



BİLECİK BALLARININ MELİSSOPALİNOLOJİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

Şaban Keskin*¹, Nazlı Mayda², Merve Keskin¹, Aslı Özkök³

¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Gülümbe, Bilecik, Türkiye

²Hacettepe Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Uygulamalı Biyoloji Anabilim Dalı, Beytepe, Ankara, Türkiye

³Hacettepe Üniversitesi Arı ve Arı ürünleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Beytepe, Ankara, Türkiye

Geliş / *Received*: 19.07.2019; Kabul / *Accepted*: 13.01.2020; Online baskı / *Published online*: 29.02.2020

Keskin, Ş., Mayda, N., Keskin, M., Özkök, A. (2020). Bilecik ballarının melissopalınolojik ve kimyasal özellikleri açısından değerlendirilmesi. *GIDA* (2020) 45(2) 275-289 doi: 10.15237/gida.GD19107

Keskin, Ş., Mayda, N., Keskin, M., Özkök, A. (2020). Investigation of Bilecik honeys in terms of melissopalynology and chemical analyses. GIDA (2020) 45(2) 275-289 doi: 10.15237/gida.GD19107

ÖZ

Balın içeriği toplandığı bölgenin florası, iklimsel özellikleri, toplanma zamanı ve şekli gibi birçok etkene göre farklılık gösterebilmektedir. Balın kalitesinin belirlenmesinde başta bitkisel orijini olmak üzere kimyasal ve antioksidan özelliklerinin de ortaya konulması gerekmektedir. Yapılan bu çalışmada Bilecik ilinden toplanan 16 adet bal örneği melissopalınolojik açıdan incelenmiş, balların nem, toplam fenolik madde miktarı, glukoz, fruktoz oranları ve aroma bileşenleri belirlenmiştir. Elde edilen bulgular sonucu ballarda 20 familyaya ait 35 farklı bitki taksonuna rastlanmıştır. Toplam polen sayıları açısından değerlendirildiğinde 6 adet balın normal, 10 adet balın ise düşük kalitede oldukları görülmüştür. Balların nem içerikleri %15.8 ile %19.5 arasında değişmektedir. Balların fruktoz/glikoz (F/G) oranlarının ise 0.96 ile 1.19 aralığında olduğu belirlenmiştir. Ballarda toplam fenolik madde miktarı en düşük 33 mg GAE/ 100 g iken en yüksek 81 mg GAE/ 100 g olarak ölçülmüştür. GC-MS analizleri sonucu balların aldehitler, alifatik asit ve esterleri, alkoller, ketonlar, terpenler ve yağ asitleri gibi bileşik gruplarını içerdikleri gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bal, melissopalınolojik analiz, toplam fenolik madde, GC-MS, HPLC

INVESTIGATION OF BİLECİK HONEYS IN TERMS OF MELİSSOPALYNOLOGY AND CHEMICAL ANALYSES

ABSTRACT

The composition of honey varies depending on many factors such as flora, climatic characteristics, collection time and stile. In determining the quality of honey, its chemical origin and antioxidant properties should be investigated. In this study, melissopalynological, moisture, total phenolic content, glucose and fructose ratio were measured in 16 honey samples collected from Bilecik province. Accordingly, 35 different plant taxa belonging to 20 families were found. When total pollen counts were evaluated, six honeys were found to be normal quality whereas ten honeys were considered to be low quality. The moisture content of honeys varied between 15.8% and 19.5%. Fructose/glycose ratio of honeys was found to be between 0.96 and 1.19. Total phenolic content of honey sample was determined as the lowest value of 33 mg GAE/ 100 g and the highest value of 81 mg GAE/ 100 g. GC-MS analysis showed that honey samples were rich in volatile components.

Keywords: Honey, melissopalynological analysis, total phenolic content, GC-MS, HPLC

*Yazışmalardan sorumlu yazar/ *Corresponding author*

✉ sabankeskin61@hotmail.com,

☎ (+90) 228 214 1641

☎ (+90) 228 214 1379

Şaban Keskin; ORCID no: 0000-0002-0287-4268

Nazlı Mayda; ORCID no: 0000-0002-7289-5830

Merve Keskin; ORCID no: 0000-0001-9365-334X

Aslı Özkök; ORCID no: 0000-0002-7336-2892

GİRİŞ

Bal, bal arıları tarafından toplanan balözünün değişime uğratılarak petek gözlerinde depolandığı, tatlı ve insanlar tarafından doğal olarak tüketilen bir gıdadır (Mutlu vd., 2017). Bal arıları balözü olarak bitki çiçeklerinin salgıladığı nektarı toplayabildiği gibi, bazı bitkilerin üzerinde yaşayan böceklerin çıkardığı (salgı) ya da bazı özel hava koşullarında terleme yoluyla (basra) oluşan tatlı salgıları da toplayabilirler (Tutkun, 2006; Kolaylı vd., 2018). Dolayısıyla, ballar balözü kaynağına göre çiçek veya salgı balı olarak sınıflandırılır. Türkiye zengin bitki örtüsü nedeni ile bol miktarda çiçek balı üretme potansiyeline sahiptir. Karışık çiçek ballarının yanı sıra ülkemizde iki tür salgı balı üretilmektedir. Bunlar çam ağaçlarında beslenen bitki emici böceklerin (*Marchalina hellenica*) salgılarından üretilen çam balı ve meşe ağaçlarının terleme yoluyla yapraklarının salgıladığı tatlı salgılardan üretilen meşe balıdır (Kolaylı vd., 2018).

Balın bileşimi öncelikle balözünün toplandığı bitkisel kaynağına bağlı olarak farklılık gösterir. Bununla birlikte mevsimsel şartlarda balın bileşimi üzerinde önemli etkiye sahiptir (Hasan, 2013). Temelde bal, glikoz ve fruktozun yoğunlaştırılmış bir karışımıdır. Bu iki monosakkaritin yanında balın bileşiminde disakkaritler ve oligosakkaritlerden oluşan birçok karbonhidrat türü de bulunur. Bu ana bileşenlere ek olarak balın yapısında çok farklı bileşenler de eser düzeyde bulunmaktadır. Bunlar çeşitli mineraller, organik asitler, fenolik asitler, flavonoidler, vitaminler, enzimler ve diğer proteinler olarak sıralanabilir (Bertoncelj vd., 2007; Karadal ve Yıldırım, 2012).

