

Citation/Atf: Kara F, Kara C, Yücel EE, Topuz S, Bayram M. Tokat yöresi ballarının bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve Türk Gıda Kodeksi'ne uygunluğunun değerlendirilmesi (Determination of some physicochemical properties of honeys from Tokat region and their compliance with the Turkish Food Codex). U. Arı D. / U. Bee J. 2022, 22(2):148-165. DOI: 10.31467/uluaricilik.1092060

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

TOKAT YÖRESİ BALLARININ BAZI FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ ve TÜRK GIDA KODEKSİ'NE UYGUNLUĞUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ

Determination of Some Physicochemical Properties of Honeys from Tokat Region and Their Compliance with the Turkish Food Codex

Funda KARA¹, Cemal KAYA², Esra ESİN YÜCEL^{2*}, Semra TOPUZ²,
Mustafa BAYRAM²

¹Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tokat, TÜRKİYE, E-posta: fundayildirim0@gmail.com, ORCID No: 0000-0001-6534-7230

²Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği, Tokat, TÜRKİYE, E-posta: cemal.kaya@gop.edu.tr, ORCID No: 0000-0001-8354-9565, Yazışma Yazarı / Corresponding author: esinyasemin@yahoo.com, ORCID No:0000-0003-0470-0015, E-posta: semra.topuz@gop.edu.tr, ORCID No:0000-0002-9122-0839, E-posta: mustafa.mbayram@gop.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-8232-226X.

Geliş Tarihi / Received: 25.03.2022

Kabul Tarihi / Accepted: 05.05.2022

DOI: 10.31467/uluaricilik.1092060

ÖZ

Bu çalışmada; bitki çeşitliliğinin oldukça fazla olduğu Tokat ili ve ilçelerinden temin edilen balların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. 2019 ve 2020 yıllarında 12 ilçeden temin edilen (toplam 24 adet) çiçek balı örneklerinin Türk Standartları (TS) 3036 Bal Standardı ve uluslararası standartlarda kabul görmüş analiz metotları ile yapılan bazı fizikokimyasal, pestisit ve mineral analizleri sonuçlarının Türk Gıda Kodeksi (TGK) Bal Tebliği'ne (2020/7) uygunlukları incelenmiştir. Bal örneklerinde nem miktarı %13,0-20,0; serbest asitlik $26\pm 0,12-48\pm 0,16$ meq/kg; elektriksel iletkenlik 0,33-0,86 mS/cm; Hidroksimetilfurfural (HMF) miktarı 0,05-8,69 mg/kg; prolin değeri 422,56-1222,56 mg/kg; diastaz sayısı 0,0-10,9; protein ve ham bal $\Delta 13$ C farkı -0,84-1,23; C4 şeker oranı %0,0-5,26; sakkaroz miktarı %0,30-1,96; früktoz+glikoz miktarı %62,54-76,67; früktoz/glikoz oranı 0,98-2,62 olarak belirlenmiştir. Bal örneklerinde toplam üç numunede pestisit tespit edilmiştir. Bunlar triamenol+triadimefon, metrafenone, cypermethrin, boscalid, deltamethrin, kresoxim methyl olup üç örnekte sınır değerleri aşılmış olup, diğer örneklerde ise limit değerleri aralığındadır. Balların mineral içerikleri (mg/kg); çinko (Zn) 0,0-24,306; nikel (Ni) 0,0-2,906; krom (Cr) 0,0- 3,850; mangan (Mn) 0,0-4,660; bakır (Cu) 0,0-17,099; kurşun (Pb) içeriği 0,314-2,729 aralığında tespit edilmiştir. Örneklerin toplam fenolik madde miktarları 254,14-776,94 μg GAE/g bal; serbest radikali giderme aktivitesi 129,47-587,37 μg TE/g bal; kation radikali giderme aktivitesi 93,33-1187,78 μg TE/g bal aralıklarındadır.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan, Pestisit, Çiçek Balı, Diastaz, HMF

ABSTRACT

In this study; some physical and chemical properties of honey taken from the districts of Tokat province, where plant diversity is quite high, were determined. Results of some physicochemical, pesticide, and mineral analyses conducted with Turkish Standards (TS) 3036 Honey Standard and internationally accepted analysis methods of flower honey samples (24 in total) obtained from 12

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

districts in 2019 and 2020 Turkish Food Codex (TGK) Honey Communiqué (2020/7) has been investigated for compliance. Moisture content in honey samples is 13.0-20%; total acidity $26\pm 0.12-48\pm 0.16$ meq/kg; electrical conductivity 0.33-0.86 mS/cm; the amount of hydroxymethylfurfural (HMF) 0.05-8.69 mg/kg; proline value 422.56-1222.56 mg/kg; diastase number 0.0-10.9; protein and raw honey $\Delta 13$ C difference -0.84-1.23; C4 sugar content 0.0-5.26%; amount of sucrose 0.30-1.96%; fructose+glucose amount 62.54-76.67%; fructose/glucose ratio was determined as 0.98-2.62. Pesticides were detected in a total of three samples in honey samples. These are triamenol+triadimefon, metrafenone, cypermethrin, boscalid, deltamethrin, and kresoxim methyl. In three samples, the limit values are exceeded, and in the other samples, the limit values are in the range. Mineral content of honey (in mg/kg); zinc (Zn) 0.0-24.306; nickel (Ni) 0.0-2.906; chromium (Cr) 0.0-3.850; manganese (Mn) 0.0-4.660; copper (Cu) 0.0-17.099; lead (Pb) content was determined in the range of 0.314-2.729. The total phenolic content of the samples was 254.14-776.94 μg GAE/g honey; free radical scavenging activity was 129.47-587.37 μg TE/g honey; cation radical scavenging activity was in the range of 93.33-1187.78 μg TE/g honey.

Keywords: Antioxidant, Pesticides, Flower Honey, Diastase, HMF

EXTENDED ABSTRACT

Aim: Honey production in Tokat province becomes more important over time. The abundance of plant diversity of the region increases the importance and quality of Tokat honey. The richness of its content and the difficulty of its production increase the importance and price of honey. Tokat has an important place in honey production due to its climate and endemic plants.

In this study, it is aimed to determine some physical and chemical properties of Tokat province honey, which has a very suitable climate and vegetation for beekeeping activities, to contribute to increasing its recognition in the national and international market, and to determine their compliance with the Turkish Food Codex (2020/7) Honey Communiqué.

Material and Method: In this study, flower honey samples (24 samples) produced in the center and districts of Tokat in 2019 and 2020 and supplied from 12 districts by Tokat Beekeepers Association was used as a material. The samples compliance of the physicochemical, pesticide and mineral analysis results has been checked with the Turkish Food Codex (TGK) Honey Communiqué (2020/7) by the Turkish Standards (TS) 3036 Honey Standard and internationally accepted analysis methods. For this purpose, moisture, sugar composition, proline, diastase number, HMF, electrical conductivity, mineral content, pesticide and residue content, total phenolic compound content and antioxidant capacity analyzes of flower honeys were made.

Results: Moisture content (13.0-20.0%), total acidity ($26\pm 0.12-48\pm 0.16$ meq/kg), electrical conductivity

(0.33-0.86 mS/cm), hydroxymethylfurfural (HMF) (0.05-8.69 mg/kg), proline value (422.56-1222.56 mg/kg), diastase number (0.0-10.9) difference of protein and raw honey $\Delta 13$ C (-0.90-1.23), C4 sugar content (0.0-5.26%) amount of sucrose (0.30-1.96%), amount of fructose+glucose (62.53-76.66%), fructose/glucose ratio (0.97-2.61) in honey samples were determined. Pesticide was detected in three honey samples. These were triamenol+triadimefon, cypermethrin, boscalid, deltamethrin, and kresoxim methyl. In three samples, the limit values were exceeded, and in the rest of samples samples, the limit values were within the range. Mineral content of honeys were determined in terms of mg/kg. Zinc (0.000-24.306), nickel (0.000-2.906), chromium (0.000-3.850), manganese (0.000-4.660), copper (0.000-17.099), lead (0.314-2.729) were detected. The total phenolic compound (254.14-776.94 μg GAE/g honey), free radical scavenging activity (129.47-587.37 μg TE/g honey), cation radical scavenging activity (93.33-1187.78 μg TE/g honey) were determined.

Conclusion: As a result of this study, honeys which are examined in Tokat province, were found to be suitable for the TGK Honey Communiqué in terms of many characteristics. All of the honey samples examined were found to be in compliance with the legislation in terms of carbon isotope ratio, sucrose amount, fructose+glucose amount. The fructose/glucose ratio exceeded the limit values in six samples. In other analyzes such as HMF, moisture, free acidity, proline amount were found in accordance with TGK Honey Communiqué in all samples. Diastase number was determined at low values in seventeen samples and remained below

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

the limits specified in the TKG Honey Communiqué. When the pesticide and residue amounts were examined, six pesticides were detected in only two samples and one pesticide was detected in one sample. It has been determined that the determined values are mostly above the European Union pesticide and residue legislation limits. In addition, it is thought that the study made an important contribution to the literature in terms of determining the properties of honey produced in Tokat province.

GİRİŞ

Bal, içerdiği değerli besin öğelerinden dolayı insanlar için önemli bir gıdadır. Türk Gıda Kodeksi (TGK) Bal Tebliği'ne göre bal; "bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı (*Apis mellifera*) tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı, doğası gereği kristalleşebilen doğal bir üründür" (Tarım ve Orman Bakanlığı 2020).

İşlem görmeden doğal olarak üretilen ve tatlandırıcı madde olarak kullanılabilen bal, yapısal olarak en karmaşık gıda maddelerinden biridir (Kalafat Kul 2020, Yıldırım 2013). Bal içerdiği vitaminler, mineraller, organik asitler, flavonoidler, fenolik asitler, aminoasitler ve enzimler nedeniyle sindirimi kolay, besleyici ve pek çok hastalığa karşı koruyucu ve tedavi edici özellik gösteren fonksiyonel bir gıdadır (Mutlu vd. 2017). İnsanlık tarihinde geçmişten günümüze bal sadece gıda maddesi ve tatlandırıcı olarak kullanılmamıştır. Aynı zamanda polen, arı zehri, arı sütü, propolis, balmumu gibi diğer arı ürünleri ile birlikte tedavi amaçlı olarak da kullanılmıştır (Kambur vd. 2015). Deri yaralarının ve ciddi gastro-intestinal rahatsızlıkların, astım ve enfeksiyonların tedavisinde başarı ile kullanıldığını gösteren birçok çalışma mevcuttur (Gül ve Pehlivan 2018, Sert 2019).

