği çalışmada ise feniletal alkol bileşiğinin, majör bileşikler arasında yer aldığı belirlenmiştir (Alissandrakis vd., 2005). Çalışmamızda feniletal alkol bileşiği pamuk balı için önemli bir işaretleyici aroma maddesi olduğu düşünülmektedir. 2-Hekzanol ve benzen metanol bal örneklerinde öne çıkan diğer aromatik alkol bileşikleridir. Önceki çalışmalarda, bu iki bileşiğin farklı bal çeşitlerinde de tespit edildiği gözlemlenmiştir (Soria vd.,

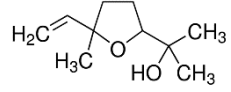
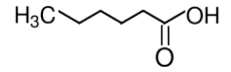
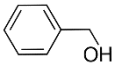
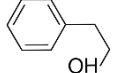
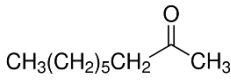
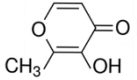
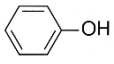
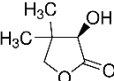
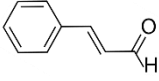
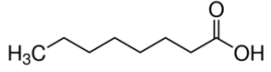
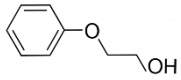
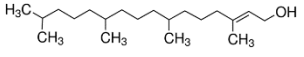
2009; Moreira 2010; Karabagias vd., 2014). Moreira ve ark. (2010) benzen metanol bileşiğinin ballara yeşil, çimen kokusu kazandırdığını tespit etmişlerdir.

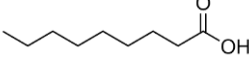
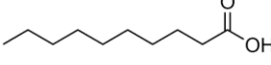
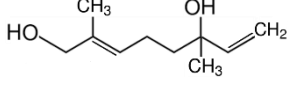
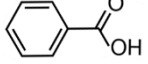
Bal örneklerinde öne çıkan diğer grup aromatik asit bileşikleridir. Bu bileşiklerinin toplam miktarı çiçek balı örneğinde 638 µg/kg iken, pamuk balında 245 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Aromatik asit bileşiklerinin toplam miktarları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Önceki çalışmalarda, asit bileşiklerinin balların aroma karakterizasyonunu önemli bir şekilde etkilediği tespit edilmiştir (Plutowska vd., 2011). Asit bileşikleri içerisinde, benzoik asit (228 µg/kg) bileşiği, çiçek balında en yüksek konsantrasyona sahip aromatik asit bileşiği olarak tespit edilirken, pamuk balında nonanoik asit (68.1 µg/kg) bileşiği öne çıkmıştır. Bu bileşikler toplam aroma maddelerinin sırası ile %13-3’ünü oluşturmaktadır. Moreira ve ark. (2002), kaju ve kroton bitkisinden elde edilen ballar üzerine yaptıkları çalışmada, aroma ekstrakt dilüsyon analizi yöntemini kullanmış ve her iki bal çeşidinde de benzoik asit bileşiğini tespit etmiştir. Ayrıca çalışmada, benzoik asit bileşiğinin ballara hoş, tatlı koku kazandırdığı belirlenmiştir. Aynı araştırmacılar, yapmış olduğu başka bir çalışmada ise benzoik asit bileşiğinin genel bal aromasına pozitif katkı sağladığını bildirmişlerdir (Moreira vd., 2010). Bu bileşik çam, biberiye, lavanta, peygamberçiçeği, kaju, kroton ve kekik bitkilerinden elde edilen bal örneklerinde de tespit edilmiş olup, miktarı toplam aroma maddelerinin %0.3-1.53’ü kadardır. (Castro-Vazquez vd., 2003; Alissandrakis vd., 2007; Jerkovic ve Marjanovic, 2010; Plutowska vd., 2011, Silici, 2011). Nonanoik asit bileşiği, örneklerimizde tespit edilen önemli aromatik asit bileşiklerindedir. Bu bileşik, *Erica arborea* bal çeşidinin kimyasal işaretleyicilerinden bir tanesi olarak tespit edilmiştir. (Jerkovic vd., 2009). İzovale-rik asit ve hegzadekanoik asit bileşikleri bal örneklerinde bulunan diğer aromatik asitlerdir. İzovale-rik asit balların genel aromasına negatif etkide bulunan bir bileşiktir (Moreira vd., 2010). Bu bileşik, ballarda ayak kokusu veren kötü koku bileşiklerinin arasında yer almaktadır. Önceki çalışmalarda, hegzadekanoik asit bileşiği *Hedysarum coronarium* L. bitkisinden elde edilen balların aromatik yapısını oluşturan önemli alifatik bileşiklerinden bir tanesi olarak tanımlanmıştır (Jerkovic vd., 2010).