Balın antioksidan özelliği içeriğindeki bu eser bileşenlerin türü ve miktarı ile orantılıdır. Bu bileşenlerin çeşidi ve miktarı balözünün kaynağına (flora) ve balın coğrafi orijinine bağlı olarak değişmektedir. Yapılan çalışmalar ile koyu renkli balların daha zengin polifenolik içeriğe ve dolayısı ile daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip oldukları ortaya koyulmuştur (Tutkun, 2006; Bertoncelj vd., 2007, Kolaylı vd., 2018). Balın beslenme ve sağlık üzerine olan yeri insanlık tarihi boyunca bilinmekle birlikte son yıllarda balın

antioksidan özelliği ile sağlık üzerine olan etkileri arasında bir ilişki olduğu ifade edilmektedir. Antioksidan aktivitesi yüksek balların yaşlanmayı önleme, dejeneratif kalp ve sinir sistemi hastalıkları ve bazı yaraların iyileştirilmesinde etkili olabildiği ortaya koyulmuştur (Tutkun, 2006).

Melissopalinojik analiz ise bal örneklerinin floral kaynaklarını belirlemede kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde bal örneklerinde bulunan polenler ışık mikroskobu altında incelenerek balın içerdiği polen türleri ve miktarları ortaya koyulmaktadır (Çelemlı vd., 2018).

Bilecik ili, Marmara Bölgesi'nin güneydoğusunda Marmara, Karadeniz, İç Anadolu ve Ege bölgelerinin kesişim noktaları arasında bulunmaktadır. Değişen yükselti farklılıkları ve bunların yarattığı ekosistemler ile üç bitki coğrafyasının kesişim noktasında bulunma durumu Bilecik coğrafyasını çekici hale getirmektedir. İl topraklarının %32'sini dağlar oluşturmaktadır. Dağlarında kızılçam, köknar, karaçam, sarıçam, kayın, ceviz, fındık, meşe, ladin, titrek kavak, funda, ıhlamur, defne, böğürtlen, incir, dişbudak ve alıç ile kaplı ormanlık alanlar bulunur. Bununla birlikte, üçgüller, kekikler, yoncağiller gibi farklı familyalardan geniş bir çiçekli bitki örtüsüne de sahiptir (BEBKA, 2018).

Bu çalışmanın amacı Bilecik ilinde üretilen balların melissopalinojik açıdan incelenmesi, nem, toplam fenolik madde, fruktoz, glukoz içerikleri ile uçucu bileşenlerin ve yağ asitlerinin belirlenmesidir. Böylece bölgede üretilen balların floral zenginlik ve içerik yönünden kaliteleri aydınlatılmış olacaktır.

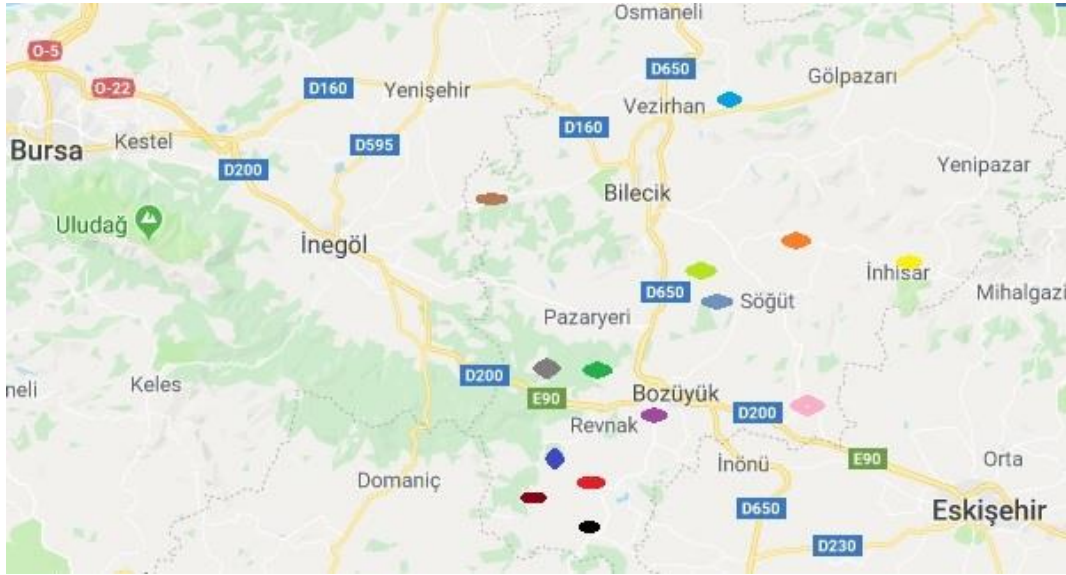
MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılan Fuksin, gliserol, metanol, asetonitril, folin reaktifi, sodyum karbonat, gallik asit, glikoz ve fruktoz Sigma Aldrich Chemie GmbH (Munich, Germany) firmasından temin edilmiştir. Bütün çözeltiler saf su ile hazırlanmıştır.

Bal örneklerinin toplanması

16 adet bal örneği 2018 yılı bal hasadından sonra Bilecik ilinde 14 farklı lokasyonda (Camiliyayla, Cihangazi, Deli Elmacık, Dodurga, Erikli, Söğüt/Hamitabat, İnhisar, Kurtköy, Koyunköy, Poyra, Saraycık, Vezirhan) faaliyet gösteren

arıcılardan doğrudan temin edilmiştir. Bal örneklerinin toplandığı bölgeleri gösteren bir harita da Şekil 1’de verilmiştir. Laboratuvara ulaştırılan ballar analiz edilinceye kadar ısı, ışık ve nem açısından uygun koşullarda depolanmıştır.