Arıların bal yapmak için kullandığı bitkiler iklim ve bölgeye göre değişir ve bu durum balın kimyasal bileşimini de etkilemektedir (Kambur vd. 2015, Yıldız 2016). Balın yapısında yaklaşık olarak 200 çeşit bileşen bulunmaktadır (Mutlu vd. 2017). Genel

olarak balın yaklaşık %80'i çeşitli şekerlerden (früktoz, glikoz ve sakkaroz), %17'si sudan, geri kalan %3'ü ise enzimler, mineraller, amino asitler, vitaminler, organik asitler ve aroma maddeleri gibi değerli bileşenlerden meydana gelmektedir (Kambur vd. 2015, Khan vd. 2007, Şahinler vd. 2004).

Türkiye kaliteli bal üretimi için oldukça elverişli iklime ve bitki örtüsüne sahiptir. Dünya üzerinde sayısı 11.500'ü aşan bitki türünden yaklaşık olarak 10.000 türü Türkiye'de bulunmakta ve bunların çoğu endemik bitki florasını oluşturmaktadır (Ölmez 2009). 2019 yılı Dünya bal üretiminde ilk sırada yer alan Çin %24,0'luk pay ile 444 bin ton bal üretirken, Türkiye %6,2'lik payla 114 bin ton bal üreterek Dünya'da ikinci, %4,3'lük pay ile Kanada ise 80 bin ton bal üretimi ile üçüncü sırada yer almaktadır (Burucu 2021).

Tokat yöresinde ise bal üretimi giderek daha önemli hale gelmektedir. Yörenin bitki çeşitliliğinin fazlalığı Tokat ballarının önemini ve kalitesini arttırmaktadır. İçeriğinin zenginliği ve üretiminin zorluğu, balın önemini ve fiyatını arttırmaktadır. Tokat iklimi, sahip olduğu endemik bitkileri sayesinde bal üretiminde önemli bir yere sahiptir.

Bu çalışmada arıcılık faaliyetleri için oldukça uygun iklim ve bitki örtüsüne sahip olan Tokat yöresinde üretilen balların özelliklerinin belirlenmesi, ulusal ve uluslararası pazarda tanınırlığının artırılmasına katkı sağlanması ve elde edilen bulgularla Türk Gıda Kodeksi (2020/7) Bal Tebliği'ne uygunluklarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

GEREÇ ve YÖNTEM

Gereç

Bu çalışmada Tokat merkez ve ilçelerinde üretilen ve Tokat Arı Yetiştiricileri Birliği tarafından temin edilen 24 adet süzme çiçek balı incelenmiştir. Ballar Çizelge 1'de gösterilen 12 ilçeden 2019 ve 2020 yılları içerisinde temin edilmiştir. Numuneler analizleri yapılmaya kadar oda sıcaklığında, direkt ışık almayan kuru bir ortamda metal kapaklı cam kavanozlarda muhafaza edilmiş ve analiz öncesinde kavanoz içeriği bir spatül yardımı ile karıştırılarak homojen hale getirilmiştir.

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Çizelge 1. Tokat yöresi ballarının numune kodları ve temin edildiği ilçeler

Table 1. Sample codes of Tokat region honey and the districts from which they were supplied

NO	NUMUNE KODU		İLÇE	ÇEŞİT
	2019	2020		
1	A9	A0	Almus	Çiçek Balı
2	AR9	AR0	Artova	Çiçek Balı
3	B9	B0	Başçiftlik	Çiçek Balı
4	E9	E0	Erbaa	Çiçek Balı
5	M9	M0	Merkez	Çiçek Balı
6	N9	N0	Niksar	Çiçek Balı
7	P9	P0	Pazar	Çiçek Balı
8	R9	R0	Reşadiye	Çiçek Balı
9	S9	S0	Sulusaray	Çiçek Balı
10	T9	T0	Turhal	Çiçek Balı
11	Y9	Y0	Yeşilyurt	Çiçek Balı
12	Z9	Z0	Zile	Çiçek Balı

Yöntem

Nem tayini

TS 13365 Bal- su muhtevası tayini standardında belirtilen yöntemle yapılmıştır. Buna göre balların nem miktarı, refraktometre kullanılarak tayin edilmiş ve kırılma indisinin karşılığı olan % su miktarı belirlenmiştir (Türk Standartları Enstitüsü 2008a).

Serbest asitlik

TS 13360 Bal-Serbest asit muhtevasının tayini standardında belirtilen yöntemle yapılmış ve sonuçlar mmol/kg olarak ifade edilmiştir (Türk Standartları Enstitüsü 2008b).

Elektrik iletkenliği tayini

TS 13366 Bal-Elektrik iletkenliği tayini standardında belirtilen yöntemle yapılmıştır. (Türk Standartları Enstitüsü 2008c).

Şeker tayini

Bal-früktoz, glikoz, sakkaroz, turanoz ve maltoz muhtevası analizi TS 13359 standardında belirtilen yöntemle Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) (Thermo Scientific Ultimate 3000, UHPLC) cihazında ERC Refractomax 520 marka refraktif index dedektörü kullanılarak, Hypersil Gold Amino (250x4,6 mm) kolon ile 282 nm dalga boyunda 1,3 ml/dak akış hızında gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak asetonitril/su karışımı (80:20 v/v) kullanılmış olup, analiz süresi 30 dakika, kolon sıcaklığı ise 30°C'dir. Sonuçlar hazırlanan standart grafiği kullanılmak suretiyle hesaplanmış ve %

olarak verilmiştir (Türk Standartları Enstitüsü 2008d).

HMF tayini

HMF analizi TS 13356 Balda HMF muhtevasının tayini standardında belirtilen yöntemle Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC)(Thermo Scientific Ultimate 3000 UHPLC) cihazı kullanılarak ODS Hypersil (250x4,6 mm) kolon ile 284 nm dalga boyunda, 1 ml/dak akış hızında gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak %95 disodyum hidrojenfosfat çözeltisi+ %5 metanol kullanılmış olup, analiz süresi 15 dakika, kolon sıcaklığı ise 25°C'dir. HMF miktarı hazırlanan HMF standart grafiği kullanılmak suretiyle hesaplanmış ve sonuçlar mg/kg olarak verilmiştir (Türk Standartları Enstitüsü 2008e).

Prolin miktarı tayini

TS 13357 Balda prolin muhtevasının tayini standardında belirtilen yöntemle yapılmıştır (Türk Standartları Enstitüsü 2008f). 5 g bal tartılıp 50 ml saf su ile çözülüp balon jöjeye aktarılmıştır ve 100 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Tüp alt üst edilerek çalkalanmıştır. Bal çözeltisinden 0,5 ml alınıp deney tüpüne konulmuştur. Aynı zamanda kör numune için 0,5 ml saf su deney tüpüne konmuştur. Üzerlerine 1ml formik asit ve 1ml % 3'lük ninhidrin çözeltisi ilave edilip tüpler 15 dk çalkalanmıştır. Çalkalama bitiminde kaynayan su banyosunda 15 dk sonrasında 70 °C'lik su banyosunda 10 dk tutulmuştur. Sürenin bitiminde tüplere 5 ml 2-propanol çözeltisi ilave edilmiş ve tüpler alt üst edilerek 510 nm'de konsantrasyonları okunmuş ve sonuçlar mg/kg olarak verilmiştir.

Diastaz aktivitesi tayini

Bal-Diastaz aktivitesi tayini TS 13364 standardında belirtilen yöntemle yapılmıştır (Türk Standartları Enstitüsü 2008g).

Karbon izotop oranı ve % C4 şeker analizi

Bu analiz, balda C4 şeker bulunup bulunmadığını tespit etmek amacıyla uygulanır. Yöntemle göre ham baldan ve bu baldan elde edilen protein çözeltilisinden tam olarak yakılma sonucu ortaya çıkan CO₂ gazının C atomundaki ¹³C/¹²C oranı kütle spektrometresi ile belirlenmiş ve bu değerden baldaki C4 şeker miktarı hesaplanmıştır (Türk Standartları Enstitüsü 2007).

Pestisit kalıntı analizi

Pestisit analizi AOAC 2007/01 metodunda belirtilen QuEChERS (QuickEasyCheapEfficientRuggedSafe) yöntemi kullanılarak LC/MS/MS cihazı (Shimadzu Kyoto, Japonya) ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde 5 g bal örneği alınmış daha sonra üzerine seyrelmek amacıyla 10 ml saf su ilavesi yapılmıştır. Örnek içerisine sırasıyla 15 ml asetonitril (%1 asetik asit) çözücü ve 6 g magnezyum sülfat ve 1.5 g sodyum asetat karıştırılmıştır. Karışım 4000 rpm 'de 5 dk santrifüj edilmiştir. Üst fazdan 8 ml alınarak, 1200 mg magnezyum sülfat, 400 mg C18, 400 mg PSA ile vorteks cihazıyla karıştırılmış ve karışım 4000 rpm 'de 5 dk tekrar santrifüj edilmiştir. Üst fazdan 1 ml alınarak LC/MS/MS'e (Mobil faz A: Distile su+5 mmol amonyum format, Mobil faz B: Metanol+5 mmol amonyum format, Mobil faz akışı: 0,4 mL/min, kolon fırın sıcaklığı: 35°C, MS gaz sıcaklığı: 300°C, Nebulizatör basıncı: 270 kPa, Enjeksiyon hacmi: 10µl) enjekte edilmiştir. Sonuçlar ppb olarak ifade edilmiştir.

Mineral madde ve ağır metal analizi

Ballar Zn, Ni, Cr, Mn, Cu, Pb içerikleri bakımından incelenmiştir. Bu amaçla 1gr bal numunesi üzerine 1 ml H₂O₂ (%35) ve 3 ml HNO₃ (%65) ilave edilerek çeker ocakta yakma işlemine tabi tutulmuştur. Yakma işlemi gerçekleştirildikten sonra soğutulan örnekler bidistile su ile 25 ml'ye tamamlanarak analize hazır hale getirilmiştir. Örneklerin mineral madde miktarlarının tayininde İndüktif eşleşmiş plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometer) cihazı (Thermo İCAP 7200 ICP-OES) kullanılarak aşağıdaki analiz koşulları uygulanmıştır.

RF Güç (W):1150,

Nebulizer gaz akışı (L/dk): 0,50

Soğutucu gaz akışı (L/dk): 12,

Auxiliary gaz akışı (L/dk): 0,5

Pompa hızı: 50 rpm

Dalga boyları (nm): Cr: 205,560; Cu: 324,754; Mn: 257,610; Ni: 221,647; Pb: 220,353; Zn: 213,856

Örneklerin mineral madde miktarları standart grafikler yardımıyla hesaplanmış ve mg/kg olarak belirtilmiştir.

