

Siirt ve Şırnak İllerinde Hasat Edilmiş Bazı Süzme Balların Kalite Parametrelerinin Belirlenmesi

Ebru AKKEMİK

Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0002-4177-4884>

Behcet İNAL

Siirt Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, Siirt, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0003-2215-2710>

Duygu ELMA KARAKAŞ

Siirt Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Siirt, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0003-2582-9993>

Mesut GÖK

Siirt Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Siirt, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0001-9217-8022>

Ümit ÇALIŞIR*

Siirt Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Siirt, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0001-7699-2008>

Oğuzhan ÖZDEMİR

Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Veterinerlik Bölümü, Laborant ve Veteriner Sağlık Programı, Batman, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0002-9588-3285>

Mustafa RÜSTEMOĞLU

Şırnak Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Şırnak, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0002-1298-1702>

Abdullah BAYCAR

Siirt Üniversitesi, Turizm İşletmeciliği ve Otelcilik Yüksekokulu, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Siirt, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0003-4995-2275>

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi

26/03/2024

Kabul Tarihi

27/09/2024

Özet

2016-2017 yıllarında Siirt ve Şırnak illerinde hasat edilen 30 adet süzme çiçek balının kalite parametreleri incelenmiştir. Bu amaçla balda nem, elektriksel iletkenlik, pH, serbest asitlik, hidroksimetil furfural (HMF), kül analizi, prolin, şeker bileşenleri (glukoz, früktoz, sakkaroz ve maltoz), C3/C4 analizi yapılmıştır. 30 adet balda üç tekerrürlü analiz yapılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan 2016 yılında hasat edilen eski mahsul balların genel olarak 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul ballardan daha fazla nem içerdiği tespit edilmiştir. Bununla beraber Siirt ilinde hasat edilen ballarda hasat organik asit, protein ve mineral içeriğinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 2016 yılında hasat edilen eski ve 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul balların pH değerleri kıyaslandığında, eski balların pH değerinin yeni ballara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan bal numunelerinin tamamı, serbest asitlik açısından bal tıbbine uygun olduğu tespit edilmiştir. Şeker bileşenleri analizi

DOI 10.70562/tubid.1459197 sonuçlarına göre kristalleşme eğiliminin az olduğu söylenebilir. Ayrıca bazı balların ısı işleme maruz kalması ya da depolama koşullarının uygun olmaması sebepleriyle eski ballardaki HMF oranının yeni ballara göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. Diastaz sayısı hem Siirt hem de Şırnak ballarında Şırnak8 balı hariç tebliğe uygun bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bal, kalite parametreleri, analiz, Siirt, Şırnak

Determination of Quality Parameters of Some Liquid Honey Harvested in Siirt and Şırnak Provinces

Research Article

Abstract

Received

26/03/2024

Accepted

27/09/2024

DOI

10.70562/tubid.1459197

The quality parameters of 30 liquid flower honey harvested in Siirt and Şırnak provinces in 2016-2017 were examined. For this purpose, moisture, electrical conductivity, pH, free acidity, hydroxymethyl furfural (HMF), ash analysis, proline, sugar components (glucose, fructose, sucrose and maltose), C3/C4 analysis were performed in honey. Triplicate analysis was performed on 30 honeys. It was determined that the old crop honey harvested in 2016, which was used in the study, generally contained more moisture than the new crop honey. However, it was observed that the organic acid, protein and mineral content was higher in honey harvested from Siirt province. When the pH values of old and new crop honeys were compared, it was found that the pH of old honeys was higher than new honeys. All honeys used in the study were found to comply with the communiqué in terms of free acidity. According to the results of sugar component analysis, it can be said that crystallization tendency is low. In addition, it was determined that the HMF ratio in old honeys was higher than in new honeys due to the fact that some honeys were exposed to heat treatment or storage conditions were not suitable. Diastase number in both Siirt and Şırnak honeys was found to be in compliance with the communiqué except for Şırnak8 honey.

Keywords: Honey, quality parameters, analysis, Siirt, Şırnak

1. Giriş

Bal; bal arısının bitkilerin üzerinde yer alan salgılarla nektarları toplayarak kendine has bileşenlerle su ihtivasını azalttığı, elde edilen ürünü petek adı verilen hücrelerde depolayarak elde ettiği kristalleşebilen bir üründür (1). Bal içerisinde, hiçbir katkı maddesi ve gıda bileşeni içermemelidir. Balın doğal bileşiminde olmayan organik veya inorganik katkı maddelerini içermesi durumunda insan sağlığı olumsuz yönde etkilenmektedir. Son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte özellikle süzme ballarda da hilelere başvurulabilmektedir. Bu hilelerin belirlenebilmesi amacıyla balda kalite parametrelerinin test edilmesi gerekmektedir (1). Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, sağlıklı ve orijinal bir balın kalite parametrelerinin alt veya üst sınırlarını belirlemiştir (1). Bu kalite parametreleri şunlardır; petekdeki balda oluşan nem, nektar olgunlaşma sürecinden sonra meydana geldiği için direkt olarak oluşum sırasındaki hava şartları, saklama koşulları, depolama yeri, saklama kapları, nektarın bazı özellikleri (nem miktarı, salgılanma hızı, koloni büyüklüğü ki bunlar olgunlaşma süreci ile paralellik göstermektedir) gibi faktörlerden etkilenmektedir (2-29). Balın fermantasyon süreci içerisindeki nem ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir (5). Dolayısıyla fazla nem ile birlikte balın mikrobiyal bozulması, tat ve aromasının değişmesi söz konusudur (18). Ayrıca balda nem oranının artışıyla birlikte kristalizasyon görülmektedir (13). Baldaki elektriksel iletkenlik içerdiği organik asit, protein, şeker ve minerallere bağlıdır (6-8,10). Salgı ve çiçek ballarının elektriksel iletkenliği birbirinden farklı olduğu için elektriksel iletkenlik balın botanik orjininin belirlenmesine olanak sağlar (8). Balların pH değeri içeriğindeki organik asitlerin varlığına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (3,6). Türk Gıda Kodeksi'ne göre çiçek balları için pH değerinin 3.4-6.1 arasında değişmesi gerektiği belirtilmiştir (1). Asitlik, balda antimikrobiyal ve antioksidan özellikleri de içine alan çeşitli kimyasal reaksiyonların oluşmasını sağlamaktadır (18,21). Dolayısıyla balın tadında ve mikroorganizmalara

karşı stabilitesinde asitlik oldukça önemlidir (4,6,7). Balın önemli kalite kriterlerinden birisi de asitliktir (21,28,29). Balın asitliğini içeriğindeki farklı oranlardaki oglukonik, formik, asetik, bütirik, laktik, oksalik, sitrik, süksinik, tartarik maleik, malik, piroglutamik, pürivik, α -ketoglumik, glikolik, α veya β glisero fosfat, glikoz 6 fosfat gibi organik asitler ve mineral maddeler, proteinler (enzim, amino asit ve peptid) ve karbonhidratlar değiştirmektedir (22,28). Yaklaşık %80'ni şeker olan balın içeriğinde sakkaroz, maltoz, izomaltoz, turanoz, erloz, kojibioz, melezitoz, kestoz, vb. tespit edilmiştir (24,27). Söz konusu şekerlerin miktarı ve içeriği bal tipine göre değişmektedir (1). Diğer şekerlerden farklı olarak sindirime gerek duymadan direkt kana geçen bal oldukça önemli bir şeker kaynağıdır. Çalışma kapsamında araştırılan şeker miktarları önemli karakterizasyon parametreleri olarak görülmektedir. Bununla beraber ballardaki fruktoz/glukoz oranı balın orjini ve kristalleşme meyili hakkında bilgi vermektedir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre çiçek balında sakkaroz oranının %5, Fruktoz + glukoz oranının en az %60, fruktoz/glukoz oranının 0.9-1.4 arasında olması gerektiği belirtilmiştir. Eğer fruktoz/glukoz oranı 0.9'un altında bir değere sahip ise bal çabuk kristalleşirken fark büyürse geç kristalleşmektedir (1,19,23). Monosakkaritler derişik asit çözeltisinde ısıtıldığında dehidrasyona uğramakta ve furan türevlerine dönüşmektedirler (29). Aldopentozlar furfurala dönüşürken, aldoheksozlardan 5- hidroksimetilfurfural oluşmaktadır (1,3,16). Balların pH değerinin genellikle 3.4-6.1 olması gerektiği dikkate alındığında nispeten asidik pH değerine sahip olduklarını söyleyebiliriz. Asidik bir yapıya sahip olan ballar kristallenme eğilimini engellemek ya da kristal görünümünü ortadan kaldırmak amacıyla ısıl işleme maruz bırakılmaktadırlar (16,29). Ancak uygulanan ısıl işlem oldukça önemlidir. Bu ısıl işlemin ne kadar sürede ve hangi sıcaklıkta uygulandığı oldukça önemlidir. Belirtilen kriterlere bağlı olarak ısıl işlem uygulanması, vitaminlerin, besin öğelerinin ve diastaz aktivitesinin azalmasına, HMF miktarının ise artmasına neden olabilmektedir (13-17,29). Bu nedenle enzim aktivitesi ile HMF içeriği doğal balın olgunlaşması ve uygulanan ısıl işlemin derecesi hakkında bilgi vermektedir (17). Balın elektriksel iletkenliği ve rengi ile içerdiği kül miktarı arasında lineer bir ilişki mevcuttur (13). Dolayısıyla koyu renkli ballarda kül oranı daha fazla olmaktadır. Bal arılarının dolaştığı bitki florasına bağlı olarak balın içerdiği organik asit, protein, şeker ve mineraller değişebilmektedir. Dolayısıyla kül miktarı da değişmektedir. Balın doğallığının yanı sıra besin değeri hakkında da bilgi veren protein içeriği genellikle