Tablo 1. Çiçek ve pamuk balları aroma maddeleri bileşimi

No	LRI	Kimyasal Formül	Molekül Formülü	CAS Numarası	Aroma Maddeleri	Konsantrasyon (µg/kg)		F	Tanımlama
						Çiçek	Pamuk		
1	1137	C ₈ H ₁₀		106-42-3	<i>p</i> -Ksilen	11.9±0.22	-		LRI, MS, Std
2	1182	C ₅ H ₁₀ O		3899-34-1	3-Penten-2-ol	79.4±2.78	73.9±0.6	ö.d.	LRI, MS, Std
3	1206	C ₈ H ₁₀		108-38-3	<i>m</i> -Ksilen	12.0±0.45	5.79±0.12	*	LRI, MS, Std
4	1243	C ₈ H ₁₈ O		111-87-5	1-Oktanöl	9.71±0.03	35.8±1.18	*	LRI, MS, Std
5	1261	C ₅ H ₁₂ O		6032-29-7	3-Metil-2-bütenöl	27.7±0.39	-		LRI, MS, Tent
6	1272	C ₄ H ₈ O ₂		513-86-0	Asetoin	85.6±3.85	68.2±2.56	*	LRI, MS, Std
7	1300	C ₆ H ₁₄ O		626-93-7	2-Hekzanöl	77.9±3.75	66.8±2.4	ö.d.	LRI, MS, Std
8	1372	C ₆ H ₁₄ O ₂		111-76-2	2-Bütoksietanol	2.28±0.00	11.7±0.51	*	LRI, MS, Std
9	1398	C ₉ H ₁₈ O		124-19-6	Nonanal	6.54±0.11	11.9±0.55	*	LRI, MS, Std
10	1414	C ₂ H ₄ O ₂		64-19-7	Asetik asit	15.9±0.79	10.0±0.25	*	LRI, MS, Std

11	1420	C ₅ H ₄ O ₂		98-01-1	Furfural	72.7±3.21	73.1±3.55	ö.d.	LRI, MS, Std
12	1468	C ₆ H ₆ O ₂		1192-62-7	2-Asetil furan	77.9±3.28	9.75±0.15	*	LRI, MS, Tent
13	1493	C ₇ H ₆ O		100-52-7	Benzaldehit	30.4±0.21	20.1±0.77	*	LRI, MS, Std
14	1501	C ₄ H ₈ O ₂		107-92-6	Bütirik asit	21.3±0.82	12.9±0.63	*	LRI, MS, Std
15	1515	C ₅ H ₆ O ₂		98-00-0	Furfuril alkol	73.4±1.76	36.4±1.29	*	LRI, MS, Std
16	1521	C ₈ H ₈ O		98-86-2	Asetofenon	19.8±0.88	-		LRI, MS, Tent
17	1563	C ₅ H ₁₀ O ₂		503-74-2	İzovalerik asit	76.4±2.98	62.7±2.82	ö.d.	LRI, MS, Std
18	1598	C ₉ H ₂₀ O		28473-21-4	1-Nonanol	12.3±0.08	11.2±0.33	ö.d.	LRI, MS, Std
19	1615	C ₅ H ₁₀ O ₂		109-52-4	Pentanoik asit	17.6±0.39	6.81±0.12	*	LRI, MS, Std
20	1659	C ₈ H ₈ O ₃		119-36-8	Metil salisiklat	7.20±0.03	4.19±0.07	*	LRI, MS, Std
21	1712	C ₁₀ H ₁₈ O		16409-43-1	Rozoksit	250±8.14	2.81±0.01	*	LRI, MS, Tent