Toplam fenolik madde miktarı tayini

Bal örneklerinin toplam fenolik madde tayini Folin-Ciocalteu (FC) yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. 1 g bal örneği 10 ml etanol ile seyreltilmiş, daha sonra kaba filtre kağıdı ile filtre edilmiştir. Hazırlanan ekstraktlardan tüp içerisine 50 µL alınarak üzerine 200 µL Folin-Ciocalteu reaktifi ve 2 mL saf su ilave edilerek oda sıcaklığında 3 dk bekletilmiştir. Süre sonunda karışıma 1 ml sodyum karbonat (Na₂CO₃) çözeltisi (%20'lik) ilave edilerek vorteks ile karıştırılmış ve oda sıcaklığında 1 saat inkübe edildikten sonra spektrofotometre ile 765 nm'de absorbansları okunmuştur. Standart olarak kullanılan gallik asidin farklı derişimleriyle (0, 25, 50, 75, 125 mg/L) kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Fenolik madde miktarı oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmış ve toplam fenolik madde miktarı µg gallik asit eşdeğeri (GAE)/g olarak verilmiştir (Putnik vd 2017).

Serbest radikali giderme aktivitesi (DPPH●) tayini

Örneklerin Serbest radikali giderme aktivitesi (DPPH●) tayini için öncelikle 0.06 mM DPPH çözeltisi hazırlanmış, hazırlanan çözelti 4 °C'de karanlık ortamda 1 saat bekletilmiştir. 1 g bal örneği 10 ml etanol ile seyreltilmiş, daha sonra kaba filtre kağıdı ile filtre edilmiştir. Seyreltilmiş örneklerden 100 µL alınıp üzerine 3.9 mL DPPH çözeltisi eklenmiş ve vorteks ile çalkalanmış, karışım oda sıcaklığında karanlık bir ortamda 30 dk. bekletildikten sonra karışımın 517 nm'deki absorbansları spektrofotometre ile ölçülmüştür. Standart olarak kullanılan troloksun farklı derişimleri ile (0, 15, 30, 60, 120, 240, 250 mg/L) kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve sonuçlar bu eğriye göre µg TE/g olarak hesaplanmıştır (Blasi vd. 2016).

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Kasyon radikali giderme aktivitesi (ABTS•+) tayini

Bal örneklerinin antioksidan aktivitesinin belirlenmesi için Re vd. (1999) tarafından geliştirilen spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. 1g bal örneği 10 mL etanol ile seyreltilmiş, kaba filtre kağıdı ile filtre edilmiştir. Daha sonra 7 mM ABTS ve 2.45 mM K₂S₂O₈ çözeltisi hazırlanmıştır. ABTS radikal stok çözeltisini hazırlamak için ABTS çözeltisi ve K₂S₂O₈ çözeltisi (1:1 oranında) karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında, 16 saat karanlık ortamda bekletilmiştir. ABTS radikali çalışma çözeltisi; 1 mL stok çözeltinin 54 mL etil alkol ile 734 nm'de 0.700 (±0.02) absorbans değeri verecek şekilde seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Daha sonra seyreltilen bal örneğinden 40 µL alınıp üzerine 4 mL ABTS radikali ilave edilip karıştırıldıktan sonra reaksiyonun gerçekleşmesi için karışım oda sıcaklığında karanlık bir ortamda 6 dk. bekletilmiştir.

Karışımın 734 nm'deki absorbansları spektrofotometre ile ölçülmüştür. Standart olarak kullanılan troloksun farklı derişimleri ile (0, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 500 mg/L) kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve sonuçlar bu eğriye göre µg TE/g olarak hesaplanmıştır.

BULGULAR

Bal örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri

Tokat yöresine ait bal örneklerinin ham bal (Δ13 C), Protein (Δ13 C), protein-ham bal Δ13 C farkı, sakkaroz, früktoz+glikoz miktarı ve früktoz/glikoz oranları Çizelge 2' de verilmiştir. Tokat yöresi ballarından alınan örneklerde protein ve ham bal Δ C13 değerleri arasındaki fark (-0,84)-1,23; ΔC13 değerinden hesaplanan C4 şeker oranları %0-5,26; sakkaroz miktarları %0,30-1,96; Früktoz+glikoz oranı %62,54-76,67; Früktoz/Glikoz oranları 0,98-2,62 aralığında belirlenmiştir.

Çizelge 2. Tokat yöresi ballarının ham bal Δ13C, protein Δ13C, protein-ham bal Δ13C farkı, C4 şeker oranı (%), sakkaroz (%), früktoz+glikoz (%), früktoz/glikoz değerleri

Table 2. Raw honey Δ13C, protein Δ13C, protein-raw honey Δ13C difference, C4 sugar ratio (%), sucrose (%), fructose+glucose (%), fructose/glucose values of Tokat region honey

Bal Örneği	HAM BAL (Δ13C)	PROTEİN (Δ13C)	Δ13 C Farkı	C4 DEĞERİ (%)	SAKKAROZ (%)	F+G (%)	F/G
A9	-27,10±0,20	-26,83±0,20	0,27	0,00	0,62±0,02	62,54	1,33
A0	-27,32±0,20	-26,50±0,20	0,82	0,00	0,86±0,00	66,16	2,11
AR9	-26,73±0,20	-26,87±0,20	-0,14	0,82	0,86±0,16	71,41	1,28
AR0	-26,41±0,20	-26,68±0,20	-0,27	1,60	0,30±0,00	69,32	1,20
B9	-26,88±0,20	-26,98±0,20	-0,10	0,58	0,99±0,01	62,80	1,06
B0	-25,89±0,20	-26,19±0,20	-0,30	1,83	0,68±0,00	68,42	1,30
E9	-25,55±0,20	-26,39±0,20	-0,84	5,02	0,34±0,00	73,24	1,36
E0	-25,93±0,20	-26,35±0,20	-0,41	2,49	0,74±0,01	72,76	1,47
M9	-26,47±0,20	-25,94±0,20	0,54	0,00	0,66±0,22	70,63	1,27
M0	-26,72±0,20	-25,49±0,20	1,23	0,00	0,48±0,02	67,55	1,21
N9	-26,51±0,20	-26,20±0,20	0,31	0,00	0,78±0,00	73,27	1,18
N0	-26,31±0,20	-26,16±0,20	0,14	0,00	1,07±0,00	66,80	1,86
P9	-26,73±0,20	-27,18±0,20	-0,45	2,59	1,96±0,24	68,73	1,20
P0	-26,40±0,20	-26,35±0,20	0,05	0,00	0,71±0,01	68,27	1,31
R9	-26,87±0,20	-26,54±0,20	0,34	0,00	0,70±0,02	71,79	1,16
R0	-27,17±0,20	-26,50±0,20	0,67	0,00	0,96±0,00	67,85	1,87
S9	-27,04±0,20	-27,09±0,20	-0,05	0,29	0,51±0,18	65,98	1,10
S0	-26,82±0,20	-26,56±0,20	0,27	0,00	1,09±0,00	66,36	1,72
T9	-27,07±0,20	-26,81±0,20	0,26	0,00	0,75±0,18	66,63	1,25
T0	-27,21±0,20	-26,91±0,20	0,52	0,00	0,62±0,00	69,07	2,62
Y9	-26,16±0,20	-26,34±0,20	-0,18	1,07	1,15±0,00	66,62	1,13
Y0	-26,09±0,20	-26,23±0,20	-0,14	0,85	0,74±0,00	67,29	1,13
Z9	-25,98±0,20	-26,89±0,20	-0,90	5,26	1,43±0,00	68,21	1,18
Z0	-25,32±0,20	-26,16±0,20	-0,84	5,12	0,69±0,00	76,67	0,98
Sınır değeri	-23 ve daha negatif	-23 ve daha negatif	-1,0 veya daha pozitif	≤7	≤5	≥60	0,9-1,4

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Tokat yöresi ballarının serbest asitlik, elektrik iletkenliği, HMF değeri, prolin miktarı, nem ve diastaz değerleri Çizelge 3'te verilmiştir. Tokat yöresine ait bal örneklerinde serbest asitlik miktarı $26\pm 0,12-48\pm 0,16$ mmol/kg; elektrik iletkenliği

$0,33\pm 0,00-0,86\pm 0,00$ mS/cm; HMF miktarı $0,05-8,69$ mg/kg; prolin miktarı $422,56-1222,56$; nem miktarı % $13,0-20,0$; diastaz sayısı $0,0-10,9$ değerleri aralığında tespit edilmiştir.

Çizelge 3. Tokat yöresi ballarının serbest asitlik (mmol/kg), iletkenlik (mS/cm), HMF (mg/kg), prolin (mg/kg), nem (%) ve diastaz sayısı değerleri

Table 3. Free acidity (mmol/kg), conductivity (mS/cm), HMF (mg/kg), proline (mg/kg), moisture (%) and diastase number values of Tokat region honey

Bal Örnekleri	SERBEST ASİTLİK (mmol/kg)	İLETKENLİK (mS/cm)	HMF (mg/kg)	PROLİN (mg/kg)	NEM (%)	DIASTAZ Sayısı
A9	42,00±0,12	0,42±0,00	0,14±0,00	664,62±5,00	17,40±0,00	5,00
A0	36,00±0,24	0,33±0,00	2,71±0,00	459,49±0,90	19,00±0,00	0,00
AR9	34,00±0,50	0,47±0,02	2,31±0,00	783,59±15,00	13,00±0,00	6,50
AR0	37,00±0,14	0,49±0,01	0,26±0,00	927,18±4,00	17,00±0,00	0,00
B9	44,00±0,04	0,53±0,00	0,18±0,03	767,18±5,00	18,60±0,00	6,50
B0	48,00±0,16	0,38±0,00	0,79±0,00	438,98±12,00	13,00±0,00	0,00
E9	26,00±0,12	0,62±0,01	0,05±0,00	504,62±8,00	16,20±0,00	10,90
E0	30,00±0,12	0,62±0,00	0,10±0,00	869,74±0,62	17,20±0,00	0,00
M9	28,00±0,12	0,78±0,00	0,26±0,00	734,36±6,00	13,00±0,00	10,90
M0	44,00±0,16	0,86±0,01	1,83±0,00	1107,69±6,20	15,20±0,00	10,90
N9	40,00±0,12	0,43±0,00	0,22±0,00	455,38±10,00	13,00±0,00	6,50
N0	36,00±0,10	0,33±0,00	7,74±0,00	660,51±8,00	18,80±0,00	0,00
P9	32,00±0,12	0,35±0,00	0,82±0,00	422,56±0,00	13,00±0,00	6,50
P0	42,00±0,24	0,35±0,01	0,75±0,00	1029,74±0,32	13,00±0,00	8,30
R9	40,00±0,12	0,35±0,00	0,68±0,00	500,51±5,00	13,00±0,00	6,50
R0	36,00±0,10	0,64±0,00	1,14±0,00	951,80±10,00	13,00±0,00	8,30
S9	32,00±0,12	0,47±0,01	0,24±0,00	475,90±4,00	16,80±0,00	8,30
S0	38,00±0,20	0,41±0,01	8,69±0,00	767,18±0,49	16,20±0,00	0,00
T9	28,00±0,06	0,78±0,00	0,32±0,00	763,08±6,00	18,60±0,00	10,90
T0	32,00±0,20	0,54±0,00	4,13±0,00	1222,56±0,32	20,00±0,00	0,00
Y9	34,00±0,21	0,45±0,00	2,90±0,00	504,62±0,80	15,60±0,00	0,00
Y0	34,00±0,14	0,40±0,01	1,86±0,00	607,18±2,20	17,20±0,00	0,00
Z9	40,00±0,12	0,42±0,00	5,87±0,00	455,39±0,00	13,00±0,00	5,00
Z0	36,00±0,18	0,51±0,01	1,67±0,00	455,39±5,00	13,00±0,00	0,00
Sınır değer	≤50	≤0.8	≤40	≥300	≤20	≥8