%0.5'ten düşüktür. Başlıca kaynağı polen olan proteinin, miktarı da balın cinsine göre değişmektedir (13-15). Baldaki protein miktarı genellikle aminoasitlerin %50-85'ini oluşturan ve arı tarafından bala aktarılan tek amino asit olan prolin ile belirlenmektedir (22). Ayrıca prolin miktarı balın olgunluğu hakkında da bilgi vermektedir (1). Baldaki kamış şekeri veya mısır bazlı şeker katkısının kanıtlanması için kullanılan en yaygın ve en güvenilir yöntem $\Delta 13C$ analizidir. Bu amaçla baldaki ve balın protein fraksiyonu arasındaki karbon izotop farkı ($\%13C/12C$) balın saflığının kalitatif ve kantitatif bir göstergesidir (24,26,27).

Bu çalışma kapsamında eski hasat ve yeni hasat süzme ballarda nem, elektriksel iletkenlik, pH, serbest asitlik, şeker bileşimi, HMF, kül, prolin ve C4 şeker oranı tahlilleri gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Süzme balların temini

Kullanılan süzme çiçek balı numuneleri üreticiler tarafından 2016 ve 2017 yıllarında haziran- ekim ayları arasında hasat edilmiştir. Bal numuneleri Laboratuvarımıza 2017 yılı Ekim ayı içerisinde teslim edilmiştir.

2.2. Siirt ve Şırnak ballarında nem, rutubet muhtevası tayini

Çalışmalarımız kapsamında tüm ballarda nem içeriği TS 13365'e göre yapılmıştır (30).

2.3. Siirt ve Şırnak ballarında elektriksel iletkenlik tayini

Çalışmalarımız kapsamında tüm ballarda elektriksel iletkenlik tayini TS 13366'ya göre yapılmıştır (31). 20 g bal damıtık suda çözülmüştür. Çözelti 100 mL'lik ölçülü balona aktarılarak ve damıtık su ile işaret çizgisine kadar doldurulmuştur. Elde edilen çözeltinin sıcaklığı referans sıcaklık olan 20 °C'ye getirilerek çözeltinin iletkenliği (mS) cinsinden kondüktometre ile tespit edilmiştir.

2.4. Siirt ve Şırnak ballarında pH tayini

Çalışmalarımız kapsamında tüm ballarda pH tayini AOAC Official Method 962.19'a göre yapılmıştır (32). 10 g bal damıtık suda çözülmüştür. Çözelti 75 mL'ye damıtık su ile seyreltilmiştir. Elde edilen çözeltinin sıcaklığı referans sıcaklık olan 20 °C'ye getirilerek çözeltinin pH'sı, pHmetre ile tespiti edilmiştir.

2.5. Siirt ve Şırnak ballarında serbest asitlik tayini

Çalışmalarımız kapsamında tüm ballarda serbest asitlik tayini TS13360'a göre yapılmıştır (33). Homojenize bal numunesinden 250 mL'lik erlene yaklaşık 10 g tartıldı. Üzerine 75 mL saf su ilave edilerek iyice karıştırıldı. 2-3 damla fenolftaleyn indikatörü ilave edildi. Erleneki çözelti, bürette yer alan 0.1 N NaOH ile titre edildi. Çözeltinin rengi pembe olunca titrasyona sonlandırılarak sarfiyat kaydedilmiştir. Elde edilen sarfiyat ve kullanılan çözeltinin konsantrasyonundan yararlanılarak serbest asitlik hesaplanmıştır.

2.6. Siirt ve Şırnak ballarında sakkaroz ve şeker bileşenleri tayini

Çalışmalarımız kapsamında tüm ballarda sakkaroz ve şeker tayini TS13359'a göre yapılmıştır (34). Bal numunesinden 5.0 g falkon tüpe tartılıp ve 40 mL damıtık suda ısıtılmadan çözülmüştür. Çözelti, içine daha önceden 25 mL metanol konulmuş olan 100 mL'lik ölçülü balona pipetle aktarılmıştır. Ölçülü balon işaret çizgisine kadar su ile doldurularak iyice karıştırılmıştır. Bu numuneden 1.5 mL çekilerek HPLC vialine yerleştirilmiştir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile analiz gerçekleştirilmiştir. Cihaz parametreleri; akış hızı: 1.3 mL dak⁻¹, hareketli faz: Asetonitril/su karışımı (80:20 hacimsel olarak), kolon sıcaklığı: 30 °C ± 1 °C, enjeksiyon hacmi: 20 µL şeklindedir.

2.7. Siirt ve Şırnak ballarında HMF tayini

Çalışmalarımız kapsamında tüm ballarda HMF tayini TS13356'a göre yapılmıştır (35). Yönteme göre, 10 gr homojenize edilmiş süzme bal numunesi (0.1 g yaklaşımla) falkon tüpe tartılmıştır. Üzerine 50 mL saf su ilave edilerek vorteks yardımıyla çözüldürülmüştür. 100 mL'lik bir ölçülü balona aktarılmıştır. Proteinleri çöktürmek ve HMF'yi kararlı hale getirmek için 1'er mL Carrez I ve Carrez II çözeltilerinden ilave edilmiş ve işaret çizgisine kadar su ile tamamlanmış, iyice karıştırılarak ve filtre kağıdından süzümüştür. Son olarak, filtre edilen kısım HPLC cihazına yüklenerek analiz edilmiştir.

2.8. Siirt ve Şırnak Ballarında Kül Analizi

Çalışmalarımız kapsamında tüm ballarda kül tayini TS3036'a göre yapılmıştır (36). Analiz edilecek bal numunelerinden darası alınmış krozelere 4'er g alınarak kül fırınında 2 saat yakılmıştır. Üzeri beyazlayan kül numuneleri desikatöre alınarak soğuması amacıyla bekletilmiştir. Hassas terazi ile elde edilen kül numuneleri

tartılarak ballarda kül tayini gerçekleştirilmiştir.

2.9. Siirt ve Şırnak Ballarında Prolin Analizi

Çalışmalarımız kapsamında tüm ballarda prolin tayini TS13357'e göre yapılmıştır (37). 5 g bal, 0.1 mg hassasiyetle küçük bir erlende tartılmış, 50 mL damıtık suda çözündürülüp 100 mL'lik bir ölçülü balona aktarılmıştır. Sonra işaret çizgisine kadar su ile tamamlanmış, ölçülü balonun ağzı sızdırmaz bir şekilde kapatılarak iyice çalkalanmıştır. Absorbansın değişmesi nedeniyle prolin standart çözeltisinin ortalama değeri her seri için en az üç paralel analiz ile tayin edilmiştir. Pipetle 0.5 mL numune çözeltisibir analiz tüpüne, 0.5 mL su ikinci bir analiz tüpüne (tanık numune olarak) ve üç analiz tüpünün her birine 0.5 mL standart prolin çözeltisi konulmuştur. 1 mL ninhidrin çözeltisi ile 1 mL formik asit her analiz tüpüne ilave edilmiştir, analiz tüplerinin ağzı sızdırmaz bir şekilde kapatılmış, iyice çalkaladıktan sonra 15 dakika kaynar su banyosunda bekletilmiştir. Süre bitiminde analiz tüpleri 10 dakika süre ile 70°C'deki su banyosunda bekletilmiştir. Bu süre içerisinde her bir analiz tüpüne 2-propanol (%50 2-propanol/su) çözeltisinden 5'er mL ilave edilerek ağızları hemen tekrar kapatılmıştır. Rengin tam olarak oluşmasını sağlamak için oda sıcaklığında soğutulmuştur. Analiz tüpleri su banyosundan çıkarıldıktan 45 dakika sonra numune ve standart çözeltilerin en yüksek absorbans değerleri, tanık numune referans olarak kullanılarak ve 510 nm dalga boyunda UV-VİS spektrofotometresi ile ölçülerek tayin edilmiştir.