22	1748	C ₁₀ H ₁₈ O ₂		60047-17-8	Linalol oksit	38.1±1.03	4.21±0.02	*	LRI, MS, Std
23	1863	C ₆ H ₁₂ O ₂		142-62-1	Hekzanoik asit	48.1±2.06	32.1±1.08	*	LRI, MS, Tent
24	1877	C ₇ H ₈ O		100-51-6	Benzen metanol	72.3±2.86	115±5.1	*	LRI, MS, Tent
25	1899	C ₈ H ₁₀ O		60-12-8	Feniletil alkol	171±5.22	744±11.00	*	LRI, MS, Std
26	1943	C ₉ H ₁₈ O		821-55-6	2-Nonanon	22.5±0.85	-		LRI, MS, Std
27	1985	C ₆ H ₆ O ₃		118-71-8	Maltol	17.5±0.52	25.6±1.21	ö.d.	LRI, MS, Std
28	2002	C ₆ H ₅ OH		18-95-2	Fenol	16.9±0.54	17.4±0.63	ö.d.	LRI, MS, Std
29	2028	C ₆ H ₁₀ O ₃		599-04-02	Pentolakton	66.1±3.24	73.3±2.21	ö.d.	LRI, MS, Std
30	2039	C ₉ H ₈ O		104-55-2	Sinamaldehyt	-	219.8±1.14		LRI, MS, Tent
31	2050	C ₈ H ₁₆ O ₂		124-07-2	Oktanoik asit	60.8±2.34	21.6±0.41	*	LRI, MS, Std
32	2089	C ₈ H ₁₀ O ₂		122-99-6	2-Fenoksi ethanol	19.5±0.92	-		LRI, MS, Tent
33	2148	C ₂₀ H ₄₀ O		7541-49-3	Piytol	28.0±1.33	11.5±0.34	*	LRI, MS, Std

34	2202	C ₉ H ₁₈ O ₂		112-05-0	Nonanoik asit	88.5±3.74	68.1±3.19	*	LRI, MS, Std
35	2293	C ₁₀ H ₂₀ O ₂		334-48-05	Dekanoik asit	81.4±3.78	6.27±0.05	*	LRI, MS, Std
36	2351	C ₁₀ H ₁₈ O ₂		64142-78-5	8-Hidroksi linalol	96.7±4.77	12.8±0.13	*	LRI, MS, Tent
37	2444	C ₇ H ₆ O ₂		65-85-0	Benzoik asit	228±6.36	25.3±0.67	*	LRI, MS, Std
Genel Toplam						2043	1901	ö.d.	

LRI : Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapılar kolon üzerinde hesaplanmıştır; Konsantrasyon: µg/kg olarak 3 farklı enjeksiyon 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 % 5'in altındadır.

Çiçek balında 4 adet keton bileşiği belirlenmiş olup toplam miktarı 378 µg/kg, pamuk balında ise 2 adet keton bileşiği belirlenmiş olup toplam miktarı 71 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Keton bileşiklerinin ballarda düşük konsantrasyonlarda olduğu ve bu bileşiklerin miktarının depolama sureğine bağlı olarak azaldığı bildirilmiştir (Morrison ve Boyd, 1992). Asetoin bileşiği iki bal çeşidinde de ortak olarak tespit edilmiştir. Bu bileşik, Polonya, Danimarka, Almanya, İtalya, Fransa, Hollanda, İspanya, Portekiz ve İngiltere’de yetiştiriciliği yapılan ballar üzerine yapılan araştırmalarda da belirlenmiştir (Radovic vd., 2001; Plutowska vd., 2011). Çiçek ballarında tespit edilen diğer keton bileşikleri ise asetofenon, rozoksit ve 2-nonanol bileşikleridir. Alissandrakis vd. (2007) Yunanistan’ının farklı bölgelerinde yetiştiriciliği yapılan kekik ballarında asetofenon bileşiğinin bölgesel bir biyoişaretleyici olduğu belirlemişlerdir.

Benzaldehit, furfural ve nonanal bileşikleri çiçek ve pamuk ballarında ortak olarak belirlenen aldehit bileşikleri iken, sinmaldehit bileşiği sadece pamuk balında belirlenmiştir. Bu bileşikler sahip oldukları düşük koku eşik değerlerinden dolayı, düşük konsantrasyonlarda bile aromaya katkıları önemli düzeydedir. Benzaldehit ballarda bulunan ana aroma maddelerinden bir tanesidir ve ballara karakteristik “bal” aroması kazandırmaktadır (Kus vd., 2013; Karabagias vd., 2014). Bu bileşik narenciye, kambara, okaliptüs, devediken gibi birçok bal çeşidinde belirlenmiştir (Moreira vd., 2005; Castro-Vazquez vd., 2006; Castro-Vazquez vd., 2007; Bianchi vd., 2011). Benzaldehit, genellikle linalol bileşiğin parçalanması ile oluşmaktadır (Castro-Vazquez vd., 2007). Sinmaldehit bileşiğinin konsantrasyonu pamuk balında 218 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Alissandrakis vd. (2005) sinmaldehit bileşiğinin pamuk balını karakterize eden ana aroma maddelerinden olduğunu bildirmişlerdir ve bu bileşiğin miktarını 20-216 µg/kg olarak tespit etmişlerdir. Benzer şekilde yaptığımız çalışmada da bu bileşik, pamuk ballarını karakterize eden en önemli bileşiklerden bir tanesi olarak belirlenmiştir.