Şekil 1. Bal örneklerinin toplandığı bölgeleri gösterir harita

Figure 1. Map of the region where honey samples are collected

- (● Camiliyayla ● Dodurga ● Cihangazi ● Hamitabat ● İnhisar ● Karasu ● DeliElmacık
● Vezirhan ● Poyra ● Kurtköy ● Erikli ● Saraycık ● Koyunköy)

Melissopalinojik analizler***Balların bitkisel kökenlerinin belirlenmesi***

Bal örneklerinin bitkisel kökenlerinin belirlenmesi için Moar (1985), Wodehouse (1935) ve Sorkun (2008) yöntemleri ile polen preparatları hazırlanmıştır. Bunun için bal örneği cam baget yardımıyla karıştırılmış, 10 gr alınarak deney tüpüne aktarılmıştır. Üzerine 20 ml distile su eklendikten sonra 45°C’lik su banyosunda, yaklaşık 10-15 dakika bekletilerek balın su içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti 3500 rpm’de 45 dakika santrifüj edilmiş, süpernatant kısmı döküldükten sonra bir kurutma kağıdı üzerine ters olarak kapatılan tüplerin kuruması sağlanmıştır. Daha sonra bir diseksiyon iğnesi yardımıyla alınmış (yaklaşık 1-2 mm³) bazık fuksinli gliserol jelatin ile tüplerin dibindeki pelet bir lam üzerine aktarılmış ve ısıtma tablasında 30-40°C’de eridikten sonra 18x18 mm’lik lamel ile preparat haline getirilmiştir. Hazırlanan

preparatlar yaklaşık 12 saat boyunca ters olarak kurutulmaya bırakılmıştır. Hazırlanan polen preparatları Nikon Eclipse E 400 marka ışık mikroskobu ile incelenmiştir. Alanda minimum 200 polen sayılmış, botanik orijinlerin belirlenmesi için referans preparatlar ve literatürdeki kataloglardan yararlanılmıştır (Sorkun, 2008; Özkök vd., 2018; D’albore, 1997). Tanımlanan polenlerin yüzdeleri alınarak dominant ($\geq\%45$), sekonder ($\%16-44$), minör ($\%3-15$) ve eser ($<\%3$) olarak sınıflandırılmıştır (Sorkun, 2008).

Toplam polen sayısının (TPS-10) belirlenmesi

Toplanan bal örneklerinde toplam polen sayısı (TPS-10), Moar (1985) ve Sorkun (2008)’a göre hazırlanmıştır. Bunun için bal örnekleri cam baget yardımıyla karıştırıldıktan sonra 10 g alınarak bir deney tüpüne aktarılmış, 20 ml distile su ve şahit

olarak da içerisinde 9666 tane *Lycopodium* sp. sporu olan tablet eklenmiş ve 45°C'lik su banyosunda yaklaşık 10-15 dakika bekletilerek tablet ve balın su içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Tablet eriyip homojen bir çözelti elde edildikten sonra içerisine 10 damla bazik fuksin ilave edilmiş ve 3500 rpm'de 45 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında süpernatant kısmı dökülen tüpler bir kurutma kağıdı üzerine ters olarak kapatılmıştır. Dip kısmında kalan peletin üzerine 0.1 ml %50'lik gliserol/su (v/v) ilave edilerek homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Bu karışımdan 0.01 ml alınarak, 0.09 ml %50'lik gliserol/su (v/v) bulunan başka bir tüpe aktarılmış ve iyice karışması sağlanmıştır. Bu karışımdan da 0.01 ml alınarak lam üzerine konulmuş, üzerine 18x18 mm'lik lamel kapatılmıştır. Hazırlanan preparatlar sol üst köşeden incelenmeye başlanıp tüm preparat taranarak içerisindeki polenler ve *Lycopodium* sp. sporları sayılmıştır. Elde edilen değerler hesaplanarak toplam polen sayısı aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$TPS-10 = (\text{Sayılan polen/sayılan } Lycopodium \text{ sp. sporları}) \times 9666^*$

*Kullanılan *Lycopodium* sp. tabletinde bulunan spor sayısı

Kimyasal analizler

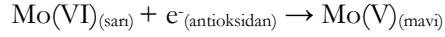
Nem analizi

Balların nem miktarı, Bogdanov (1997) ve Devillers vd. (2004)'ne göre refraktometre cihazı ile belirlenmiştir. Buna göre cam bağıet yardımıyla alınan 1 g bal örneği refraktometrenin cam bölmesine aktarılmış ve mercekli kısımdan bakılarak % nem miktarı belirlenmiştir.

Toplam fenolik madde miktarı

Folin metodu fenolik maddelerin Folin Ciocalteu reaktifi ile renkli kompleks oluşturması esasına dayanır ve doğal ürünlerde toplam fenolik madde ölçümü için en çok kullanılan yöntemdir (Singleton ve Rossi, 1965; Singleton vd., 1999). Folin-Ciocalteu reaktifi molibdfosfotungstik heteropoliasiti ($3H_2O.P_2O_5.13WO_3.5MoO_3.10H_2O$) olup bileşiğin aktif merkezinde Mo(VI) bulunur. Fenolik maddelerin folin reaktifi ile oluşturduğu mavi renkli kompleks 765 nm'de maksimum absorbansa sahiptir. Bu rengin

spektrofotometrik ölçümü ile toplam fenolik madde miktarı tespit edilir.



Toplam fenolik madde analizinde her bir bal örneğinden 5 g tartılarak 25 mL metanol ile 24 saat ekstraksiyonu takiben Whatman No:1 filtre kağıdından süzülen ekstraktlar kullanılmıştır. Analiz için 20 µL numune (standart veya bal örneği) 680 µL saf su içeren deney tüpüne ilave edilmiştir. Daha sonra bu karışıma 400 µL 0.5 N folin reaktifi eklenmiş ve vorteks ile karıştırılmıştır. Ardından karışımın üzerine 400 µL %10'luk sodyum karbonat çözeltisi ilave edilerek vorteks ile karıştırılmıştır. 30 dk karanlıkta bekletilen örneklerin absorbansları 765 nm'de okunmuştur. Standart fenolik bileşik olarak gallik asit (GA) kullanılarak kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır (Slinkard vd., 1977; Singleton ve Rossi, 1965). Gallik asitin farklı konsantrasyonlarda (1.0; 0.5; 0.25; 0.125; 0.0625 ve 0.03125 mg mL⁻¹) metanol çözeltilerine karşılık ölçülen absorbans değerleri ile gallik asit standart grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiğe göre ekstraktların toplam fenolik madde miktarı hesaplanmış ve sonuçlar mg GAE mL⁻¹ cinsinden ifade edilmiştir

Yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) ile şeker analizi

Yüksek oranlardaki şeker içeriğinden dolayı balın şeker profili, farklı türlerdeki balların ayırımında uygun kalite kriterlerinden biridir. Buna bağlı olarak, bu çalışmada baldaki şeker içeriğinin (fruktoz ve glukoz) ve oranlarının tespiti Uluslararası Bal Komisyonu'nun (Bogdanov, 2002) belirlediği yöntem dahilinde Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC, Agilent Technologies 1200 Series, Germany) ve karbonhidrat kolonu (Agilent Technologies, Carbonhydrate (5 µm, 4.6 x 250 mm), USA) kullanılarak yapılmıştır. Buna göre; 5 gram bal örneğinin cam bir beher içerisinde tartılarak 40 ml distile suda çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti içerisine 25 ml metanol eklenmiş, iyice karıştırıldıktan sonra distile su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Tüm örnekler 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilerek akış hızı 1.3 ml/dak, kolon sıcaklığı 30 °C, enjeksiyon hacmi 50 µL ve asetronitril/su oranı 80ml:20ml olan hareketli

fazdaki HPLC cihazına enjekte edilmiştir. Standart olarak fruktoz ve glikoz kullanılmıştır. Şekerlerin nicel tayini için standart çözeltilerden elde edilen kromatogramdaki ilgili şeker türüne karşılık gelen piklerin alanları standart konsantrasyonuna göre ayrı ayrı grafiğe geçirilmiştir. Numune kromatogramlarındaki pik alanları ilgili şekerler için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Elde edilen değerler standart grafikleri ile karşılaştırılarak örneklerin şeker içerikleri hesaplanmıştır.

Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile uçucu bileşen ve yağ asitlerinin belirlenmesi

GC-MS ile uçucu bileşen ve yağ asidi analizi, Barcarolo vd., (1998); Radovic vd., (2001); Soria vd., (2003); Cuevas-Glory vd., (2007) metodlarında değişiklikler yapılarak uyarlanmıştır. Buna göre; cam bir tüpe alınan 5 gr bal örneği üzerine 25 ml metanol ilave edilmiş, vorteks yardımıyla homojen olana kadar karıştırılmıştır. Bu karışım 3500 rpm'de 45 dakika santrifüj edildikten sonra süpernatant kısmı 45 µm'lik por çapına sahip filtreden geçirilerek 1µl'lik miktar GC-MS cihazına enjekte edilmiştir. Agilent marka 5973N Seçimli Kütle Dedektörlü, 6890N Network GC Sistemi (GC-MS) kullanılarak analiz yapılmıştır. DB 5MS kolon (30 m × 25 mm ve 0.25 µm film kalınlığı) kullanılmıştır. Gaz kromatografisi kısmında sıcaklık, 1 dakika 50 °C'de tutulduktan sonra 10 °C/dak artış hızı ile 150 °C'ye yükseltilmiş ve bu periyottan sonra bu sıcaklıkta 2 dakika tutulmuştur. Son olarak sıcaklık dakikada 20 °C/dak artış hızı ile 280 °C'ye yükseltilmiş, enjeksiyon sıcaklığı 280 °C ve analiz süresi 49.5 dakika olarak belirlenmiştir. Sonuçlar standart Wiley ve Nist Kütüphaneleri ile belirlenerek % olarak değerlendirilmiştir (Mayda vd., 2018).

SONUÇ VE TARTIŞMA

Melissopalınolojik analiz sonuçları

Melissopalınolojik analiz sonuçları Çizelge 1 ve Şekil 2'de belirtilmiştir. Bal içerisinde bulunan toplam polen sayısı balın kalitesini belirlemek açısından önem taşımaktadır. Ballar Feller-Demalsy vd. (1989) tarafından toplam polen sayılarına göre sınıflandırılmıştır. Buna göre toplam polen sayısı 20.000'den az olan ballar

düşük kaliteli; 20.000 ile 100.000 arası normal kalitede; 100.000 ile 500.000 arası çeşitlilik açısından zengin ballar; 500.000 ile 1.000.000 arası çok zengin ballar; 1.000.000'dan fazla olanlar ise katkılı ballar olarak sınıflandırılmıştır. Yapılan melissopalınolojik analizler sonucunda Bilecik ilinden elde edilen ballarda 20 familyaya ait 35 farklı bitki taksonu tespit edilmiştir. Genellikle karışık çiçek balı özelliğine sahip olan ballardan B2, B6, B15, B16 numaralı örnekler dominant olarak Fabaceae (Baklagiller) familyasına ait bitki polenlerini içermektedir. B9, B11 ve B13 numaralı ballarda ise çam ballarında yoğun olarak bulunan balçığı elementlerine az miktarlarda rastlanmıştır. Bu durum kovanların gezgin arıcılıkla çam balı üretimi yapılan bir bölgeye taşınmış olabileceğini düşündürmüş olup gezginci arıcılığın bölge ballarında coğrafi işareti ne kadar etkilediğini göstermektedir. Bu nedenle sabit arıcılık bölge ballarının coğrafi işaret değerlerinin korunması açısından oldukça önemlidir. Bilecik ilinden elde edilen balların botanik orijinleri genel olarak değerlendirildiğinde sekonder olarak Fabaceae (%40.80), minör olarak Asteraceae, Boraginaceae, Brassicaceae, Cistaceae, Liliaceae, Poaceae, Rosaceae, Salicaceae familyalarına ait polenleri içerdiği, geri kalan familyaların ise eser miktarlarda bulunduğu görülmüştür. Bilecik florası Asteraceae, Brassicaceae, Fabaceae, Lamiaceae, Caryophyllaceae ve Poaceae familyaları açısından zengin olmakla birlikte (Ocak vd., 2017) bal örneklerinde Fabaceae familyasına ait polenlerin baskın olarak bulunması bu familyaya ait türlerin çiçeklenme dönemleri ile ilişkili olabileceğini düşündürmüştür. Bilecik ili genelinde ana nektar akımı dönemi Mayıs-Temmuz ayları arasındadır ve koloniler bu aylarda topladığı nektarı bala dönüştürmektedir. Bilecik ilinde bulunan Fabaceae familyasına ait türlerin çoğunun Mayıs-Temmuz aralığında çiçeklendiği bildirilmektedir (Ocak vd., 2017). Toplam polen sayısı açısından değerlendirildiğinde ise ballardan 6 tanesi (B4, B5, B6, B10, B13, B14) normal kalitede, diğerleri ise düşük kalitededir.