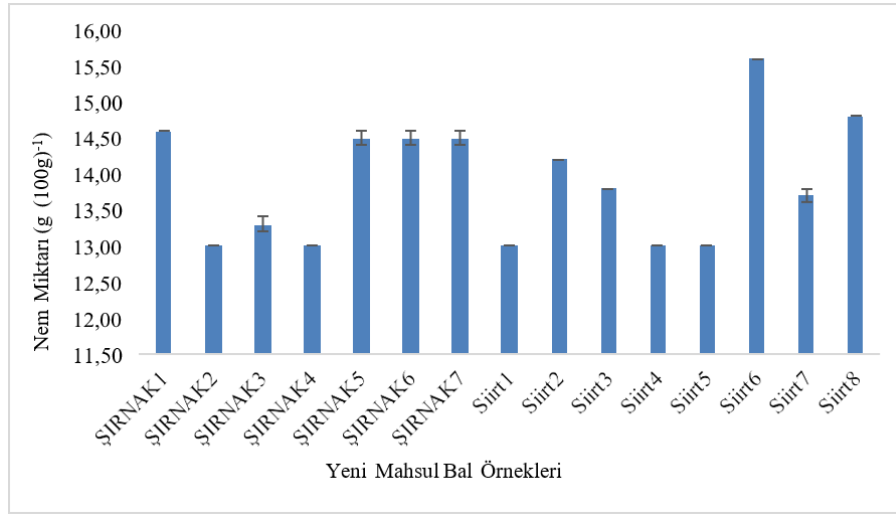
2.10. Siirt ve Şırnak Ballarında C3/C4 Analizi

Çalışmalarımız kapsamında tüm ballarda C4 (%) analizi TS13262'ye göre yapılmıştır (38). 10-12 g süzme bal bir falkon tüpüne (50 mL) tartıldı. Üzerine 4-5 mL saf su eklenerek vorteks yardımıyla iyice karıştırıldı. 75-80 °C'lik sıcak su banyosuna konuldu. %10'luk tungstik asidin sodyum tuzu çözeltisi ve 0.67 N sülfürik asit çözeltisinden ikişer mL başka bir tüpte karıştırılarak hemen bal çözeltisine ilave edildi. İlk asit ilavesi sonrası yarım saat beklenerek % 10'luk tungstik asidin sodyum tuzu çözeltisi ve 0.67 N sülfürik asit çözeltisinden birer mL daha alınarak küçük bir tüpte karıştırıldı ve hemen bal çözeltisine ilave edildi. Bu işleme 4 defa devam edildi. 25 mL saf su tüplere ilave edildi, iyice karıştırıldı. Çözelti, 6500 rpm'de 5 dakika oda sıcaklığında santrifüj edildi. Birinci santrifüj işlemi bittikten sonra tüpün içindeki "üst faz" aktarma yöntemiyle atıldı. Alttaki çökelti 50 mL su ile çözüldü. 6500 rpm'de 5 dakika santrifüj edildi. İkinci santrifüj işlemi bittikten sonra tüpün içindeki "üst faz" aktarma yöntemi ile atılır. Bu işlem 3 defa tekrarlandı. Alttaki çökelek saat camına alındı ve 70 °C'de etüvde iyice kurutuldu. Ham bal ve kurutulmuş proteinden EA-IRMS cihazında kullanılan kalay kapsüllere ikişer adet yaklaşık 150 ± 50 µg tartım yapılarak ağızları kapatıldı. Cihazın elemental analizkesimindeki otomatik örnekleme tablasına konularak EA-IRMS cihazında analiz edildi.

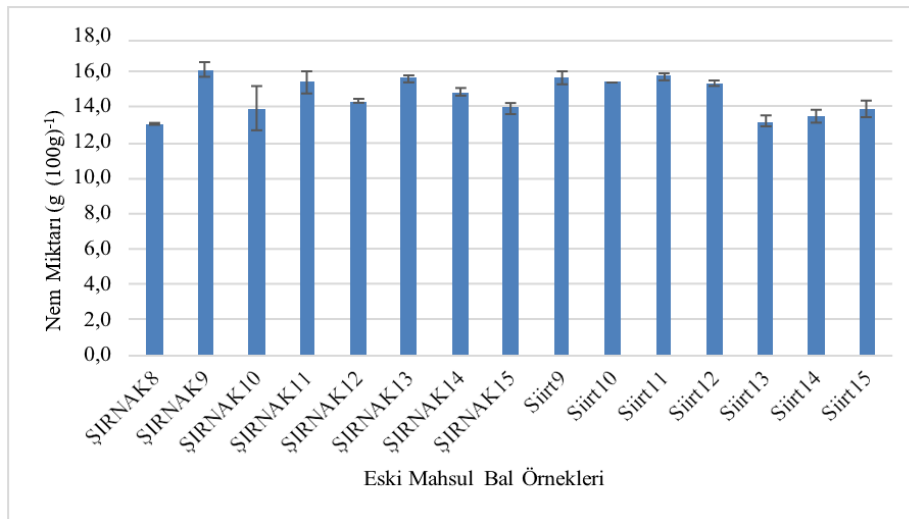
3. Bulgular ve Tartışma

Tüm ballarda nem içeriği sonuçları Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre çiçek ballarının en fazla %20 düzeyinde nem içerebileceği belirtilmiştir (1). Bu bağlamda her iki bölgede çalışılan eski ve yeni balların tebliğe uygun düzeyde nem içerdiği tespit edilmiştir. Ancak ballar kendi içinde kıyaslandığında 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul ballardan Siirt 6 balının ve eski mahsul ballardan Şırnak 9'un diğer ballara göre nem içeriğinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca eski mahsul balların genel olarak 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul ballardan daha fazla nem içerdiği tespit edilmiştir. Daha önce yapılmış çalışmalarda bal ürünlerinde bulunan nem oranlarının balın botanik kökenine göre değiştiğini ayrıca yıllar bazında

örnekler arasında önemli bir farklılığın olmadığı bulunmuştur (39). Balın miktarı iklim şartlarına, balın üretim yılı ve zamanına göre değişmekle birlikte olgunlaşma hızını, koloni boyutunu, balın işlenmesi sırasında kullanılan sıcaklık ve özellikle depolama yöntemlerini etkileyen faktörler balın nem içeriğini etkileyebilmektedir(40).