Çalışmamızda belirlenen benzen bileşiklerinden *m*-ksilen her iki bal çeşidinde de belirlenirken, *p*-ksilen bileşiği sadece çiçek balı çeşidinde belirlenmiştir. Benzen bileşiklerinin toplam miktarı çiçek balı örneklerinde daha yüksek bulunmuştur. Bu bileşikler, bal aroması üzerine yapılan önceki çalışmada da tanımlanmıştır (Tananaki vd., 2007; Pino, 2012). Wardencki vd. (2009) GC-MS olfak-

tometri yöntemi ile farklı bal çeşitlerinin kalite değerlendirmelerini yapmışlardır. Araştırmacılar, ksilen grubu bileşiklerin ballarda düşük kaliteye yol açan bileşiklerden olduğunu belirlemişlerdir.

Linalol oksit ve 8-hidroksi linalol bal örneklerinde belirlenen terpen bileşikleridir. Terpen bileşiklerinin toplam miktarı çiçek balında (135 µg/kg), pamuk balına (17.0 µg/kg) göre daha yüksek bulunmuştur. Bitkilerin terpen bileşiklerini üretme sebeplerinin; tozlaşmayı ve zararlı hayvanlardan korunmayı sağlamak olduğu öne sürülmektedir. Bu bileşikler, bitki polenlerinden gelen ve bitkiyi andıran hoş çiçek aromasına sahiptir ve özellikle çiçek ballarında bulunmaktadır (Castro-Vazquez vd., 2003). Terpen bileşiklerinden 8-hidroksi linalol bileşiği, sahip olduğu yüksek konsantrasyonlarla öne çıkan linalol türevi olmuştur. Bu bileşiğin, katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi uygulanarak belirlenen Yunan narenciye ballarındaki karakteristik aroma maddelerinden biri olduğu belirlenmiştir (Plutowska vd., 2011). Ayrıca bu bileşik, ballarda yapılan diğer çalışmalarda da farklı araştırmacılar tarafından da tespit edilmiştir (Alissandrakis vd., 2007; Bianchi vd., 2011).

Bal örneklerinde furan bileşiği olarak sadece 2-asetil furan belirlenmiştir. Bu bileşiğin miktarı çiçek balında (77.9 µg/kg), pamuk balına (9.75 µg/kg) göre daha yüksek bulunmuştur. Literatür incelendiğinde, bu bileşiğinin ballara “bademsi” bir koku kazandırdığı bildirilmiştir (Pino, 2012). Bu bileşik yine ballar üzerine yapılan çeşitli çalışmalarda da tespit edilmiştir (Jerkovic ve Marijanovic, 2010; Speziale vd., 2010; Verzera vd., 2014). Piran bileşikleri balda, ısıtma işlem uygulanması veya depolama sırasında oluşan bileşiklerdir. Bu bileşikler, Maillard reaksiyonu veya Strecker bozulması sırasında oluşan yan ürünlerden bir tanesidir (Escriche vd., 2009). Bal örneklerinde piran bileşiği miktarı pamuk balında (25.6 µg/kg), çiçek balına (17.5 µg/kg) göre daha yüksek bulunmuştur. Örneklerde, maltol tespit edilen tek piran bileşiğidir. Önceki çalışmalarda maltol bileşiğinin, karabuğday balında yanık-şeker benzeri aromadan sorumlu olduğu bildirilmiştir. (Zhou vd., 2002). Fenol bal örneklerinde belirlenen tek uçucu fenol bileşiğidir. Bu bileşiğin toplam miktarı 17.4 µg/kg ile çiçek balında, 16.9 µg/kg olarak tespit edilen pamuk balından daha yüksektir. Çalışmamızda tespit edilen uçucu fenol bileşiği farklı ballarda da tanımlanmıştır (Moreira vd., 2002; Odeh vd., 2007). Ester bileşiği olarak bal örneklerinde rozoksit belirlenmiştir. Bu bileşiğin toplam miktarı çiçek balında 7.20 µg/kg olarak belirlenirken,