Bal örneklerinde pestisit kalıntı miktarı

Tokat merkez ve ilçelerine ait ballardan alınan 24

numunede toplam 260 adet pestisit varlığı incelenmiştir. İncelenen örneklerden üçünde (AR0, M9, Y9), pestisit kalıntısı tespit edilmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4. Bal numunelerinde tespit edilen pestisit ve kalıntı miktarları (ppb)

Table 4. The amounts of pesticides and residues detected in honey samples (ppb)

Bal Örnekleri	Triadimenol+ Triadimefon	Metrafenone	Cypermethrin	Boscalid	Deltamethrin	Kresoxim Methyl
AR0	3030,38	235,76	245,91	84,77	106,83	42,28
M9	1510,97	117,44	125,86	42,21	48,72	21,12
Y9	60,04	-	-	-	-	-
AB en çok (ppb)	50	50	50	50	50	50

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Mineral madde ve ağır metal miktarı

Tokat yöresine ait bal örneklerinde tespit edilen mineral elementler ve ağır metal miktarları Çizelge 5 'de verilmiştir. Tokat yöresine ait bal örneklerinde

çinko (Zn) miktarı 0-24,31mg/kg, nikel (Ni) miktarı 0,00-2,91 mg/kg, krom (Cr) miktarı 0,00- 3,85 mg/kg; mangan (Mn) miktarı 0,00-4,66 mg/kg; bakır (Cu) miktarı 0,00-17,10 mg/kg; kurşun (Pb) miktarı 0,31-2,73 mg/kg aralığında tespit edilmiştir.

Çizelge 5. Bal numunelerinde tespit edilen mineral element ve ağır metal miktarları (mg/kg)

Table 5. The amounts of mineral elements and heavy metals detected in honey samples (mg/kg)

Bal Örnekleri	Zn	Ni	Cr	Mn	Cu	Pb
A9	-	2,80	-	1,61	5,89	1,27
A0	4,51	-	-	0,43	6,88	1,74
AR9	11,39	-	2,17	0,84	9,01	1,81
AR0	-	2,70	-	-	-	0,52
B9	4,72	-	-	0,76	-	2,25
B0	-	2,91	-	1,16	4,73	0,70
E9	3,83	-	0,40	-	16,08	0,46
E0	2,35	0,42	-	0,55	16,89	1,19
M9	1,45	1,61	-	0,26	6,56	1,14
M0	3,32	0,46	3,85	0,07	17,10	0,55
N9	24,31	-	-	0,42	16,83	0,76
N0	6,58	-	-	4,66	6,68	1,86
P9	2,11	0,87	-	0,27	12,00	1,44
P0	2,75	-	1,44	1,22	16,54	0,31
R9	3,30	1,39	-	0,35	8,50	1,54
R0	12,20	1,02	-	0,89	8,44	1,21
S9	-	2,78	-	-	4,27	0,82
S0	5,71	-	-	-	-	1,57
T9	5,37	-	-	1,06	6,40	1,81
T0	-	2,77	-	-	9,44	0,34
Y9	-	2,91	-	1,20	1,58	0,78
Y0	10,38	0,31	-	-	9,64	2,73
Z9	1,46	1,62	0,38	0,80	11,41	1,37
Z0	4,02	0,28	-	0,20	14,30	1,31

Toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi

Tokat yöresine ait bal numunelerinin toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktiviteleri Çizelge

7'de verilmiştir. Tokat yöresi ballarının toplam fenolik madde miktarları 254,14-776,94 μg GAE/g bal; serbest radikali giderme aktivitesi 129,47-587,37 μg TE/g bal; kation radikali giderme aktivitesi 93,33-1187,78 μg TE/g bal olduğu tespit edilmiştir.

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Çizelge 6. Bal numunelerinin toplam fenolik madde miktarı (μg GAE/g bal), serbest radikali giderme aktivitesi (μg TE/g bal) ve katyon radikali giderme aktivitesi (μg TE/g bal)

Table 6. Total phenolic content (μg GAE/g honey), free radical scavenging activity (μg TE/g honey) and cation radical scavenging activity (μg TE/g honey) of honey samples

Bal Örneği	Toplam fenolik Madde miktarı	Serbest radikali giderme aktivitesi	Katyon radikali giderme aktivitesi
A9	342,36±11,90	321,58±22,33	543,3±55,00
A0	276,69±23,55	216,32±22,33	437,78±15,71
AR9	477,70±20,73	308,42±3,72	543,33±55,00
AR0	444,61±37,37	382,11±18,61	498,89±39,28
B9	362,91±36,47	221,58±7,44	665,56±23,57
B0	411,65±5,85	292,63±18,61	315,56±23,57
E9	349,25±10,10	358,42±29,77	187,78±7,86
E0	370,93±22,21	358,42±14,89	276,67±7,86
M9	735,09±37,70	558,42±14,89	737,78±31,43
M0	479,20±11,90	405,79±22,33	382,22±15,71
N9	367,17±9,93	305,79±29,77	393,33±15,71
N0	342,86±17,68	166,32±11,16	387,78±23,57
P9	288,72±9,77	129,47±3,72	1187,78±7,86
P0	548,37±21,72	408,42±26,05	498,89±55,00
R9	333,33±13,37	205,79±14,89	93,33±15,71
R0	776,94±16,50	587,37±48,38	754,44±39,28
S9	505,51±14,35	440,00±11,16	1032,22±7,86
S0	471,93±12,52	382,11±33,49	693,33±62,85
T9	543,11±17,77	437,37±37,22	898,89±86,42
T0	579,32±37,75	282,11±26,05	760,00±00
Y9	373,18±26,69	355,79±3,72	298,89±7,86
Y0	319,55±6,38	258,42±7,44	204,44±15,71
Z9	394,99±11,51	255,79±11,16	460,00±15,71
Z0	254,14±7,41	184,74±14,89	204,44±15,71

TARTIŞMA

Günümüzde yüksek kalitede ve özellikleri iyi tanımlanmış gıda ürünlerine duyulan gereksinimin artması nedeniyle, balın da dâhil olduğu tüm gıda ürünleri ticarileştirilmeden önce çok sayıda sertifika ve kalite kriterlerini karşılamak zorundadır. Bal besleyici değeri yüksek olması nedeniyle geleneksel bir gıda olarak kullanılmasının yanı sıra çeşitli hastalıklara karşı destekleyici tedavide de kullanılmaktadır. Bu nedenle de insanların tüketimine sunulan balların kalite parametrelerine uygun olması önemlidir (Özkök ve Ecem Bayram 2021).

Ballarda karbon izotop ($\Delta^{13}\text{C}$) oranının belirlenerek, C4 şeker miktarının hesaplanması yöntemi ile sahte ve doğal bal ayırımı yapılabilmektedir. Fotosentez sırasında buğday, arpa, yonca ve pamuk gibi bitkilerde olduğu gibi genellikle ilk meydana gelen bileşik 3 karbonlu olup bu bitkiler C-3 bitkileri olarak adlandırılmaktadır. Mısır, darı, şeker kamışı ve sorgum gibi bitkilerde ise fotosentez esnasında

oluşan ilk bileşik 4 karbonlu olduğundan bu bitkilere de C-4 bitkileri adı verilmektedir. Ballarda sahtecilikte kullanılan şeker şurupları C-4 bitkilerinden üretildiğinden, C4 miktarının belirlenmesi ile balın doğal olup olmadığı anlaşılabilir (Belli 2019, Mutlu vd. 2017). Tokat yöresi ballarından alınan örneklerin tamamının protein ve ham bal $\Delta^{13}\text{C}$ değerleri arasındaki fark TGK Bal Tebliği'nde belirtilen -1,0 veya daha pozitif olmalı' sınır değerlerine uymaktadır. Bal örneklerinin $\Delta^{13}\text{C}$ değerinden hesaplanan C4 şeker oranlarının da TGK Bal Tebliği'nde belirtilen sınır değerle (≤ 7) uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durum Tokat yöresi ballarının bal akım döneminde arının aşırı şeker şurubu ile beslenmediğinin, hile ve taşış yapılmadığının bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Bal örneklerinde $\Delta^{13}\text{C}$ değerinden hesaplanan C4 şeker oranını; Belli (2019) %0,00-16,81; Bengü ve Kutlu (2018) ortalama %1,37±0,21; Bilgen Çınar (2010) %2,30; Can (2014) %0,00-3,35; Çiftçi ve Parlat (2018) %0,00-3,53; Kambur vd. (2015)

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

%0,43-8,72 olarak belirlemişlerdir.