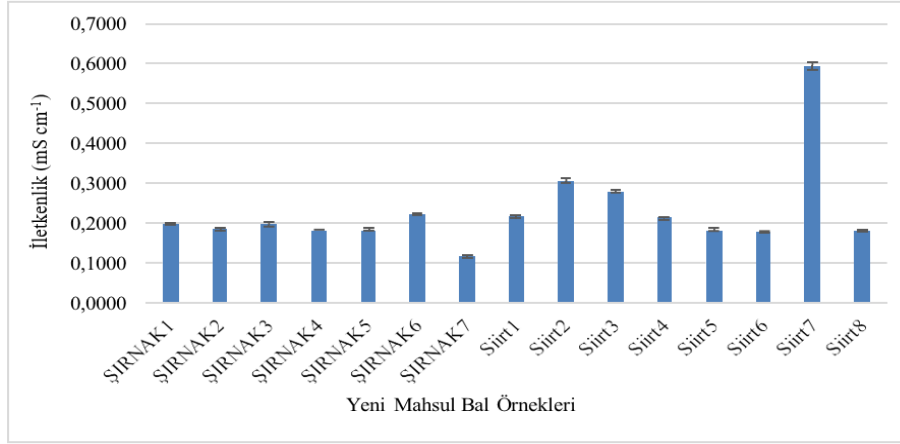


Şekil 1. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul bal örneklerinde nem tayin sonuçları

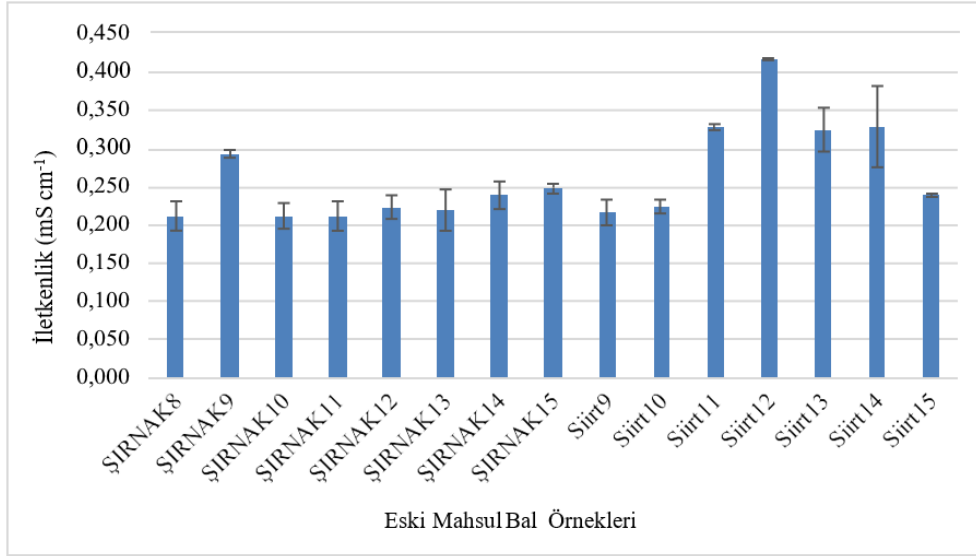


Şekil 2. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan eski mahsul bal örneklerinde nem tayin sonuçları

Tüm ballarda elektriksel iletkenlik tayini sonuçları Şekil 3 ve Şekil 4’de verilmiştir. Türk Gıda Kodeksi’ne göre çiçek balları için elektriksel iletkenliğin en fazla 0.8 mS cm⁻¹ olması gerektiği belirtilmiştir (1). Çalışmada kullanılan tüm balların tebliğe uygun olarak elektriksel iletkenliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul ballardan Siirt 7 balının elektriksel iletkenliği diğerlerine göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum da ele alınan bal örneklerinde asit ve mineral içeriğinin uygun ve uyumlu olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Çünkü daha önce yapılan çalışmalarda özellikle mineral madde derişimleri fazla bal örneklerinde elektriksel iletkenliğin yüksek olduğu bulunmuştur (41).

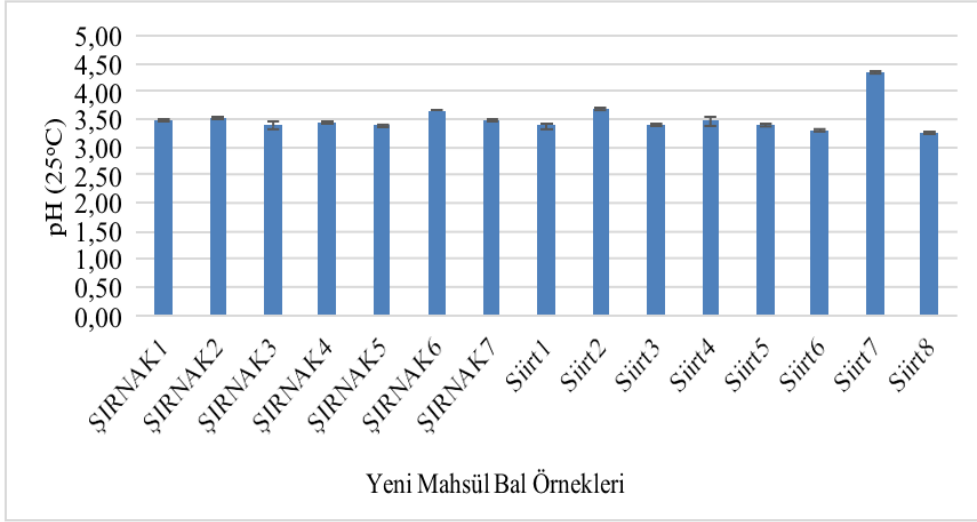


Şekil 3. Siirt ve Şirnak illerinden toplanan 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul bal örneklerinde elektriksel iletkenlik sonuçları

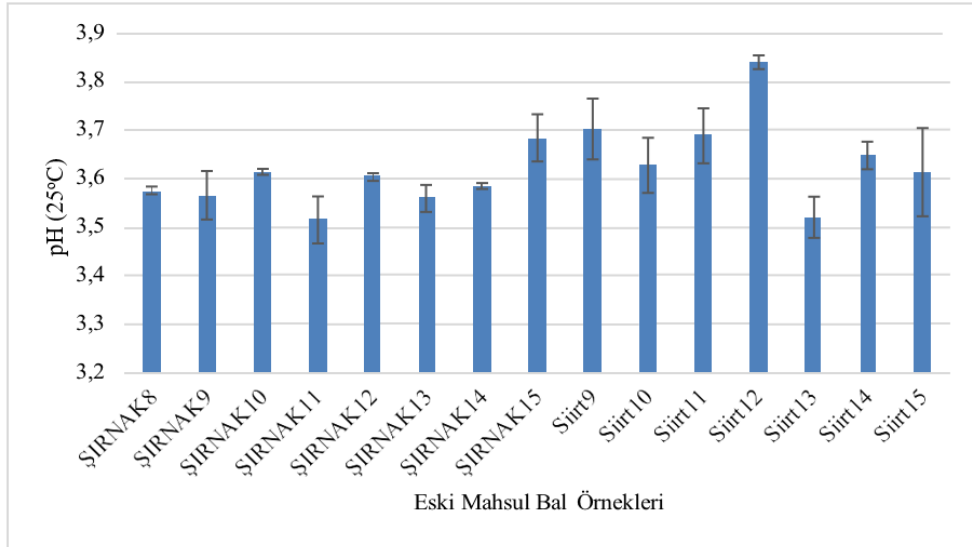


Şekil 4. Siirt ve Şirnak illerinden toplanan eski mahsul bal örneklerinde elektriksel iletkenlik sonuçları

Ballarda pH tayini sonuçları Şekil 5 ve Şekil 6’da verilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm balların pH değeri tebliğe uygun bulunmuştur. Ancak 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul ballardan Siirt 7 balının pH’nın diğer ballara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (40). Bu bağlamda Siirt 7 bal örneğinin sahip olduğu pH’ın değeri yapısında ki iyonize asitlere ve mineral maddelere bağlı olarak yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu bal örneğinde Eskiye bal ürünlerde fermente olayının meydana gelebileceğini düşünerekten asitliğin eski ürünlerde daha fazla olabileceği düşünülmektedir (42).