Çizelge 1. Bilecik ilinden toplanan balların melissopalınolojik analiz sonuçları
Table 1. *Melissopalynologic analyses* Results of honey samples collected from Bilecik city

Bal Örneği Honey samples	Toplam Polen Sayısı (TPS-10) Total pollen number	Dominant Polenler (≥%45) Dominant Pollens	Sekonder Polenler (%16-%45) Seconder Pollens	Eser Polenler (%3-%15) Minor Pollens	Balın özelliği Properties of Honey
B1	3295	-	Fabaceae (%21.43) Rosaceae (%21.43)	<i>Onobrychis</i> sp. (Fabaceae) (%14.29) Asteraceae (%7.14) Boraginaceae (%7.14) <i>Hedysarum</i> sp. (Fabaceae) (%7.14) Papaveraceae (%7.14) Poaceae (%7.14) <i>Salix</i> sp. (Salicaceae) (%7.14)	Karışık çiçek balı/ Mix blossom honey
B2	5790	<i>Coronilla</i> sp. (Fabaceae) (%63.34)	<i>Hypericum</i> sp. (Hypericaceae) (%27.27)	Rosaceae (%9.09)	Dominant olarak Fabaceae Familyasına ait <i>Coronilla</i> sp. polenlerini içeriyor / contains dominantly <i>Coronilla</i> sp. pollens belonging to Fabaceae family
B3	2416	-	<i>Coronilla</i> sp. (Fabaceae) (%33.3)	Brassicaceae (%16.67) <i>Trifolium</i> sp. (Fabaceae) (%16.67) Liliaceae (%16.67) Rosaceae (%16.67)	Karışık çiçek balı/ Mix blossom honey
B4	20891	-	Fabaceae (%23.08) <i>Echium</i> sp. (Boraginaceae) (%19.23)	Cistaceae (%13.46) Liliaceae (%9.62) <i>Hypericum</i> sp. (Hypericaceae) (5.77) <i>Salix</i> sp. (Salicaceae) (%5.77)	Karışık çiçek balı/ Mix blossom honey
B5	20137	-	Fabaceae (%37.04) Cistaceae (%18.52)	Brassicaceae (%14.81) <i>Hypericum</i> sp. (Hypericaceae) (%14.81) <i>Echium</i> sp. (Boraginaceae) (%3.70) <i>Salix</i> sp. (Salicaceae) (%3.70) <i>Thymus</i> sp. (Lamiaceae) (%7.14)	Karışık çiçek balı/ Mix blossom honey
B6	28736	Fabaceae (%62.86)	-	Lamiaceae (%10) <i>Echium</i> sp. (Boraginaceae) (%8.57) <i>Centaurea</i> sp. (Asteraceae) (%5.71)	Dominant olarak Fabaceae Familyasına ait bitki polenlerini içeriyor/ contains dominantly pollens of Fabaceae family
B7	3493	-	Fabaceae (%38.46) <i>Coronilla</i> sp. (Fabaceae) (%23.08)	<i>Echium</i> sp. (Boraginaceae) (%7.69) Cistaceae (%7.69) <i>Onobrychis</i> sp. (Fabaceae) (%7.69) Liliaceae (%7.69) <i>Salix</i> sp. (Salicaceae) (%7.69)	Karışık çiçek balı/ Mix blossom honey
B8	18411	-	Brassicaceae (%26.32) Fabaceae (%26.32)	Asteraceae (%10.53) <i>Centaurea</i> sp. (Asteraceae) (%7.89) <i>Salix</i> sp. (Salicaceae) (%7.89) Cistaceae (%5.26) Papaveraceae (%5.26) Poaceae (%5.26)	Karışık çiçek balı/ Mix blossom honey
B9	19332	-	Brassicaceae (%15.22)	Fabaceae (%14.49) Poaceae (%13.77) <i>Centaurea aggregata</i> (Asteraceae) (%11.59) Cistaceae (%10.14) Asteraceae (%8.70) <i>Echium</i> sp. (Boraginaceae) (%5.07) Liliaceae (%5.07) <i>Coronilla</i> sp. (Fabaceae) (%5.80)	Karışık çiçek balı, Balçığı Elementleri (BÇE) içeriyor/ Mix blossom honey, contains trace amount of pine honey mark

Çizelge 1. devam
Table 1. continuation

Bal Örneği Honey samples	Toplam Polen Sayısı (TPS-10) Total pollen number	Dominant Polenler (≥%45) Dominant Pollens	Sekonder Polenler (%16-%45) Seconder Pollens	Eser Polenler (%3-%15) Minor Pollens	Balın özelliği Properties of Honey
B10	92632	-	Fabaceae (%32.37) Cistaceae (%30.22)	<i>Salix</i> sp. (Salicaceae) (%12.23) <i>Onobrychis</i> sp. (Fabaceae) (%7.19) Brassicaceae (%5.04) <i>Centaurea triumfetti</i> (Asteraceae) (%4.32)	Karışık çiçek balı/ Mix blossom honey
B11	8882	-	Fabaceae (%23.81) Rosaceae (%23.81)	Brassicaceae (%14.29) <i>Trifolium pratense</i> (Fabaceae) (%14.29) Ranunculaceae (%14.29) Apiaceae (%4.76) Asteraceae (%4.76)	Karışık çiçek balı, Balçığı Elementleri (BÇE) içeriyor/ Mix blossom honey, contains trace amount of pine honey mark
B12	3717	-	<i>Salix</i> sp. (Salicaceae) (%42.86) Fabaceae (%35.71)	<i>Trifolium pratense</i> (Fabaceae) (%10.71) Asteraceae (%3.57) Berberidaceae (%3.57) Papaveraceae (%3.57)	Karışık çiçek balı/ Mix blossom honey
B13	20688	-	Rosaceae (%34.92) <i>Onobrychis</i> sp. (Fabaceae) (%17.46)	Cistaceae (%14.29) <i>Salix</i> sp. (Salicaceae) (%6.35) Liliaceae (%4.76)	Karışık çiçek balı, Balçığı Elementleri (BÇE) içeriyor/ Mix blossom honey, contains trace amount of pine honey mark
B14	24098	-	Fabaceae (%20.37)	<i>Onobrychis</i> sp. (Fabaceae) (%13.89) Liliaceae (%12.96) <i>Coronilla</i> sp. (Fabaceae) (%9.26) <i>Centaurea aggregata</i> (Asteraceae) (%8.33) Rosaceae (%7.41) <i>Anthemis</i> sp. (Asteraceae) (%6.48) Asteraceae (%5.56) <i>Salix</i> sp. (Salicaceae) (%3.70)	Karışık çiçek balı/ Mix blossom honey
B15	11316	Fabaceae (%47.37)	Cisteceae (%21.05) Geraniaceae (%15.79)	<i>Echium</i> sp. (Boraginaceae) (%5.26) Rosaceae (%5.26) <i>Salix</i> sp. (Salicaceae) (%5.26)	Dominant olarak Fabaceae Familyasına ait bitki polenlerini içeriyor
B16	3866	<i>Coronilla</i> sp. (Fabaceae) (%55.17)	<i>Trifolium pratense</i> (Fabaceae) (%20.69)	<i>Centaurea aggregata</i> (Asteraceae) (%10.34) Asteraceae (%6.90) Apiaceae (%3.45) Brassicaceae (%3.45)	Dominant olarak Fabaceae Familyasına ait <i>Coronilla</i> sp. polenlerini içeriyor/ contains dominantly <i>Coronilla</i> sp. pollens belonging to Fabaceae family