Bal kuru ağırlığının yaklaşık %95 oranında karbonhidrat içerir. Bala tadını veren ve miktarca en çok bulunan şeker fruktoz olup, fruktoz ve glukoz majör monosakkaritleridir. Bütün bal çeşitlerinde früktoz miktarı glukozla daha fazladır. Sakkaroz (sukroz) şekeri çiçek nektarlarında fazla miktarda bulunmayan bir şeker olup, balda bulunan invertaz enzimi etkisi ile fruktoz ve glikoza dönüşmektedir. Sakkaroz miktarının yüksek olması arıların yetiştiricileri tarafından fazlaca şekerle beslendiği veya balın erken hasat edildiği anlamına gelebilmektedir. (Kalafat Kul 2020). Bal örneklerinde belirlenen sakkaroz miktarlarının TGK Bal Tebliği'nde belirtilen sınır değere (≤ 5) uygun olduğu görülmüştür. Bu durum Tokat yöresinde bal üretimi yapan üreticilerin çoğunlukla bilinçli olduğu, arıların beslenmesinde doğal yöntemlerin tercih edildiği ve bal hasat zamanına dikkat edildiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Bal örneklerinde sakkaroz miktarlarını Bilgen Çınar (2010) %1,19; Çetin vd. (2011) %0,46-17,10; Kambur vd. (2015) %0- 0,34; Kasırga (2019) %0,00-2,92; Özgüven vd. (2020) Tokat yöresinden temin ettikleri örneklerin bir tanesinde tespit edilmediğini bir diğerinde % 2,52 \pm 0,30; Sunay (2006) %2,50-3,11 arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Glikozun suda çözünürlüğü früktozdan daha az olduğu için fruktoz/glikoz oranından balın kristalizasyonunu değerlendirmede yararlanılmaktadır ve bu oran daha çok nektarın kaynağına bağlıdır (Özgüven vd. 2020). Tokat yöresi ballarının früktoz+glikoz oranı TGK Bal Tebliği'nde belirtilen sınır değerle (≥ 60) uyumlu olduğu tespit edilirken, früktoz/glikoz oranları incelendiğinde altı örneğin (A0, E0, N0, R0, S0, T0), TGK Bal Tebliği'nde belirtilen üst sınır değerinden (0,9-1,4) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Früktoz/glikoz oranı arttıkça ballarda kristalleşme eğilimi azalır bu sebeple früktoz/glikoz oranları yüksek çıkan örneklerin şekerlenme yani kristalleşme ihtimalinin daha az olduğu sonucuna varılabilir. Araştırmalarında Belli (2019) früktoz+glikoz miktarını %41,61-64,85; Bilgen Çınar (2010) früktoz/glikoz oranını 1,20; Çetin vd. (2011) glikoz+früktoz miktarını %42,44-75,60, früktoz/glikoz oranının ise 1,01-1,85; Çiftçi ve Parlat (2018) früktoz/glikoz oranını 1,06-1,19, früktoz+glikoz miktarını %65,20-73,52; Kambur vd. (2015) früktoz+glikoz miktarını %53,67-59,00, früktoz/glikoz oranını 1,18-1,32; Kaplan (2014) früktoz+glikoz miktarını %54,20-82,22; Kek vd. (2017)

früktoz+glikoz miktarını %24,99-81,93, früktoz/glikoz oranını 0,95-1,81; Özgüven vd. (2020) Tokat yöresinden temin ettikleri örneklerin früktoz/glikoz oranlarını 1,26 \pm 0,02-1,28 \pm 0,03; Sunay (2006) früktoz/glikoz oranını 1,06-1,19; Turan (2012) früktoz+glikoz miktarını %58,2-71,2 arasında olduğunu bildirmişleridir.

Balın içerisinde bulunan organik asitler tazeliğin, bozulmanın ve orijinalliğin bir göstergesi olup farklı balların kendine özgü aroma ve tadının olmasında rol oynamaktadırlar. Aynı zamanda bu asitler, bala kendine özgü, koku veren maddelerdir ve balın asidik (pH 3,5-5,5) yapıda olmasını sağlamaktadırlar. Ancak bir balın yüksek asitlik göstermesi istenmeyen bir durumdur ve bu durum balın zaman içerisinde fermantasyona uğradığının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, unifloral balların otantifikasyonu ve nektar ballarının salgı ballarından ayırt edilmesine yardımcıdır (Özgüven vd. 2020) TGK Bal Tebliği'ne göre serbest asitlik en fazla 50 mmol/kg (meq/kg) olmalıdır. İncelenen bal örneklerinin tamamının serbest asit miktarı bakımından Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne uygun olduğu görülmektedir. Balda serbest asitlik miktarını Alak (2015) 4,46-41,11 meq/kg; Belli (2019) 8,95-27,9 meq/kg; Bilgen Çınar (2010) 27,55meq/kg; Çetin vd. (2011) 12,87-39,04 meq/kg; Çiftçi ve Parlat (2018) 22,39-34,06 (meq/kg); Güzel ve Bahçeci (2020) 21,1-47,8 meq/kg; Kalafat Kul (2020) 16,7-59,1 meq/kg; Kambur vd. (2015) 21,0-70,0 meq/kg; Kaplan (2014) 5,80-14,23 meq/kg, olarak belirlemişlerdir.

Elektriksel iletkenlik, çiçek balı ile salgı balı arasındaki farklılığı belirlemede kullanılan parametreler arasındadır. Elektriksel iletkenlik balın organik asitler, proteinler, şekerler, ve mineral içeriğine bağlıdır (Tarım ve Orman Bakanlığı 2020). TGK Bal Tebliği'ne göre salgı ballarının elektrik iletkenliği değeri en az 0.8 mS/cm ve çiçek ballarının ise en fazla 0.8 mS/cm olmalıdır İncelenen bal örneklerinden bir tanesi (M0) hariç diğerlerinin Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu durum M0 kodlu bal örneğinin çiçek nektarı ve salgı balı karışımı olabileceğini göstermektedir. Balda elektrik iletkenliğini; Bella vd. (2022) 0,31-0,87 mS/cm; Belli (2019) 0,63-1,67 mS/cm; Çetin vd. (2011) 0,14-0,95 mS/cm Ertop (2020) 1,70-2,11ms/cm; Güzel ve Bahçeci (2020) 205-674 μ S/cm; Kalafat Kul (2020) 0,17-0,99 mS/cm; Kambur vd. (2015) 0,28-0,80 mS/cm; Kasırga (2019) 0,550-1,386 mS/cm; Özgüven vd. (2020) Tokat yöresinden temin ettikleri örneklerde

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

0.18±0.00- 0.39±0.00 mS/cm; olarak belirlemişlerdir.

Balın fermente veya kristalize olmasını engellemek için bala ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Uygulanan bu işlemin çok yüksek sıcaklıklarda yapılması ve/veya balın uygun olmayan koşullarda uzun süre muhafaza edilmesi sonucu HMF oluşumu kaçınılmazdır. HMF, ısıtma işlemi sırasında indirgen şekerlerle aminoasitler arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonu sonucu oluşan bir ara üründür ve gıdalarda oluşumu istenmemektedir. Balda yüksek miktarda HMF oluşumu, renkte esmerleşme, tat ve koku değişimi ile besleyici özelliklerinde azalmayı göstermektedir. HMF değerinin çok yüksek çıkması ise bala invert şeker katılarak taşış yapıldığının göstergesidir. Normal koşullarda taze balda HMF bulunmamaktadır (Can 2014). HMF miktarı, TGK Bal Tebliği'ne göre balda en fazla 40 mg/kg olmalıdır. HMF miktarı bakımından incelenen bal örneklerinin tamamının TGK Bal Tebliği'yle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu anlamda Tokat yöresi ballarının zamanında hasat edilen taze ballar olduğu, hile ve taşış amacıyla invert şeker ilavesi yapılmadığının ve yüksek ısıtma işlemi uygulanmadığı sonucuna varılabilir. Bazı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda HMF miktarlarını Alak (2015) 1,35-57,12 mg/kg; Belli (2019) 0-93,8 mg/kg; Bengü ve Kutlu (2018) 36,37±2,35 mg/kg; Çiftçi ve Parlat (2018) 4,17- 23,75 mg/kg; Güzel ve Bahçeci (2020) 0,3-36,5 mg/kg; Kalafat Kul (2020) 0,37-18,89 mg/kg; Kambur vd. (2015) 36,02-10,50; Kaplan (2014) 3,39-90,21 mg/kg; Sunay (2006) 5,94-7,17 mg/kg; Turan (2012) 1,1-9,7 mg/kg; Yaşar ve Söğütü (2020) 23,595-42,220; olarak tespit etmişlerdir.

Balın protein miktarının düşük olmasına karşın, 11 ila 21 farklı aminoasidi bileşiminde bulundurması ile aminoasitler açısından zengin bir gıda olduğu bildirilmiştir. Aminoasit bileşiminin %80-90 kadarının, arının nektarı bala dönüştürürken salgıladığı sıvıda ve toplanan nektarlarda bulunan prolin aminoasidi olduğu ve sahte balda hemen hemen hiç bulunmadığı belirtilmiştir. (Mutlu vd. 2017). Bu nedenle prolin içeriği balın kalitesi ve balda yapılan sahtecilik hakkında değerlendirme yapılmasında kullanılan temel kriterlerden birisi olup TGK Bal Tebliği'ne göre balın prolin aminoasidi içeriği 300 mg/kg'dan daha az olmamalıdır. Prolin miktarı bakımından analiz edilen tüm bal örneklerinin TGK Bal Tebliği'ne uygun olduğu görülmektedir. Prolin değerlerinin yüksek çıkması ballarda taşış yapılmadığının bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Balda prolin değerini Belli (2019) 158,45-1217,45

mg/kg; Çınar ve Aziz (2012) 301-977 mg/kg; Çiftçi ve Parlat (2018) 487,81-699,05 mg/kg; Kalafat Kul (2020) 562,66-146615 mg/kg; Kaplan (2014) 27,41-590,78 mg/kg; Kasırga (2019) 600,67-309,14 mg/kg; Özgüven vd. (2020) Tokat yöresinden temin ettikleri örneklerin 271±12,8-715±13,2 mg/kg; Turan (2012) 385-890 mg/kg aralığında olduğunu tespit etmişlerdir.

Baldaki nem miktarı; hasat sırasındaki iklim koşullarına, balın hasat edildiği aya, nektarın nem miktarına, sırlanmış petek yüzdesine, arı kolonisinin gücüne, balın olgunluk derecesine ve depolama şartlarına göre değişiklik göstermektedir (Kalafat Kul 2020). Su içeriği balın kalitesi, viskozitesi, kristalleşmesi ve tadı üzerine etki etmekte ve balın raf ömrü ile olgunluk düzeyinin belirlenmesinde bir kriter olarak kabul edilmektedir. Düşük su içeriğinin ballarda ozmotolerant mayalar tarafından gerçekleştirilen fermantasyon oluşumunu engellediği, nem oranının yüksek olması mikrobiyal bozulmaya ve kristalizasyona neden olduğundan, balın raf ömrünü kısalttığı, bal da tat ve aroma değişimine neden olduğu bildirilmiştir (Şen 2019). Nem içeriğinin yüksek olması balın olgunlaşmadan petekten alındığını da gösterebilmektedir (Kalafat Kul 2020). Balda nem miktarı TGK Bal Tebliği'ne göre en fazla %20 olmalıdır. Tokat yöresi ballarının tamamının nem değerlerinin TGK Bal Tebliği'ne uygun olduğu görülmektedir. Çalışmamızda tespit etmiş olduğumuz en yüksek nem değeri %20 (T0)'dir. T0 örneğinin nem değerinin diğer ballara göre daha yüksek olması, erken hasat edilmesi ya da hasat edildiği ortamın neminin yüksek olmasından kaynaklanmış olabilir. Ancak, T0 örneğine ait nem değeri standartlarda belirtilen sınır değerlere uygunluk göstermektedir. Balda nem miktarını Alak (2015) % 14,6-18,4; Belli (2019) %14,64-20,88; Bengü ve Kutlu (2018) %15,39; Çetin vd. (2011) %14,80-21,60; Çınar ve Aziz (2012) %15,62; Çiftçi ve Parlat (2018) %15,48-17,63; Ertop (2020) 16,48-20,80; Güzel ve Bahçeci (2020) %14,5-21,7; Kalafat Kul (2020) %15,6-20,3; Kambur vd. (2015) %16,20-19,40; Kaplan (2014) %10,50-20; Kasırga (2019) 12-24; Özgüven vd. (2020) Tokat yöresinden temin ettikleri örneklerde %16,3±0,1- %19,3±0,3; Turan (2012) %14,2-17,4 aralığında olduğunu tespit etmişlerdir.