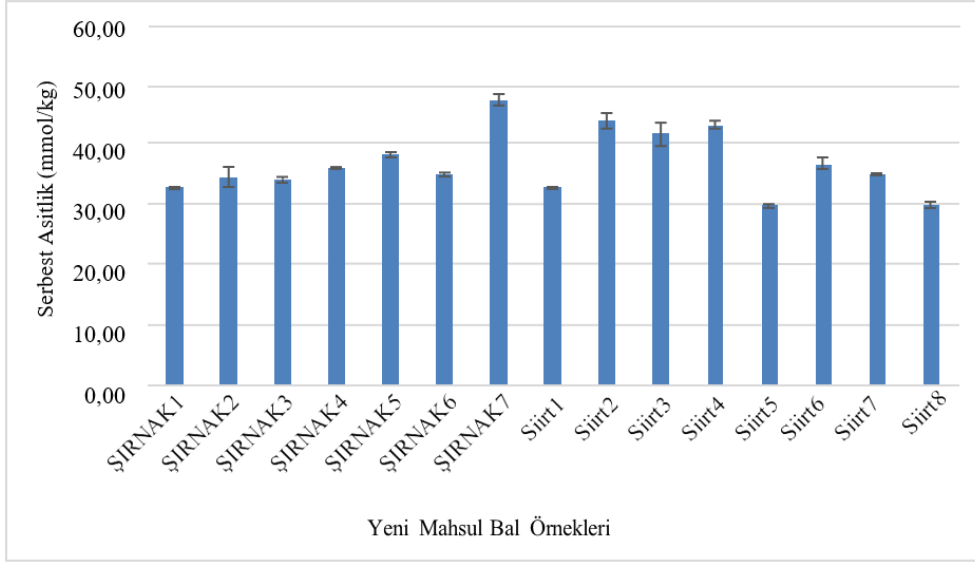


Şekil 5. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul bal örneklerinde pH tayin sonuçları

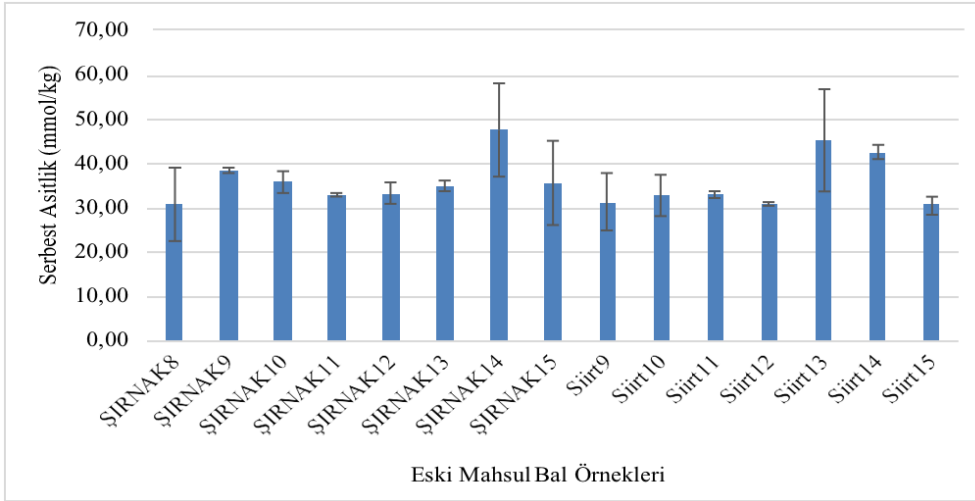


Şekil 6. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan eski mahsul bal örneklerinde pH tayin sonuçları

Ballarda serbest asitlik tayini sonuçları Şekil 7 ve Şekil 8’de verilmiştir. TS3036’ya göre balların serbest asitliğinin en çok 50 mmol kg⁻¹ olması gerektiği belirtilmiştir (36).



Şekil 7. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul bal örneklerinde serbest asitlik tayin sonuçları



Şekil 8. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan eski mahsul bal örneklerinde Serbest Asitlik tayin sonuçları

Tüm ballarda sakkaroz ve şeker tayini sonuçları Tablo 1 ve Tablo 2’de verilmiştir. Genel olarak yapmış olduğumuz çalışmada sakkaroz tespit edilmemişken, Siirt 7 ve Siirt 11 balının tebliğde belirtilen fruktoz/glukoz oranına sahip olmadığı Şırnak 11 balının ise tam sınırdaki olduğu tespit edilmiştir. Balın doğal yapısı karbohidrattan teşkil olmakta, ayrıca sakkaroz, maltoz, isomaltoz, melezitoz ve laktoz benzeri şekerler yapıları bulunmaktadır. Bu bahsedilen şeker, oran olarak bal bünyesinde genel olarak %76 olarak ölçülmüştür (27, 40). İstenen şeker oranının hem yeni hem de eski üründe benzer düzeyde çıkmış olması şeker oranının zaman içinde kaliteyi bozacak şekilde artmadığı veya azalmadığının bir kanıtını ortaya çıkarmıştır.

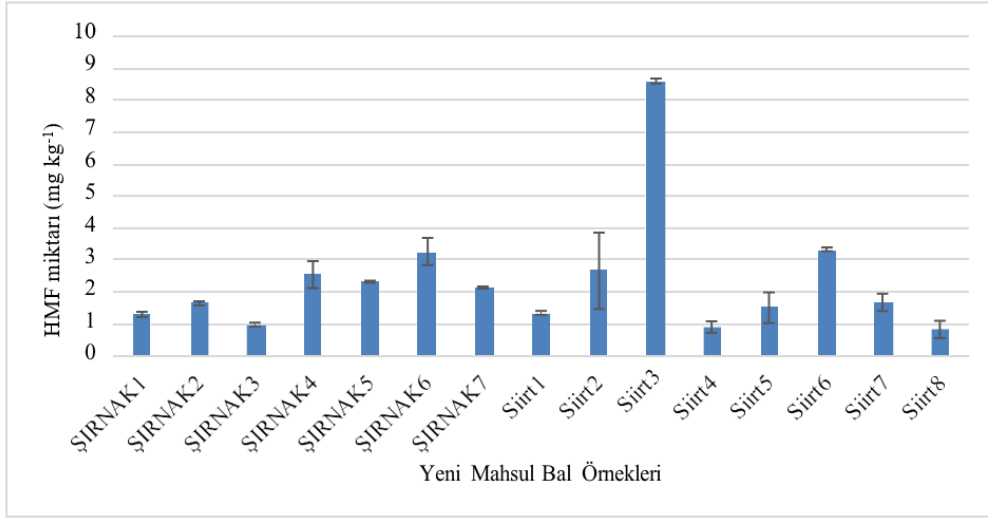
Tablo 1. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan eski mahsul bal örneklerinde şeker bileşenleri tayin sonuçları

Numune Adı	Şeker bileşimi (100 g balda, g)			
	Fruktoz (%)	Glukoz (%)	Sakkaroz (%)	Maltoz (%)
Şırnak1	36.86±0.46	30.82±0.26	Tespit Edilmedi	0.24±0.21
Şırnak2	37.55±0.26	28.78±0.23	Tespit Edilmedi	0.63±0.03
Şırnak3	37.10±0.11	31.10±0.17	Tespit Edilmedi	0.36±0.05
Şırnak4	36.36±0.15	29.39±0.10	Tespit Edilmedi	0.50±0.01
Şırnak5	36.24±0.29	29.25±0.23	Tespit Edilmedi	1.39±0.79
Şırnak6	36.34±0.11	28.16±0.26	Tespit Edilmedi	1.95±0.02
Şırnak7	36.68±0.08	29.72±0.11	Tespit Edilmedi	0.56±0.03
Siirt1	33.64±0.92	26.98±0.68	Tespit Edilmedi	0.45±0.10
Siirt2	36.57±0.10	27.61±0.11	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt3	36.15±0.28	29.50±0.25	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt4	36.85±0.27	28.84±0.23	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt5	35.97±0.20	29.05±0.23	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt6	36.28±0.19	28.54±0.09	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt7	34.84±0.29	23.97±0.06	Tespit Edilmedi	3.33±0.08
Siirt8	32.06±1.38	25.89±1.29	Tespit Edilmedi	0.00±0.00

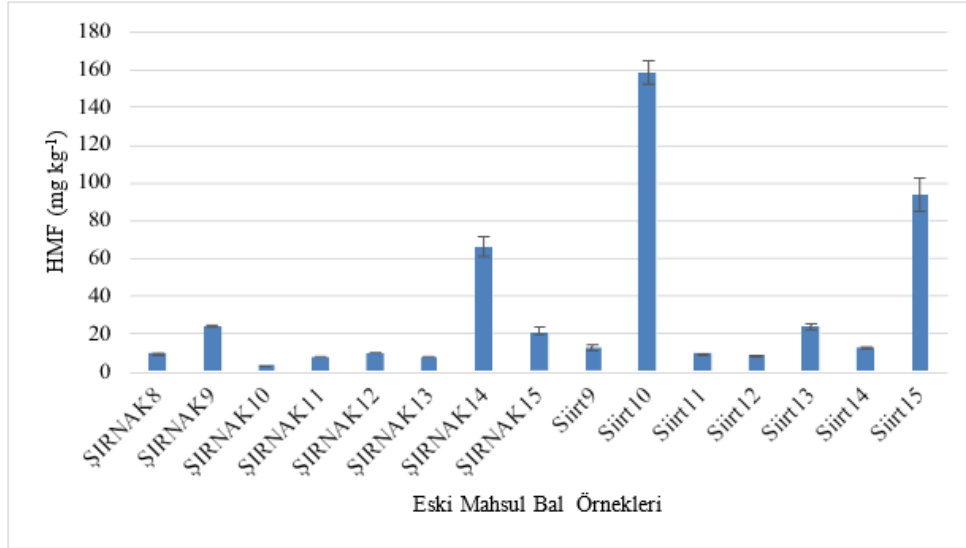
Tablo 2. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan eski mahsul bal örneklerinde şeker bileşenleri tayin sonuçları