Kimyasal analiz sonuçları**Nem analizi sonuçları**

Uluslararası Bal Kodeksi (Anonymous, 2001) ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (2012)'ne göre ballardaki nem oranı en fazla %20 olmalıdır. Ballardaki nem oranı bu değer üzerine çıktığında patojen mikroorganizmalar üreyecek ve sağlık açısından olumsuz sonuçlara sebep olabilecektir (Singh and Singh, 2018). Yapılan çalışmada balların nem içerikleri %15.8 (B1) ile %19.5 (B15) arasında değişmekle birlikte ortalama %17.38±0.85 olarak belirlenmiştir (Çizelge 2).

Elde edilen değerler kodeks ve tebliğ limitleri ile uyumludur.

Toplam fenolik madde miktarı

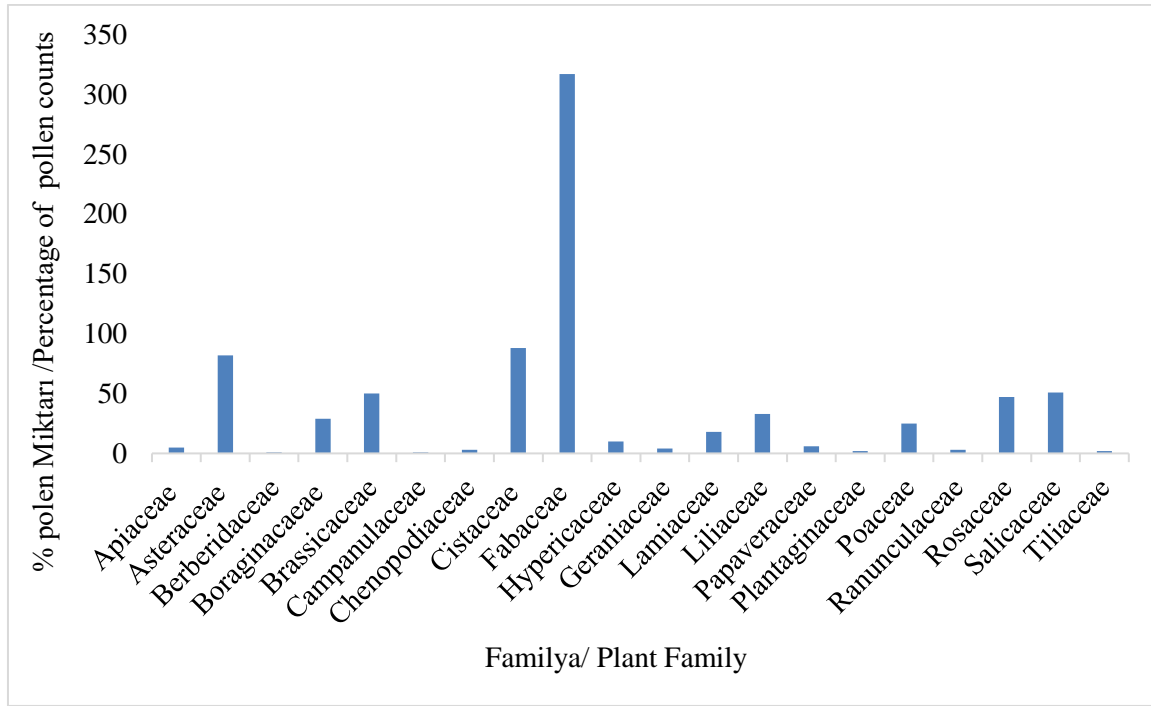
Örneklerin toplam fenolik madde miktarları gallik ait eşdeğeri (GAE) olarak hesaplanmıştır ve Şekil 3'te verilmiştir. Bal örneklerinin fenolik içerikleri en düşük Erikli bal örneğinde 33 mg GAE/100 g ve en yüksek Koyunköy bal örneğinde 81 mg GAE/100 g olarak belirlenmiştir. Toplam fenolik içeriği balın floral zenginliği ile doğrudan ilişkili olup balın antioksidan kapasitesinden de

sorumludur. Gül ve Pehlivan (2018) tarafından yapılan bir çalışmada Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanan bal örneklerinin toplam fenolik madde miktarlarının 34.37-470.70 mg/100 g GAE aralığında olduğu belirlenmiştir. Kolaylı vd. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada ise üç farklı bal türü (Kestane, Anzer ve karışık çiçek) antioksidan kapasiteleri açısından karşılaştırılmıştır. Üç bal türünün toplam fenolik madde miktarlarının sırasıyla 430.68, 240.52 ve 170.35 mg GAE/100 g olarak belirlendiği bildirilmiştir. Sagdic vd. (2013) tarafından farklı sayıda kestane, çam, karışık çiçek, kekik ve keven balları ile yapılan bir çalışmada da karışık çiçek ballarının fenolik madde miktarlarının 5.09 ile 32.76 mg GAE/100 g aralığında değiştiği belirlenmiştir. Güzel ve Bahçeci (2019) Çorum yöresinden topladıkları bal örneklerinin toplam fenolik madde miktarlarının 24.3-54.6 mg GAE/100 g aralığında değiştiğini ifade etmişlerdir.