Bal doğal enzimler bakımından oldukça zengin bir gıda maddesidir. Balın bileşiminde bulunan başlıca enzimler; diastaz (α ve β amilaz), invertaz ve β -glikozidazdır (Karamehmet 2021). Nektar ve arı kaynaklı bir enzim olan diastaz enzimi balda ısıt

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

işlem uygulamasının belirleyicisidir. Diastaz enzimi ısıtma işlemi uygulandığında inaktif olur. Bu yüzden balın tazeliğinin tespitinde kullanılmaktadır (Sak-Bosnar ve Sakaç 2012). Diastaz sayısı; 100 g balda bulunan amilaz enzimlerinin 38-40°C'de 1 saat içerisinde parçaladığı nişasta miktarını ifade etmektedir (Mutlu vd. 2017). Balda düşük diastaz sayısı balın ısıtma işlemine mağruz bırakıldığını veya taze olmadığını gösterir ve istenmez, aynı zamanda yüksek diastaz sayısında balın asitliliğini artırıp hızlı fermentasyona sebep olabileceğinden yine istenmeyen bir durumdur (Ferek 2016). Balda diğer bir kalite belirleyici özellik olan diastaz sayısı TGK Bal Tebliği'ne göre en az 8 olmalıdır. Çalışmamızda bal örneklerinde 17 numunede (A0, AR9, AR0, B9, B0, E0, N9, N0, P9, R9, S0, T0, Y9, Y0, Z9, Z0) belirlenen diastaz sayısı değeri TGK Bal Tebliği'nde belirtilen sınır değere uygun değildir. Bu durum kod numaraları verilen bal örneklerinin taze olmadığını, balın yüksek ısıtma işlemine veya uygun olmayan muhafaza koşullarına maruz bırakıldığının bir göstergesi olabilir. Çünkü diastaz enzimin miktarı ısıtma işlemi uygulaması veya uygun olmayan muhafaza koşullarında azalmaktadır. Balda diastaz sayısını; Belli (2019) 3,38-13,18; Çetin vd. (2011) 1,0-20,0; Çiftçi ve Parlat (2018) 12,86-22,44; Güzel ve Bahçeci (2020) 0,1-32,2; Kalafat Kul (2020) 25,0-60,0; Kambur vd. (2015) 0-14,29; Kasırga (2019) 6,0-12,0; Özgüven vd. (2020) 11,6-25,4; Sunay (2006) 13,47-22,52; Turan (2012) 15,2-38,5; Yaşar ve Söğütü (2020) 1,0-17,9 olarak belirlemişlerdir.

Son yıllarda tarımsal uygulamalarda verimi artırmak, tarım zararlılarıyla mücadele etmek ve masrafların azaltılması amacıyla kimyasal kullanımı oldukça artmıştır (Muku vd. 2019). Bal üretiminde ilaç kalıntısına rastlanılmasının iki önemli sebebi vardır. Bunlardan ilki arı hastalıklarına engel olmak için kovanlara uygulanan ilaçlar, ikincisi ise çiftçilerin kullandıkları zirai ilaçların dolaylı olarak bala geçmesidir (Kutlu ve Bengü 2020). Tokat merkez ve ilçelerine ait ballarda incelenen örneklerden üçünde (AR0, M9, Y9), pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. AR0 kodlu numunede toplam 6 adet pestisit saptanmış olup bir adet pestisit (kresoxim-methly) miktarı Avrupa Birliği pestisit ve kalıntı mevzuatında belirtilen sınır değere uygun bulunmuştur. Diğer 5 adet pestisit (Triadimenol+Triadimefon, Metrafenone, Cypermethrin, Boscalid ve Deltamethrin) miktarının Maksimum Kalıntı Limiti (MRL) değerlerinin üzerinde olduğu belirlenmiştir. M9 Kodlu örnekte Triadimenol+Triadimefon, Metrafenone, Cypermethrin miktarları MRL

değerlerinin üzerinde tespit edilmiştir. Y9 kodlu örnekte Triadimenol+Triadimefon tespit edilmiş olup, miktarının MRL değerinin üzerinde olduğu görülmektedir. Bu durumun AR0, M9, Y9 kod numaralı bal örneklerinin üretimi sırasında arı hastalıklarına engel olmak için kovanlara ilaçlar uygulandığının ya da bölgede çiftçilerin kullandıkları zirai ilaçların dolaylı olarak bala geçmesinden ya da arı kovanlarının bulunduğu ortamların çevre kirlilik oranlarının yüksek olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer örneklerde hiçbir pestisit ve kalıntı tespit edilmemiştir. Kutlu ve Bengü (2020), yapmış oldukları bir çalışmada Muş ilinden temin ettikleri 10 adet bal örneğinde bromopropylate, chlorfenvinphos, flumethrin, taufluvallinate, coumaphos ve amitraz pestisit kalıntılarını araştırmışlar ancak, hiçbir örnekte belirtilen pestisit kalıntılarında rastlamamışlardır. Balda Deltamethrin miktarını Canbay vd. (2012) 0,019 ng/g; Kujawski ve Namieśnik (2011) 0,74-0,85 ppb; Toptancı ve Bayrak (2012) 0-23,75 ppb olarak belirtmiştir. Bulunan değerler Avrupa Birliği pestisit ve kalıntı mevzuatında belirlenen MRL değerleri altındadır. Yapılan çalışmalarda balda cypermethrin miktarını Canbay vd. (2012) 0,021 ng/g; Mukherjee (2009) 0-5; Rissato vd. (2007) 0-92 ppb; Toptancı ve Bayrak (2012) 0-19,29 ppb aralığında tespit etmişlerdir. Bulunan değerler Avrupa birliği pestisit ve kalıntı mevzuatında belirlenen MRL değerleri altındadır.

Bal, insanların ihtiyaç duyduğu başlıca mineral ve iz elementlerin iyi bir kaynağı olarak görülmektedir. Ancak, gıda yoluyla alınan bazı elementlerin güvenlik seviyelerini aştıklarında toksik olabileceği de rapor edilmektedir. Na, K, Ca, Zn, Fe ve Cu gibi metallerin, insan vücudunda bazı biyokimyasal ve fizyolojik fonksiyonlar için önemli ve yaşam boyunca sağlığı korumak için gerekli olduğu, ancak Pb, As, Cd ve Hg gibi ağır metallerin özellikle toksik olduğu, bu metallerin gıdalarda aşırı miktarlarda bulunmasının, bazı hastalıklara, özellikle de kalp-damar, böbrek, solunum, sinir ve kemik hastalıklarına neden oldukları, Al'un sinir, kemik ve hemopoietik hücreler üzerinde zararlı etkileri bulunduğu ve Parkinson hastalığı gibi bazı nörodejeneratif hastalıklarla ilişkili olduğu bildirilmektedir (Aygün 2020). Balın içeriğindeki mineral madde içeriği yaklaşık %0,1-1,0 aralığında olup, elde edildiği bitkiye, toprak ve iklime, botanik orjine göre değişir (Şen 2019). Tokat yöresine ait bal örneklerinde çinko (Zn) miktarı 0,00-24,31mg/kg, nikel (Ni) miktarı 0,00-2,91 mg/kg, krom (Cr) miktarı 0,00-3,85 mg/kg; mangan (Mn) miktarı 0,00-4,66

mg/kg; bakır (Cu) miktarı 0,00-17,10 mg/kg; kurşun (Pb) miktarı 0,31-2,73 mg/kg aralığında tespit edilmiştir. TGK Bulaşanlar Yönetmeliği'nde (Tarım ve Orman Bakanlığı 2011) balda bulunan ağır metaller ile ilgili herhangi bir limit bulunmamaktadır. Ancak adı geçen aynı yönetmelikte kurşun (Pb) içeriği gıda takviyeleri hariç farklı gıdalarda en çok 1,5 mg/kg olarak sınırlandırılmıştır. Çalışmada incelen örneklerden 8 adedinin (A0, AR9, B9, N0, R9, S0, T9 ve Y0) kurşun miktarlarının diğer yenilebilir gıdalar için belirtilen sınır değerlerin üzerinde olduğu görülmüştür. Kurşun, balda bulunan en tehlikeli maddelerden birisidir ve ağırlıklı olarak araç trafiğinin yoğun olduğu yerlerde egzoz gazları ile havaya karışarak, doğrudan nektar ve bal özünü kirletmektedir. Bu durum Tokat yöresindeki söz konusu balların ana yollara yakın noktalarda üretiminin gerçekleştirilmiş olabileceğini düşündürmektedir. Bununla birlikte; Pb, Cd, Ni ve Cr gibi ağır metallerin kanserojen ve sitotoksik etkiye sahip olmaları nedeniyle günlük alım dozunun aşıldığı zamanlarda insan sağlığına zararlı etkilere sahip olabileceği için bu ağır metallerin bal örneklerinde bulunmaması istenir. Celechovska ve Vorlova (2001) Çek Cumhuriyeti ballarında bazı element miktarlarını Cd, 0,5-77,4 µg kg⁻¹; Pb, 0,02-1,0 mg/kg; Hg, 0,67-0,93 mg/kg; Cu, 0,06-1,55 mg/kg ve Zn, 0,2-22,9 mg/kg aralıklarında tespit etmiştir. Kılıç Altun vd. (2017); Türkiye'de 9 farklı şehirden temin ettikleri 71 farklı bal örneğinde 13 adet element tespit etmiş olup bunlar sırasıyla Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Se ve Zn dir. Araştırmacılar K, Na, ve Ca miktarlarının sırasıyla 1,18-268,00 ppm, 0,57-13,10 ppm, ve 0,77-4,50 ppm, aralığında değiştiğini Pb, Cd, Ni, ve Cr ağır metallerinin çok düşük düzeylerde (<1 ppb) bulunduğunu belirtmişlerdir. Luvanda ve Lyimo (2018); Tanzanya'da farklı bölgelerde topladıkları balların mineral madde miktarlarını Zn, 0,38-5,29 mg/kg; Fe, 1,34-18,15 mg/kg; Ca 91,96-508,70 mg/kg; Mg, 7,67-292,41 mg/kg; K, 80,42-961,38 mg/kg olarak belirtmişlerdir. Silici vd. (2008) yapmış oldukları bir çalışmada Zn, 0,47-6,57 µg/g; Ca 3,28-232 µg/g; Mn 1,11-74,2 µg/g; Cu 9,97-35,8 µg/kg; Pb 1,51-55,3 µg/kg; Cr 1,24-12,9 µg/kg; Ni 1,21-131 µg/kg olarak tespit etmişlerdir. Sultanoğlu (2011), Hatay ili ballarında yapmış olduğu element ve ağır metal analizlerinde 17 element (Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr ve Zn) tespit etmiştir. Balda en fazla bulunan elementlerin belirlenen değerleri sırasıyla Ca, 219,375 mg/kg; K, 446,930 mg/kg; Mg, 49,064 mg/kg ve Na, 95,910 mg/kg olarak belirtilmiştir. Diğer elementlerden Al, B,

Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr ve Zn miktarları ise sırasıyla 4,434; 4,992; 0,153; 0,033; 0,031; 0,203; 1,249; 15,071; 0,563; 0,345; 0,389; 0,708 ve 4,709 mg/kg olarak belirlenmiştir. Tüzen (2002) tarafından gerçekleştirilen çalışmada Tokat ilinden toplanan 25 bal numunesi üzerinden çevre kirliliğinin görülmesi için metal düzeyleri araştırılmıştır. Analizi gerçekleştirilen numunelerden Pb miktarı ortalama olarak 0,0406±0,00055 mg/litre (0,0303-0,0580 mg/litre), Cd miktarı ortalama olarak 0,0071±0,0006 mg/litre (0,0055-0,0098 mg/litre), Cu miktarı ortalama olarak 0,62±0,08 mg/litre (0,25-1,30 mg/litre), Fe miktarı ortalama olarak 5,22±0,96 mg/litre (3,45-8,94 mg/litre), Mn miktarı ortalama olarak 0,49±0,05 mg/litre (0,32-0,70 mg/litre) ve Zn miktarı ortalama olarak 3,45±0,40 mg/litre (1,15-4,95) tespit edilmiştir. Metal düzeylerinin yoğunluk açısından Fe>Zn>Cu>Mn>Pb>Cd şeklinde sıralandığı görülmüştür.

Balın antioksidan madde içeriği; üretildiği nektarın toplandığı bitkisel kaynağa, mevsimsel ve çevresel faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Spilioti vd. 2014). Tokat yöresi ballarının toplam fenolik madde miktarları 254,14-776,94 µg GAE/g bal; serbest radikal giderme aktivitesi 129,47-587,37 µg TE/g bal; kation radikal giderme aktivitesi 93,33-1187,78 µg TE/g bal olduğu tespit edilmiştir. Farklı ilçelerden temin edilen bal örneklerinin fenolik madde içeriği arasındaki bu farklılıklarda; yörenin iklim koşullarının, bitki örtüsünün, yükseltinin ve ürünün üretildiği yılın etkili olabileceği düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada Çorum yöresi ballarının antioksidan kapasiteleri ABTS yönteminde 0,466-1,353 mM TE (Trolox Eşdeğeri), DPPH yönteminde ise 0,170-0,605 mM TE, toplam fenolik madde içeriği ise 243-546 mg GAE/kg aralığında olduğu tespit edilmiştir (Güzel ve Bahçeci 2019). Kasırga (2019), yapmış olduğu çalışmada Şırnak yöresi ballarının toplam polifenol miktarlarını 11,940-37,286 mg GAE/100 g, DPPH değerini 34,38-229,22 mg/mL olarak tespit etmiştir. Doğan (2014) ballarda toplam fenolik madde miktarının 449,59 mg GAE/100g; Ulusoy (2010), yapmış olduğu çalışmada Anzer balında toplam fenolik madde miktarlarının 4,26-10,61 mg/g aralığında olduğunu belirtmiştir.

Sonuç

Çalışmamızda Tokat merkez ve ilçelerinden temin edilen 2019 ve 2020 yıllarına ait toplam 24 adet çiçek balının nem miktarı, karbon izotop oranları, şeker içerikleri, mineral içerikleri gibi çeşitli fizikokimyasal özellikleri incelenmiş ve örneklerin Türk Gıda

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Kodeksi Bal Tebliği (2020/12) 'nde belirtilen çeşitli özelliklere ait sınır değerlere uygunluğunun ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu anlamda Tokat merkez ve ilçelerine ait ballara ilişkin önemli bulgular elde edildiği düşünülmektedir. İncelenen bal örneklerinin tamamı karbon izotop oranı, sakkaroz miktarı, Früktoz+Glikoz miktarı bakımından Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (2020/12) 'ne uygun bulunmuştur. Früktoz/Glikoz oranı altı örnekte limit değerleri aşmıştır. HMF, nem, serbest asitlik, prolin miktarı ve elektrik iletkenliği bütün örneklerde TGK Bal Tebliği'ne uygun bulunmuştur. Diastaz sayısı on yedi örnekte düşük değerlerde belirlenmiş olup TGK Bal Tebliği'nde belirtilen limitlerin altında kalmıştır. Pestisit ve kalıntı miktarları incelendiğinde sadece iki örnekte altı pestisit, bir örnekte ise bir pestisit tespit edilmiştir. Belirlenen pestisitlerin çoğunluğunun miktarının Avrupa Birliği pestisit ve kalıntı mevzuatı limitlerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bulguların Tokat yöresine ait çiçek ballarının ulusal ve uluslararası düzeyde tanınırlığına katkı sağlayabilecek önemli sonuçlar içerdiği düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması: Yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Etik Durumu: Bu araştırma için etik kurul belgesi gerekli değildir.

Mali Kaynak: Yapılan bu çalışma Funda KARA' nın 'Tokat Yöresi Ballarının Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi' adlı yüksek lisans tez çalışmasından üretilmiş olup, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP 2020/55) tarafından desteklenmiştir.

Yazar Katkıları: Bu çalışmada, Fikir: CK, FK, MB; Analizler: FK, ST; Literatür Taraması: FK; Makale Yazımı: FK, EEY; Eleştirel İnceleme: CK, MB, EEY

Teşekkür: Yapılan bu çalışma Funda KARA' nın 'Tokat Yöresi Ballarının Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi' adlı yüksek lisans tez çalışmasından üretilmiş olup, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP 2020/55) tarafından desteklenmiştir. Ayrıca bal örneklerinin temininde katkı sağlayan Tokat Arıcılar Birliği'ne ve desteği için TOGÜ BAP'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Alak GD. Bal ve bal sirkesinin bazı fiziksel ve

kimyasal özellikleri. PAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Denizli, 2015, (erişim tarihi.21.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.

AOAC. 2007.01. Official Methods of Analysis. Pesticide Residues In Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate. Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry.

Aygün O. Elazığ'da Üretilen Balların Bazı Toksik Ağır Metal Düzeyleri. FÜMBD. 2020; 32(1): 119-125, doi.org/10.35234/fumbd.593396.

Bella GD, Licata P, Potorti AG, Crupi R, Nava V, Qada B, vd. Mineral Content and Physico-Chemical Parameters of Honey From North Regions of Algeria. Natural Product Research, 2022; 36(2): 636-643, doi.org/10.1080/14786419.2020.1791110.

Belli T. Muğla ilinde üretilen balların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri. PAU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Denizli, 2019, (erişim tarihi.12.11.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.

Bengü AŞ, Kutlu MA. Bingöl'de Üretilen Ballarda Bazı Kalite Kriterlerinin Belirlenmesi. TDFD. 2018;7(1): 7-10.

Bilgen Çınar S. Türk çam balının analitik özellikleri. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Ankara, 2010, (erişim tarihi.03.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.

Blasi F, Urbani E, Simonetti MS, Chiesi C. ve Cossignani L. Seasonal Variations in Antioxidant Compounds of *Olea Europaea* Leaves Collected From Different Italian Cultivars. Journal of Applied Botany and Food Quality, 2016; 89, doi.org/10.5073/JABFQ.2016.089.025.

Burucu V. Arıcılık Ürün Raporu. Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü Müdürlüğü, 2021, TEPGE (330), ISBN 978-605-7599-63-6.

Can Z. Biyoaktiviteleri yönünden türkiye florasına ait baskın ballar ile manuka ballarının