pamuk balında 4.18 µg/kg bulunmuştur. Bu bileşik, sıcak yüzey katı faz mikro ekstraksiyon yönteminin ballardaki uygulamalarını incelemek için yapılan çalışmada da tespit edilmiştir (Plutowska vd., 2011). Pantolakton bileşiği bal örneklerinde tespit edilen tek lakton bileşiğidir. Bu bileşik çiçek ve pamuk ballarında sırası ile 66.1 µg/kg ve 73.3 µg/kg bulunmuştur. Castro-Vazquez vd. (2014), lakton bileşiklerinin lavanta ballarında işaretleyici aroma maddeleri olduğunu belirlemiştir. Ayrıca başka bir çalışmada ise, pantolakton bileşiğinin Maillard reaksiyonu yan ürünlerinden biri olabileceği vurgulanmıştır (Castro-Vazquez vd., 2006).

Sonuç

Bu çalışma, Gaziantep ilinden elde edilen çiçek ve pamuk ballarının aroma maddeleri bileşimlerini belirlemek amacıyla ele alınmıştır. Elde edilen bulgular sonucunda çiçek balında 36, pamuk balında ise 33 adet aroma bileşiği belirlenmiştir. Çiçek ve pamuk ballarında bulunan aroma maddeleri miktarı sırası ile 2043 µg/kg ve 1901 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Ballarda miktar olarak en fazla bulunan aroma maddeleri asitler ve alkoller olurken bu bileşikler ketonlar, aldehitler, benzenler ve esterler takip etmiştir. Ayrıca, çalışmada tespit edilen feniletal alkol ve sinamaldehit bileşiklerinin pamuk balları için biyoişaretleyici aroma maddeleri oldukları düşünülmektedir.

Kaynaklar

Alissandrakis, E., Kibaris, A.C., Tarantilis, P.A., Harizanis, P.C. & Polissiou M. (2005). Flavour compounds of Greek cotton honey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 1444-1452.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P.A., Harizanis, P.C. & Polissiou, M. (2005). Evaluation of four isolation techniques for honey aroma compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 91-97.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P.A., Harizanis, P.C. & Polissiou M. (2007). Aroma investigation of unifloral Greek citrus honey using solid phase microextraction coupled to gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Food Chemistry*, 100, 396-404.

Ampuero, S., Bogdanov, S. & Bosset. J.O. (2004). Classification of unifloral honeys with an MS-based electronic nose using different sampling modes: SHS, SPME and INDEX. *European Food Research and Technology*, 218, 198-207.

Amtmann, M. (2010). The chemical relationship between the scent features of goldenrod (*Solidago canadensis* L.) flower and its unifloral honey. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 122-129.

Bianchi, F., Mangia, A., Mattarozzi, 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.

Castro-Vazquez, L., Diaz-Maroto, M.C. & Perez-Coello, M.S. (2006). Volatile composition and contribution to the aroma of Spanish honeydew honeys. Identification of a new chemical marker. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 4809-4813.

Castro-Vazquez, 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-Vazquez, L., Leon-Ruiz, V., Alanon, M.E., Pérez-Coello, M.S. & Gonzalez-Porto, A.V. (2014). Floral origin markers for authenticating lavandin honey (*Lavandula angustifolia x latifolia*). Discrimination from lavender honey (*Lavandula latifolia*). *Food Control*, 37, 362-370.

Castro-Vazquez, L., Pirez-Coello, M.S. & Cabezudo, M.D. (2003). Analysis of volatile compounds of rosemary honey comparison of different extraction techniques. *Chromatographia*, 57, 227-233.

Darcy, B.R., Rintoul, G.B., Rowland, C.Y. & Blackman, A.J. (1997). Composition of Australian honey extractives. 1. Norisoprenoids, monoterpenes, and other natural volatiles from blue gum (*Eucalyptus leucoxylon*) and yellow box (*Eucalyptus melliodora*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 1834-1843.

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.