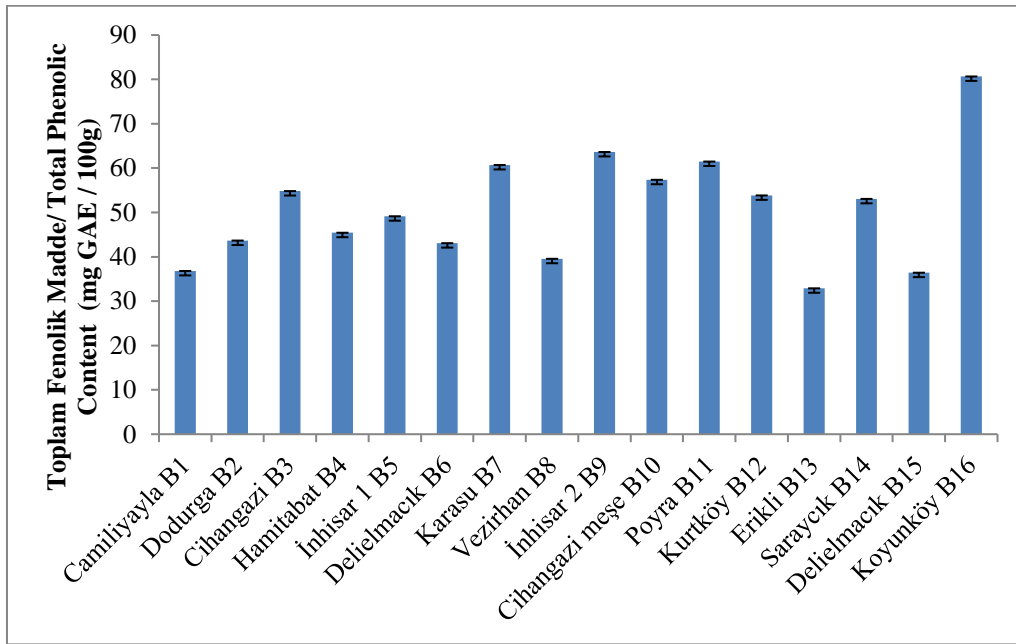
Çalışmamızda analiz edilen Bilecik iline ait ballarının toplam fenolik madde miktarlarının literatür verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Balların toplam fenolik madde içerikleri ile antioksidan kapasiteleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu da yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır (Gül ve Pehlivan, 2018).

HPLC ile şeker analizi

Ballara ait şeker analizi sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Uluslararası Bal Kodeksi (Anonymous, 2001) ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne (Anonymous, 2012) göre çiçek ballarında fruktoz/glukoz (F/G) oranı 0.9 ile 1.4 arasında olmalıdır. Çalışma sonuçlarına göre Bilecik ilinden toplanmış bal örneklerinin F/G oranları 0.96 ile 1.22 aralığında ortalama 1.08 ± 0.07 olarak belirlenmiş olup, tüm ballar tebliğe uygunluk göstermektedir.



Şekil 2. Bilecik ili ballarında saptanan familyaların yoğunluğu
Figure 2. Density of families detected in Honey samples of Bilecik province



Şekil 3. Bal örneklerinin toplam fenolik madde miktarı

Figure 3. Total phenolic contents of honey samples

Çizelge 2. Bilecik ilinden toplanan balların %nem ve HPLC ile şeker analizi sonuçları

Table 2. Moisture and sugar content of honey samples collected from Bilecik province

Bal Örneği Honey sample	% Nem Moisture (%)	Fruktoz (F) (g) Fructose (F) (g)	Glukoz (G) (g) Glucose (G) (g)	F/G F/G
B1	15.8 ± 0.95	26.59 ± 2.24	24.93 ± 2.34	1.06
B2	17.7 ± 0.84	29.33 ± 1.98	26.97 ± 1.23	1.08
B3	17.2 ± 0.99	30.68 ± 2.68	26.66 ± 1.67	1.15
B4	17.4 ± 1.12	32.47 ± 2.96	31.17 ± 2.48	1.04
B5	17.5 ± 1.18	29.8 ± 1.64	27.36 ± 1.25	1.08
B6	16.5 ± 0.83	38.03 ± 3.24	35.4 ± 2.74	1.07
B7	17.2 ± 1.32	32.4 ± 2.74	26.49 ± 1.76	1.22
B8	17 ± 1.05	27.61 ± 2.58	27.35 ± 2.34	1.01
B9	17.8 ± 1.86	29.94 ± 2.25	26.21 ± 1.88	1.14
B10	18.3 ± 2.15	30.32 ± 2.94	28.65 ± 2.04	1.05
B11	17.3 ± 1.87	29.64 ± 1.91	28.86 ± 1.28	1.02
B12	17.5 ± 0.67	27.2 ± 1.34	22.78 ± 0.93	1.19
B13	16.3 ± 1.38	23.38 ± 1.16	20.57 ± 0.89	1.13
B14	17.8 ± 1.75	27.49 ± 1.87	24.86 ± 1.12	1.10
B15	19.5 ± 2.28	28.04 ± 0.99	29.17 ± 1.14	0.96
B16	17.3 ± 1.26	29.08 ± 1.83	27.12 ± 1.46	1.07
Ortalama ± standart sapma / Mean value with standard deviations	17.39 ± 1.24	29.5 ± 2.26	27.15 ± 2.75	1.08

Çizelge 3. Bilecik ilinden toplanan balların GC-MS ile uçucu bileşen ve yağ asidi analiz sonuçları
 Table 3. Results for volatile compound and fatty acid analyses of honey samples by GC-MS