Numune Adı	Şeker bileşimi (100 g balda, g)			
	Fruktoz (%)	Glikoz (%)	Sakkaroz (%)	Maltoz (%)
Şırnak8	35.79±0.35	29.54±0.53	Tespit Edilmedi	2.31±0.04
Şırnak9	36.84±0.06	29.63±0.19	Tespit Edilmedi	1.95±0.09
Şırnak10	36.77±0.05	28.46±0.14	Tespit Edilmedi	2.24±0.02
Şırnak11	37.89±0.10	26.88±0.03	Tespit Edilmedi	2.25±0.01
Şırnak12	35.66±0.00	27.36±0.01	Tespit Edilmedi	2.44±0.01
Şırnak13	35.79±0.59	28.94±0.16	Tespit Edilmedi	1.97±0.06
Şırnak14	34.18±0.01	25.72±0.04	Tespit Edilmedi	2.91±0.07
Şırnak15	34.95±0.24	28.04±0.00	Tespit Edilmedi	1.99±0.05
Siirt9	36.44±0.29	29.61±0.17	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt10	35.43±0.05	29.96±0.01	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt11	38.49±0.37	24.76±0.22	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt12	33.53±0.22	28.78±0.20	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt13	37.17±0.04	30.11±0.22	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt14	39.29±0.56	30.24±0.10	Tespit Edilmedi	0.00±0.00
Siirt15	34.72±0.06	27.66±0.02	Tespit Edilmedi	0.00±0.00

HMF tayini sonuçları Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. TS3036'ya göre balların HMF miktarının en çok 40 mg kg⁻¹ olması gerektiği belirtilmiştir (36). Bu kapsamda çalışmada kullanılan tüm yeni ballardaki HMF oranı oldukça düşüktür. Ancak 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul ballar kendiaralarında kıyaslandığında Siirt 3 örneğinin nispeten daha yüksek olduğu görülmektedir. Eski mahsul ballarda ise HMF oranı Şırnak 14, Siirt 10 ve Siirt 15 ballarında tebliğ de belirtilen değerin üzerinde bulunmuştur. Diastaz ve HMF aktivitesindeki değişim balın kaynağı ve bölgenin iklimine göre değişebilir (37).

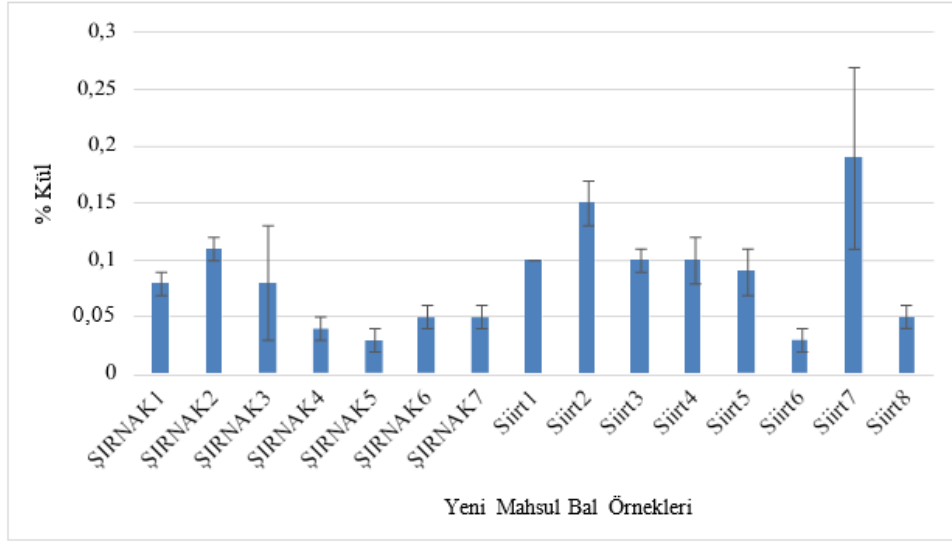


Şekil 9. Siirt ve Şirnak illerinden toplanan 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul bal örneklerinde HMF tayin sonuçları

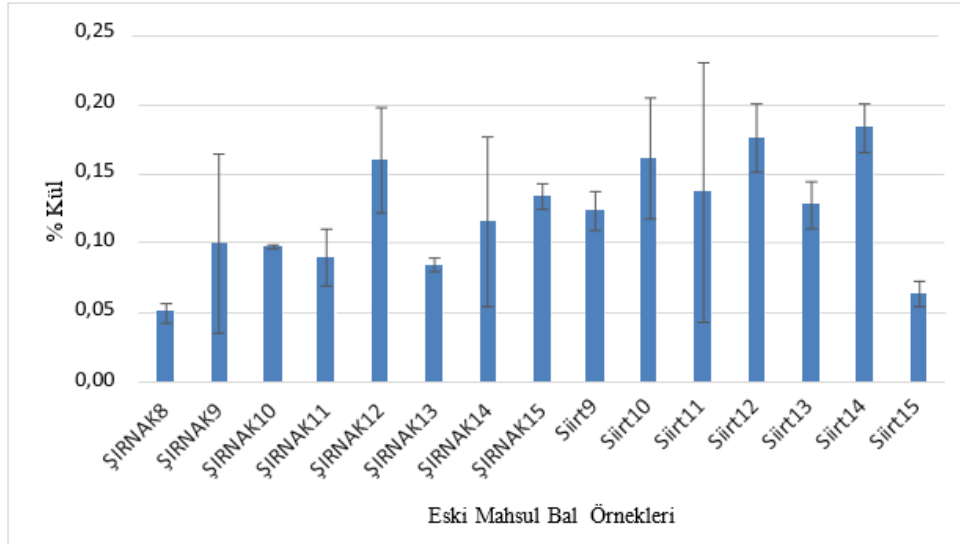


Şekil 10. Siirt ve Şirnak illerinden toplanan eski mahsul bal örneklerinde HMF tayin sonuçları

Kül tayini sonuçları Şekil 11 ve Şekil 12’de verilmiştir. TS3036’ya göre çiçek ballarının % kül miktarının en çok % 0.6 olması gerektiği belirtilmiştir (36, 40). Çalışmada kullanılan tüm ballar tebliğe uygun bulunmuştur. Ayrıca elektriksel iletkenliği yüksek çıkan Siirt 7 balının %kül miktarı da yüksek çıkmıştır.

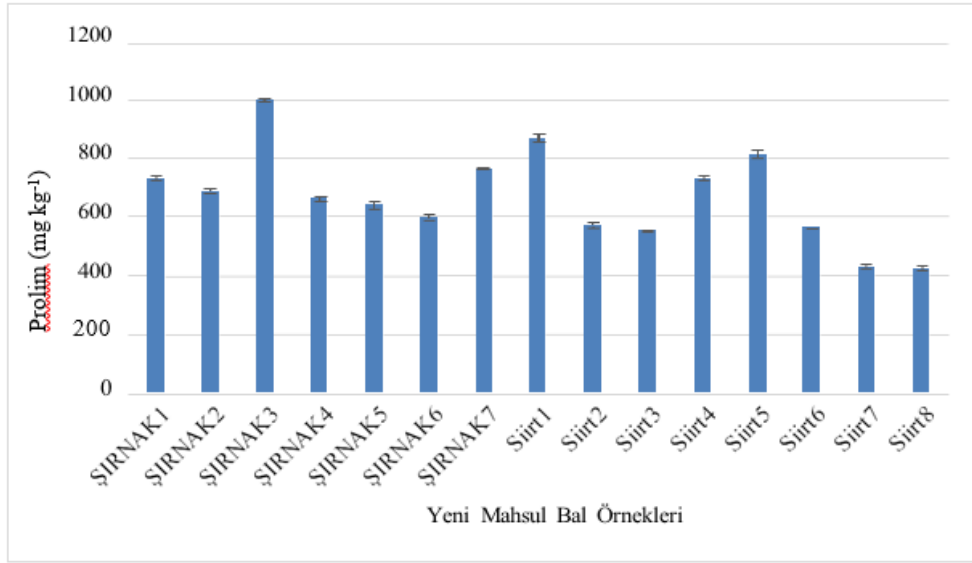


Şekil 11. Siirt ve Şirnak illerinden toplanan 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul bal örneklerinde % kül tayini sonuçları