Engel, W., Bahr, W. & Schieberle, P. (1999). Solvent assisted flavour evaporation a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex

- food matrices. *European Food Research and Technology*, 209, 237-41.
- Jerkovic, I. & Marijanovic Z. (2010). Volatile composition screening of *Salix* spp. nectar honey: benzenecarboxylic acids, norisoprenoids, terpenes, and others. *Chemistry & Biodiversity*, 7, 2309-2325.
- Jerkovic, I., Tuberoso, C.I.G., 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 Chemistry*, 112, 239-245.
- Karabagias, I.K, Badeka, A., Kontakos, S. & Karabournioti, S. (2014). Characterization and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters, and chemometrics. *Food Chemistry*, 146 548-557.
- Kus, M.K., Jerkovic, I., Tuberoso, C.I.G. & Sario M. (2013). The volatile profiles of a rare apple (*Malus domestica* BORKH.) honey: shikimic acid-pathway derivatives, terpenes, and others. *Chemistry & Biodiversity*, 10, 1638-1652.
- Moreira, R.F.A. & DeMaria, C.A.B. (2005). Investigation of the aroma compounds from headspace and aqueous solution from the cambara (*Gochnatia Velutina*) honey. *Flavour and Fragrance Journal*, 20, 13-17.
- Moreira, R.F.A., DeMaria, C.A.B., Pietroluongo, R.F.A. & Trugo, L.C. (2010). Chemical changes in the volatile fractions of Brazilian honeys during storage under tropical conditions. *Food Chemistry*, 121, 697-704.
- Moreira, R.F.A., Trugo, L.C., Pietroluongo, M. & DeMaria, C.A.B. (2002). Flavor composition of cashew (*Anacardium occidentale*) and marmeleiro (*Croton* Species) honeys. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 7616-7621.
- Morrison, R.T. & Boyd RN. (1992). Organic chemistry (1st ed.). Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall International, Inc. (p. 657).
- Odeh, I., Abu-Lafi, S., Dewik, H., Al-Najjar, I., Imam, A., Dembitsky, V.M. & Hanus LO. (2007). A variety of volatile compounds as markers in Palestinian honey from *Thymus capitatus*, *Thymelaea hirsuta*, and *Tolpis virgata*. *Food Chemistry*, 101, 1393-1397.
- Pino, J.A. (2012) Analysis of odour-active compounds of black mangrove (*Avicennia germinans* L.) honey by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry. *International Journal of Food Science & Technology*, 47, 1688-1694.
- 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 Chemistry*, 126, 1288-1298.
- Pontes, M., Marques, & J.C. Camara, J.S. (2007). Screening of Volatile composition from Portuguese multifloral honeys using headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-quadrupole mass spectrometry. *Talanta*, 74, 91-103.
- Radovic, B., Careri, M., Mangia, A., Musci, M., Gerboles, M., & Anklam, E. (2001). Contribution of dynamic headspace GC-MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey. *Food Chemistry*, 72(4), 511-520.
- Rowland, C.Y., Blackman, A.J., Darcy, B. & Rintoul, G.B. (1995). Comparison of organic extractives found in leatherwood (*Eucryphia lucida*) honey and leatherwood flowers and leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 753-763.
- Ruisinger, B. & Schieberle, P. (2012). Characterization of the key aroma compounds in rape honey by means of the molecular sensory science concept. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(17), 4186-4194.
- Senyuva, H.Z., Gilbert, J., Sibel, S., Charlton, A., Cansu, D. & Neslihan G. (2009). Profiling Turkish honeys to determine authenticity using physical and chemical characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 3911-3919.
- Silici, S. (2011). Determination of volatile compounds of pine honeys. *Turkish Journal of Biology*, 35, 641-645.
- Soria, A.C., Sanz, J. & Martinez-Castro, I. (2009). SPME Followed by GC-MS: A powerful technique for qualitative analysis of honey

- volatiles. *European Food Research and Technology*, 228, 579-590.
- Speziale, M., Vazquez-Araujo, L., Mincione, A. & Carbonell-Barrachina, A.A. (2010). volatile composition and descriptive sensory analysis of Italian vanilla *torrone*. *International Journal of Food Science & Technology*, 45, 1586-1593.
- Tananaki, C., Gounari, S. & Thrasyvoulou, A. (2009). The effect of smoke on the volatile characteristics of honey. *Journal of Apicultural Research*, 48 (2), 142-144.
- 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.
- Verzera, A., Tripodi, G., Condurso, C., Dima, G. & Marra A. (2014). Chiral volatile compounds for the determination of orange honey authenticity. *Food Control*, 39, 237-243.
- Wardencki, W., Chmiel, T., Dymerski, T., Bieznacka, P. & Plutowska, B. (2009). Application of gas chromatography, mass spectrometry and olfactometry for quality assessment of selected food products. *Ecological Chemistry and Engineering*, 16 (3), 287-300.
- Zhou, Q., Wintersteen, C.L. & Cadwallader, K.R. (2002). Identification and quantification of aroma-active components that contribute to the distinct malty flavor of buckwheat honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2016-2021.