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

- karşılaştırılması. KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Trabzon, 2014. (erişim tarihi.21.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tez/SorguSonucYeni.jsp>.
- Canbay HS, Öğüt S, Yilmazer M, Küçüköner E. Seçilen Bazı Pestisitlerin Bal Örneklerinde Analizi. *SDÜFBED*. 2012;16(1): 1-5, doi.org/10.19113/sdufbed.04926.
- Celechovska O, Vorlová L. Groups of Honey-Physicochemical Properties and Heavy Metals. *Acta Veterinaria Brno*, 2001;70: 91-95.
- Çetin K, Alkın E, Uçurum HÖ. Piyasada Satılan Çiçek Ballarının Kalite Kriterlerinin Belirlenmesi. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, 2011;11(8): 49-56.
- Çınar SB, Aziz E. Türkiye'de Üretilen Çam Balının Kimyasal Profili. *Gıda*, 2012;37(3): 149-156.
- Çiftçi M, Parlat SS. Konya Bölgesindeki Marketlerde Satılan Farklı Ticari Çiçek Ballarının Bazı Kimyasal Özelliklerinin Türk Gıda Kodeksi-Bal Tebliğine Uygunluğunun Araştırılması. *Selcuk J Agr Food Sc*. 2018; 32(1): 38-42, doi.org/10.15316/SJAFS.2018.61.
- Doğan H. Çiçek ballarının kimyasal fiziksel ve antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Erzurum, 2014, (erişim tarihi.12.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tez/SorguSonucYeni.jsp>.
- Ertop U. Kastamonu ilinde üretilen kestane ballarının bazı ağır metal içerikleri ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi. Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Kastamonu, 2020, (erişim tarihi.12.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tez/SorguSonucYeni.jsp>.
- Ferek Ö. Muğla ili çam ballarının bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi. NKÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Tekirdağ, 2016, (erişim tarihi.05.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tez/SorguSonucYeni.jsp>.
- Gül A, Pehlivan T. Antioxidant activities of some monofloral honey types produced across Turkey. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2018; 25(6): 1056-1065, doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.02.011.
- Güzel N, Bahçeci KS. Çorum Yöresi Ballarının Fenolik Madde İçerikleri ile Renk ve Antioksidan Kapasiteleri Arasındaki İlişki. *Gıda*. 2019; 44(6): 1148-1160, doi.org/10.15237/gida.GD19095.
- Güzel N, Bahçeci KS. Çorum Yöresi Ballarının Bazı Kimyasal Kalite Parametrelerinin Değerlendirilmesi. *Gıda*. 2020; 45: 230-241, doi.org/10.15237/gida.gd19129.
- Kalafat Kul M. Gümüşhane yöresi çiçek ballarının kalite özellikleri ve antioksidan aktiviteleri. Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Gümüşhane, 2020, (erişim tarihi.05.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tez/SorguSonucYeni.jsp>.
- Kambur M, Kekeçoğlu M, Yıldız İ. Assessment of The Honey Samples Produced in Yığılca District of Düzce City By Using Chemical and Palynological Analysis. *U. Bee J*. 2015;15(2): 67-79, doi.org/10.31467/uluaricilik.377032.
- Kaplan HB. Ege bölgesi ballarının kimyasal özellikleri. PAU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Denizli, 2014, (erişim tarihi.02.01.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tez/SorguSonucYeni.jsp>.
- Karamehmet H. Rize yöresinden elde edilen kaya balının fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerinin kestane ve çiçek balları ile karşılaştırılması. Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Gümüşhane, 2021 (erişim tarihi.05.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tez/SorguSonucYeni.jsp>.
- Kasırğa O. Şırnak yöresinde üretilen balların fiziksel ve biyokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. Bayburt Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Bayburt, 2019, (erişim tarihi.02.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tez/SorguSonucYeni.jsp>.
- Kek SP, Chin NL, Tan SW, Yusof YA, Chua LS. Classification of Honey From Its Bee Origin Via Chemical Profiles and Mineral Content.

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

- Food Analytical Methods, 2017;10(1): 19-30, doi.org/10.1007/s12161-016-0544-0.
- Khan FR, Abadin ZU, Rauf N. Honey: Nutritional and Medicinal Value. IJCP. 2007; 61(10): 1705-1707, doi.org/10.1111/j.1742-1241.2007.01417.x.
- Kılıç Altun S, Dinç H, Paksoy N, Temamoğulları FK, Savrunlu M. Analyses of Mineral Content And Heavy Metal of Honey Samples From South And East Region of Turkey by Using ICP-MS. IJAC. 2017,doi.org/10.1155/2017/6391454.
- Kujawski M, Namieśnik J. Levels of 13 Multi-Class Pesticide Residues in Polish Honeys Determined by LC-ESI-MS/MS. Food Control, 2011;22(6): 914-919, doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.11.024.
- Kutlu MA, Bengü AŞ. Muş ilinde Üretilen Ballarda Bazı Kalite Kriterleri ile Antibiyotik ve Pestisit Kalıntılarının Tespiti. BÜSAD, 2020;1(1): 1-6.
- Luvanda FT, Lyimo ME. Evaluation of Antimicrobial and Antioxidant Attributes of Tanzanian Honey From Two Agro-Ecological Areas. AsianJ Nat Prod Biochem. 2018;16(2): 69-82, doi.org/10.13057/biofar/f160203.
- Mukherjee I. Determination of Pesticide Residues in Honey Samples. BECT. 2009; 83 (6): 818-821, doi.org/10.1007/s00128-009-9772-y.
- Muku C, Güçlü G, Selli S. Doğu Akdeniz Bölgesi Ballarının Pestisit ve Naftalin Kalıntılarının LC/MS/MS ve HS-SPME GC/MS Teknikleriyle Belirlenmesi, Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 2019;34(2): 142-148, doi.org/10.36846/CJAFS.2019.6.
- Mutlu C, Erbaş M, Arslan Tontul S. Bal ve Diğer Arı Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. Akademik Gıda, 2017;15(1): 75-75, doi.org/10.24323/akademik-gida.306074.
- Ölmez Ç. Türkiye' de üretilen farklı çiçek ve salgı bal çeşitlerinin bazı kalitatif ve besinsel özellikleri. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Konya, 2009, (erişim tarihi.21.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Özgüven M, Demircan E, Özçelik B. Çeşitli Yörelimizde Üretilen Çiçek Ballarının Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi ve Türk Gıda Kodeksi'ne Uygunluğunun Değerlendirilmesi. EJOSAT. 2020; 20: 321-326, doi.org/10.31590/ejosat.758399.
- Özök A, Ecem Bayram N. Kestane (*Castanea Sativa*) Balı Örneklerinin Botanik Orijinlerinin Doğrulanması ve Toplam Polen Sayıları. U. Arıcılık D. 2021; 21(1): 54-65, doi.org/10.31467/Uluaricilik.899782.
- Padovan GJ, De Jong, D, Rodriques LP, Marchini JS. Detection of Adulteration of Commercial Honey Samples by The 13C / 12C Isotopic Ratio, Food Chemistry, 2003;82: 633-636, doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00504-6.
- Putnik P, Barba FJ, Španić I, Zorić Z, Dragović-Uzelac V, Kovačević DB. Green Extraction Approach For The Recovery of Polyphenols From Croatian Olive Leaves (*Olea Europea*). FBP. 2017; 106: 19-28, doi.org/10.1016/j.fbp.2017.08.004.
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant Activity Applying An Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay. Free Radical Biology and Medicine, 1999; 26(9-10): 1231-1237, doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3.
- Rissato S, Galhiane M, Marcos VA, Gerenutti M, Apon B. Multiresidue Determination of Pesticides in Honey Samples By Gas Chromatography–Mass Spectrometry and Application in Environmental Contamination. Food Chemistry, 2007;101(4): 1719-1726, doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.034.
- Sak-Bosnar M, Sakač N. Direct Potentiometric Determination of Diastase Activity in Honey. Food Chemistry, 2012;135(2): 827-831, doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.05.006.
- Sert Ö. Ülkemizin farklı yörelerinde üretilen balların bazı fizikokimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerinin belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Adana, 2019, (erişim tarihi.02.01.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Sezen C. Karaman bölgesinde üretilen balların bazı antioksidan ve mineral madde içeriklerinin araştırılması, KMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü,

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

- Yüksek lisans tezi, Karaman, 2020, (erişim tarihi.21.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Silici S, Uluozlu OD, Tuzen M, Soylak M. Assessment of Trace Element Levels in Rhododendron Honeys of Black Sea Region Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 2008;156(1-3):612-618, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.065.
- Spilioti E, Jaakkola M, Tolonen T, Lipponen M, Virtanen V, Chinou I, vd. Phenolic Acid Composition, Antiatherogenic and Anticancer Potential of Honeys Derived From Various Regions in Greece. *PloS One*, 2014; 9(4), doi.org/10.1371/journal.pone.0094860.
- Sultanoğlu P. Hatay ilinde üretilen balların eser element düzeyleri ve kemometrik yöntemlerle karakterizasyonu. MKÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Antakya/Hatay, 2011, (erişim tarihi.21.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Sunay AE. Balda orijin tespiti. İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, İstanbul, 2006, (erişim tarihi.19.11.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Şahinler N, Şahinler S, Gül A. Türkiye'de üretilen balların biyokimyasal bileşimi, Arıcılık Araştırmaları Dergisi, 2004;43(2): 53-56.
- Şen K. Trakya yöresi ayçiçeği balı, meşe balı ve karaçalı balı' nın çeşitli kalite özellikleri üzerine bir araştırma. NKÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Tekirdağ, 2019, (erişim tarihi.21.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Tarım ve Orman Bakanlığı, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, 2020, (erişim tarihi.11.11.2021).
- Tarım ve Orman Bakanlığı, Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, 2011, (erişim tarihi.11.11.2021).
- Toptancı İ, Bayrak A. Turunçgil Ballarında Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Belirlenmesi, *Akademik Gıda*, 2012;10(3): 22-25.
- Turan F. Kırklareli izole bölgesinde yaşayan Trakya Arısı (*Apis Mellifera Carnica*) kolonilerinden elde edilen balların kalite özelliklerinin belirlenmesi. NKÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Tekirdağ, 2012, (erişim tarihi.20.02.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Türk Standartları Enstitüsü, Balda Bitki Şekerleri (C4) Tayini-Süreklili Akış Metodu (TS 13262), 2007, Ankara.
- Türk Standartları Enstitüsü, Bal-Su Muhtevası Tayini (TS 13365), 2008a, Ankara.
- Türk Standartları Enstitüsü, Bal-Serbest Asit Muhtevasının Tayini (TS 13360), 2008b, Ankara.
- Türk Standartları Enstitüsü, Bal-Elektrik İletkenliği Tayini (TS 13366), 2008c, Ankara.
- Türk Standartları Enstitüsü, Bal-Fruktoz, Glukoz, Sakaroz, Turanoz ve Maltoz Muhtevası Tayini -Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Metodu (TS 13359), 2008d, Ankara.
- Türk Standartları Enstitüsü, Balda Hidroksimetilfurfural Muhtevasının Tayini-Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Metodu (TS 13356), 2008e, Ankara.
- Türk Standartları Enstitüsü, Balda Prolin Muhtevasının Tayini (TS 13357), 2008f, Ankara.
- Türk Standartları Enstitüsü, Bal-Diastaz Aktivitesi Tayini (TS 13364), 2008g, Ankara.
- Tüzen M. Determination of Some Metals in Honey Samples for Monitoring Environmental Pollution. *Fresenius Environ. Bull.* 2002;11 (7): 366-370
- Ulusoy E. Anzer balı ve polenin yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile fenolik bileşiminin belirlenmesi ve antioksidan özellikleri. KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Trabzon, 2010, (erişim tarihi.02.02.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Yaşar S, Söğütlü İ. Bingöl ve İlçelerinde Üretilen Bazı Bal Örneklerinin Asitlik, Diyastaz Sayısı, HMF, Suda Çözülme Kuru

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Madde ve Kül Yüzdesi Değerlerinin Araştırılması. Van Veterinary Journal, 2020;31(1): 42-4, doi.org/10.36483/vanvetj.631565

Yıldırım A. Bingöl ili ballarının fenolik bileşiklerinin antioksidan ve antimikrobiale etkisinin araştırılması. Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi,

Bingöl, 2013, (erişim tarihi.21.12.2021), <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.

Yıldız İ. Çam, Pamuk, Yayla ve Ayçiçeği Ballarının Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. U. Arıcılık D. 2016; 16(1): 12-19, doi.org/10.31467/uluaricilik.379250.