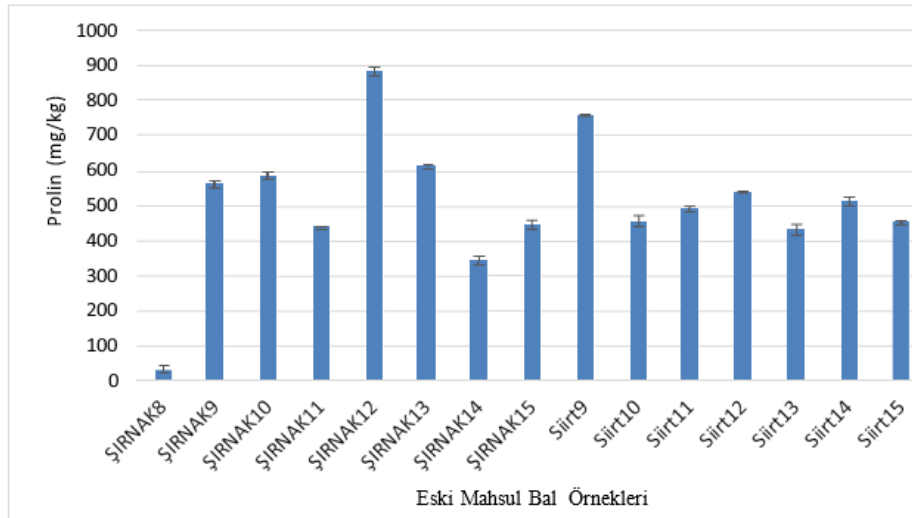


Şekil 12. Siirt ve Şirnak illerinden toplanan eski mahsul bal örneklerinde % kül tayini sonuçları

Prolin tayini sonuçları Şekil 13 ve Şekil 14’de verilmiştir. TS3036’ya göre çiçek ballarının prolin miktarının en az 180 mg kg-1 olması gerektiği belirtilmiştir (36). Şirnak 8 balının dışındaki tüm ballar belirtilen değerin üzerindedir. Balın bünyesinde bulunan aminositlerin (aa)’lerin tahmini olarak %50-85 ‘ni prolin oluşturmaktadır. Bu durum balın protein içeriğini belirleyen parametrenin en önemlisinin prolin miktarı olarak kabul edilir (43, 44). Prolin miktarı balın saflığını gösteren ve kalitesini temsil eden önemli bir parametredir. Pazar alanında bulunan sahte balların analizleri yapıldığında söz konusu ballarda prolin değeri oldukça düşük çıkmaktadır.



Şekil 13. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul bal örneklerinde prolamin tayini sonuçları



Şekil 14. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan eski mahsul bal örneklerinde prolamin tayini sonuçları

C4 (%) analizi sonuçları Tablo 3 ve Tablo 4'te verilmiştir. TS3036'ya göre çiçek ballarının bitki şekerleri (C4) oranının en çok %7 olması gerektiği belirtilmiştir (36). Balda örneklerinde 13C/12C izotop oranlarının ölçülmesi bala taşıdığı anlamında dışardan katılması olası olan şeker şurubu (C4) tespitinde en kullanılan en güvenilir metot olarak bilinir (45).

Tablo 3. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul bal örneklerinde C4 (%) tayini sonuçları

Numune Adı	Protein Δ C13	Ham Bal Δ C13	(Δ C13 Protein - Δ C13 Bal)	C4 (%)
Şırnak1	-25.606± 0.001	-25.498± 0.001	-0.108	0.679
Şırnak2	-25.614± 0.001	-26.075± 0.001	0.461	0.000
Şırnak3	-25.532± 0.001	-25.827± 0.001	0.295	0.000
Şırnak4	-25.474± 0.001	-25.823± 0.001	0.348	0.000
Şırnak5	-25.683± 0.002	-25.742± 0.001	0.059	0.000
Şırnak6	-25.647± 0.002	-25.932± 0.001	0.285	0.000
Şırnak7	-25.881± 0.002	-26.031± 0.002	0.150	0.000
Siirt1	-25.644± 0.001	-25.706± 0.001	0.062	0.000
Siirt2	-26.442± 0.002	-26.220± 0.002	-0.222	1.328
Siirt3	-25.814± 0.003	-26.212± 0.002	0.399	0.000
Siirt4	-27.031± 0.001	-27.064± 0.002	0.033	0.000
Siirt5	-27.083± 0.001	-26.560± 0.001	-0.523	3.007
Siirt6	-27.048± 0.001	-27.000± 0.001	-0.048	0.277
Siirt7	-26.003± 0.002	-26.205± 0.002	0.202	0.000
Siirt8	-25.803± 0.002	-26.141± 0.002	0.338	0.000

Tablo 4. Siirt ve Şırnak illerinden toplanan eski mahsul bal örneklerinde C4 (%) tayini sonuçları

Numune Adı	Protein Δ C13	Ham Bal Δ C13	(Δ C13 Protein- Δ C13 Bal)	C4 (%)
Şırnak8	-25.245± 0.001	-25.004± 0.001	-0.241	1.550
Şırnak9	-26.163± 0.003	-25.665± 0.002	-0.498	3.023
Şırnak10	-25.525± 0.002	-25.634± 0.001	0.109	0.000
Şırnak11	-25.245± 0.001	-25.004± 0.001	0.241	0.000
Şırnak12	-25.736± 0.000	-26.055± 0.001	0.319	0.000
Şırnak13	-25.755± 0.002	-25.732± 0.002	-0.023	0.141
Şırnak14	-25.674± 0.002	-25.860± 0.002	0.186	0.000
Şırnak15	-24.735± 0.002	-22.445± 0.003	-2.290	15.229
Siirt9	-25.803± 0.002	-25.430± 0.002	-0.372	2.312
Siirt10	-26.272± 0.003	-25.412± 0.001	-0.860	5.191
Siirt11	-25.723± 0.001	-25.671± 0.002	-0.051	0.320
Siirt12	-25.708± 0.002	-25.624± 0.002	-0.085	0.529
Siirt13	-26.517± 0.002	-26.884± 0.004	0.368	0.000
Siirt14	-26.333± 0.003	-26.316± 0.001	-0.017	0.100
Siirt15	-25.983± 0.003	-24.412± 0.002	-1.571	9.648

4. Sonuç

Çalışma kapsamında kullanılan 2016 yılında hasat edilen eski mahsul balların genel olarak 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul ballardan daha fazla nem içerdiği tespit edilmiştir. Bununla beraber Siirt ilinden hasat edilen ballarda organik asit, protein ve mineral içeriğinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 2016 ve 2017 yıllarında hasat edilen mahsul balların pH değerleri kıyaslandığında, eski balların pH değeri yeni ballara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun depolama süresi ile doğrudan ilişkili olduğu düşünülmektedir. Çalışmada kullanılan tüm ballar serbest asitlik açısından tıbbiye uygun bulunmuştur. Şeker bileşenleri analizi sonuçlarına göre kristalleşme eğiliminin az olduğunu söylenebilir. Ayrıca bazı balların ısı işleme maruz kalması ya da depolama koşullarının uygun olmaması sebepleriyle eski ballardaki HMF oranının yeni ballara göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. Diastaz sayısı hem Siirt hem de Şırnak ballarında Şırnak8 balı hariç tıbbiye uygun bulunmuştur. Söz konusu balın olgunlaşmaya erişmeden erken mahsul edildiğini veya depolama koşullarına bağlı olarak içerdiği

proteinin denatüre olduğu düşünülmektedir. Çiçek ballarının bitki şekerleri (C4) oranı en çok

%7 olması gerekirken, eski mahsul ballardan Şırnak 15 ve Siirt 15 ballarının tebliğe uygun olmadığı tespit edilmiştir. (C4) oranının, 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul balların tamamında tebliğe uygun olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bulgular ışığında 2017 yılında hasat edilen yeni mahsul balların 22.04.2020 tarihli 31107 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren 2020/7 sayılı Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’ne uygun oldukları gözlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Kalkınma Bakanlığı-Dicle Kalkınma Ajansı (DİKA) tarafından TRC3/16/DFD/0010 no’lu “Bal Analiz Laboratuvarının Altyapısının Güçlendirilmesi ve Organik Bal Üreticiler Ağının Sektörel Kapasitesinin Geliştirilmesi” projesi ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

1. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (2020/7). Başbakanlık Basımevi, Ankara, 2020.
2. Perez-Arquillué C, Conchello P, Arino A, Juan T, Herrera A. Quality evaluation of spanish rosemary (rosmarinus officinalis) honey. Food Chem 1994; 51:207-210.
3. Ötleş S. Bal ve bal teknolojisi (kimyası ve analizleri). Alaşehir Meslek Yüksekokulu Yayınları, Manisa; 1995.
4. Tolon B. Muğla ve yöresi çam ballarının biyokimyasal özellikleri üzerine bir araştırma. [Doktora Tezi]. İzmir, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
5. Isengard HD, Schulthei D. Water determination in honey-Karl Fischer Titration, an alternative to refractive index measurements? Food Chem 2003;82:151-154.
6. Şahinler N, Şahinler S, Gül A. Hatay yöresi ballarının bileşimi ve biyokimyasal analizi. MKÜ J Agric Sci, 2001;6(1-2):93-108.
7. Singh N, Bath PK. Quality evaluation of different types of Indian honey. Food Chem 1997;58(1- 2):129-133.
8. Costa. LSM, Albuquerque MLS, Trugo LC,. Quinteiro LMC, Barth OM, Ribeiro M, De Maria CAB. Determination of non-volatile compounds of different botanical origin Brazilian honeys. Food Chem 1999;65:347-352.
9. Lazaridou A, Biliaderis CG, Bacandritros N, Sabatini AG. Composition thermal and rheological behavior of selected Greek honeys. J Food Eng 2004;64: 9-21.
10. Marghitaş LA, Dezmiorean D, Popescu O, Maghear O, Moise A, Bobiş O. Correlation between ash content and electrical conductivity in honeydew honey from Romania. In: 1st World Honeydew Honey Symposium, 2008 Aug 1 -3; Tzarevo, Bulgaria.
11. Crane E. Honey: A comprehensive survey. Marrson And Gibb Ltd London; 1975.
12. Terrab A, Diez M, Heredia FJ. Characterization of Moraccon unifloral honeys by their physicochemical characteristics. Food Chem 2002;79: 373-379.
13. Piazza MG, Accorti M, Persano Oddo L. Electrical conductivity, ash, colour and specific rotatory power in Italian unifloral honeys. Apicoltura, 1991;7:51-63.

14. Krell R. Value-Added Products From Beekeeping. FAO Agricultural Services Bulletin; 1996. Chapter 2, Honey; p. 5-6.
15. Nanda V, Sarkar BC, Sharma HK, Bawa AS. Physico-chemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. J Food Compos Anal 2003;16: 613-614.
16. Tosi E, Ciappini M, Re E, Lucero H. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. Food Chem 2002; 77:71-74.
17. Serrano S, Espejo R, Villarjo M, Jodral ML. Diastase and invertase activities in Andalusian honeys. Int J Food Sci Tech 2006;42:76-79.
18. Weston RJ, Brocklebank LK, Lu Y. Identification and quantitative levels of antibacterial components of some New Zealand honeys. Food Chem 2000;70:427 -435.
19. Mateo R, Bosch-Reig F. Sugar profiles of Spanish unifloral honeys. Food Chem 1997;60(1):33 -41.
20. Abu-Tarboush HM, Al-Kahtani HA, El-Sarrange MS. Floral type identification and quality evaluation of some honey types. Food Chem, 1993;46:13-17.
21. de Rodriguez GO, de Sulbaran BS, Ferrer A, Rodriguez B. Characterization of honey produced in Venezuela. Food Chem 2004;84:499-502.
22. Hermosin I, Chicon RM, Cabezudo MD. Free amino acid composition and botanical origin of honey. Food Chem 2003;83:263-268.
23. White JW, Meloy RW, Probst JL, Huser WF. Detection of beet sugar adulteration of honey. J Assac Off Anal Chem 1986;69:652 -654.
24. White JW, Winters K. Honey protein as internal standard for stable carbon isotope ratio detection of adulteration honey. J Assac Off Anal Chem 1989;72:907-911.
25. Gonzales AP, Burin L, Buera M. Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color. Food Res Int 1999;32:185-191.
26. Merin U, Bernstein S, Rosenthal I. A parameter for quality of honey. Food Chem 1998;63(2):241- 242.
27. Padovan GJ, Rodriques LP, Leme IA, De Jong D, Marchini JS. Presence of C4 sugars in honey samples detected by the carbon isotope ratio measured by IRMS. Eurasian J Anal Chem, 2007;2(3):34-141.
28. Çınar SB. Türk çam balının analitik özellikleri [Doktora Tezi]. Ankara, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2010.
29. Kahraman SD. Süzme ballarda depolama sıcaklığının HMF değeri ve diastaz aktivitesi üzerine etkisi [Yüksek Lisans Tezi]. Ankara, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü; 2012.
30. TSE, Türk Standardları Enstitüsü. Bal-Su muhtevası tayini - Refraktometrik metot. Türkiye: Türk Standardları Enstitüsü, Kabul 20 Mart 2008, TS 13365.
31. TSE, Türk Standardları Enstitüsü. Bal-Elektrik iletkenliği tayini. Türkiye: Türk Standardları Enstitüsü, Kabul 17 Mayıs 2008, TS 13366.
32. AOAC Official Method 962.19. Association of Official Analytical Chemists(AOAC) Official Methods of Analysis. Arlington:Association of Official Analytical Chemists, Inc. 2006.
33. TSE, Türk Standardları Enstitüsü. Bal-Serbest asit muhtevasının tayini. Türkiye: Türk Standardları Enstitüsü,

Kabul 13 Mart 2008, TS 13360.

- 34.TSE, Türk Standardları Enstitüsü. Bal-Fruktoz, glukoz, sakaroz, turanoz ve maltoz muhtevası tayini - Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (hplc) metodu. Türkiye: Türk Standardları Enstitüsü, Kabul 13 Mart 2008, TS 13359.
- 35.TSE, Türk Standardları Enstitüsü. Balda hidrosimetilfurfural muhtevasının tayini - Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) metodu. Türkiye: Türk Standardları Enstitüsü, Kabul 6 Mart 2008, TS 13356.
- 36.TSE, Türk Standardları Enstitüsü. Bal. Türkiye: Türk Standardları Enstitüsü, Kabul 19 Ocak 2010, TS 3036.
- 37.TSE, Türk Standardları Enstitüsü. Balda prolin muhtevasının tayini. Türkiye: Türk Standardları Enstitüsü, Kabul 6 Mart 2008, TS 13357.
- 38.TSE, Türk Standardları Enstitüsü. Balda bitki şekerleri (C4) tayini - Sürekli akış metodu. Türkiye: Türk Standardları Enstitüsü, Kabul 27 Şubat 2007, TS 13262.
- 39.Balos, Milica Živkov, et al. Comparative study of water content in honey produced in different years. Archives of Veterinary Medicine, 2019, 12(1): 43-53.
- 40.Toy, N. Ö., & Şahinler, N. Quality Parameters of Honey, an Important Bee Product. Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology, 2022, 10(sp1): 2841-2847.
- 41.Solayman MD, Islam MDA, Paul S, Ali Y, Khalil MDI, Alam N, Gan SH. Physicochemical Properties, Minerals, Trace Elements, and Heavy Metals in Honey of Different Origins: A Comprehensive Review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2006, 15: 219- 233.
42. Esti M, Panfili G, Marconi E, Trivisno MC. “Valorization of the honeys from the Molise region through physicochemical”, organoleptic and nutritional assessment, Food Chemistry, 1997, 58(1-2): 125-128
- 43.Çınar SB. Türk Çam Balının Analitik Özellikleri. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, 2010, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 44.Bayrambaş K. Türkiye’de Üretilen Balların Bazı Fizikokimyasal Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, 2012, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- 45.White, J. W., & Winters, K. Honey protein as international standard for stable isotope ratio detection of adulteration of honey. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 1989, 72: 907– 911.