BİLEŞİK GRUPLARI Compound classes	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
<i>Aldehitler/ Aldehydes</i>																
2-Methylbutyaldehyde	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.23	-	-	0.30	0.48	0.32
Butyaldehyde; butanal	-	2.24	-	-	-	-	0.12	-	1.45	-	-	-	-	-	-	-
cis-4-Heptenal	-	-	-	-	-	-	-	-	0.33	0.28	-	-	-	-	0.12	0.18
cis-6-Nonenal	-	-	0.24	-	0.26	0.44	0.33	0.58	0.46	0.40	0.35	-	0.04	0.37	0.51	0.32
Octanal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.97	-	-	0.64	-	-
Nonanal	-	-	-	-	-	0.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Citral	-	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isobutyaldehyde	-	4.35	3.29	3.17	2.04	3.12	2.99	-	1.38	3.30	6.13	5.32	-	1.02	2.80	2.41
n-decanal	-	-	-	-	-	-	0.59	-	0.87	-	-	0.96	0.76	-	-	-
n-Valeraldehyde	-	-	-	-	-	0.25	-	0.67	-	-	-	-	0.76	-	-	-
trans.trans-2,4-Hexadienal	-	-	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Methyl-2-pentenal	-	1.19	-	-	-	-	-	1.72	-	-	-	-	-	-	-	-
Toplam/Total	-	8.33	3.76	3.17	2.30	4.14	4.03	2.79	4.49	3.98	8.68	6.28	1.56	2.33	3.91	3.23
<i>Alifatik Asitler ve Esterleri/ Aliphatic acids and their esters</i>																
2-Methyl-2-pentanoic acid	-	-	0.95	3.25	0.17	-	0.55	-	-	-	0.15	-	1.31	0.64	0.25	-
4-Methyloctanoic acid	-	-	-	-	-	-	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	0.66
Heptanoic acid	-	1.16	1.62	5.03	0.43	5.12	2.44	-	7.75	2.02	-	2.04	2.29	1.55	3.31	-
Hexanoic acid	14.31	4.36	-	2.20	0.55	1.45	6.42	4.14	1.53	3.78	3.50	0.12	1.40	3.27	4.19	0.73
trans-2-Hexenoic acid	-	-	-	0.78	-	1.98	-	-	-	0.81	-	-	-	-	-	-
3-Hexenoic acid	-	0.02	-	-	0.07	0.72	0.69	0.13	-	-	0.23	0.34	-	-	-	0.18
Decanoic acid	0.72	-	-	-	-	0.52	-	0.31	-	4.23	-	-	-	-	-	2.07
Citronellic acid	-	-	-	-	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.32
4-Methylpentanoic acid	4.12	3.15	5.57	-	3.74	0.09	1.68	1.80	-	-	1.47	-	-	-	-	1.55
Benzoic acid	-	-	0.22	0.29	2.21	2.32	0.50	0.19	3.12	0.93	0.23	0.90	0.11	2.41	1.50	1.89
Diethyl succinate	1.80	0.72	0.43	0.63	-	-	1.37	-	1.26	-	-	-	-	-	-	2.02
Propionic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.48
Pyruvic acid	7.13	16.53	22.79	26.71	28.65	30.86	3.66	47.03	24.29	9.34	14.22	35.56	7.73	42.68	22.70	8.77
Valeric acid	-	1.40	1.64	-	6.97	0.11	0.36	1.69	-	0.90	-	-	-	1.39	-	-
2-Ethylbutyl acetate	-	-	-	-	0.27	-	0.26	0.40	1.35	0.71	-	0.44	0.45	-	-	-
Ethylacetate	-	-	-	-	-	-	-	-	0.88	-	-	-	-	-	-	2.65
Heptyl butyrate	-	0.01	0.02	-	0.02	-	0.03	0.05	-	-	-	-	-	-	0.01	-
Hexyl acetate	2.24	1.22	1.22	-	1.03	-	0.08	1.31	0.84	0.07	0.77	0.19	0.83	0.19	0.12	1.62
Isoamyl propionate	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isopropyl acetate	1.85	1.50	-	-	0.18	-	-	0.39	0.82	-	-	-	0.47	-	-	-
Lauryl acetate	6.43	0.49	0.54	0.53	2.45	2.26	0.90	1.01	-	0.05	-	-	0.29	0.14	0.25	0.48
n-Butyl acetate	-	0.53	-	0.19	-	0.02	-	-	0.07	-	-	0.36	-	-	-	1.67
n-Propyl acetate	1.37	2.55	3.08	1.94	1.41	2.61	1.59	1.86	1.39	1.92	1.49	2.85	1.70	2.76	1.81	9.33
2-Methylbutylacetate	3.47	-	4.88	-	-	-	-	-	-	-	0.42	-	-	-	-	-
Isobutyl butyrate	-	2.54	0.59	-	-	-	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethyl acetate	-	-	0.04	-	-	-	-	0.80	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethyl-3-hexenoate	-	-	1.32	-	0.43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methyl-2-furoate	-	-	-	1.87	-	-	1.46	2.59	-	-	-	-	1.43	-	-	-
Nonyl acetate	-	-	-	0.12	-	-	0.55	-	0.39	5.56	0.57	2.11	-	-	-	-
Methyl caproate	-	-	-	-	-	-	-	0.26	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethyl-2methylbutyrate	-	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 3. devam
Table 3. continuation

BİLEŞİK GRUPLARI <i>Compound classes</i>	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
Anisyl butyrate	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
Isobutyl propionate	-	-	-	-	-	-	-	-	0.18	-	-	-	-	-	-	-
Isoamyl isovalerate	-	-	-	-	-	-	-	-	0.13	-	-	-	-	-	-	-
Propyl propionate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	-	-
Heptyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.04	-	-	-	-	-	-
Methyl isobutyrate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.88	1.17	-	-	-	3.54	-
Butyl propionate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-	-
Menthyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.33	-	-
Decyl acetate	-	-	-	-	-	1.14	-	0.97	-	0.55	1.08	0.89	0.07	0.57	0.76	2.40
<i>Toplam/Total</i>	43.44	36.18	44.91	43.54	48.69	49.26	23.26	65.28	44.00	32.89	25.45	45.80	18.08	53.93	38.76	40.50
<i>Alkoller/Alcohols</i>																
1-Decanol	-	-	-	-	-	-	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-octen-3-ol	-	-	-	0.47	-	0.18	-	0.31	-	-	0.34	-	-	-	-	-
1-Penten-3-ol	-	0.49	-	-	0.85	0.25	-	-	0.86	0.87	-	-	-	-	-	2.34
2-Heptanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.12
2-Octanol	-	-	-	-	-	-	22.87	-	13.68	-	-	-	-	-	-	-
3-Octanol	-	-	0.67	0.10	1.50	-	-	-	0.11	0.02	0.55	0.13	-	-	-	-
2-Pentanol	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Geraniol	-	-	-	-	-	-	0.51	-	-	-	-	-	-	-	-	0.36
alpha.alpha-Dimethylphenethyl alcohol	-	-	0.43	-	0.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isopropyl alcohol	0.41	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	-	-	-	-	-	-
isobutyl alcohol	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.03	-	-	-	-	-	-
Amyl alcohol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50
Furfuryl alcohol	0.68	1.05	2.54	1.20	2.06	2.25	1.72	1.61	2.17	1.73	2.27	2.02	1.96	2.15	0.71	2.49
Isoamyl alcohol	-	-	-	-	-	-	0.38	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.7-Dimethyl-1-octanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.33
<i>Toplam/Total</i>	1.15	1.54	3.64	1.77	4.75	2.68	25.28	1.92	16.84	2.7	3.16	2.15	1.96	2.15	0.72	6.14
<i>Hidrokarbonlar/Hydrocarbons</i>																
n-Tetradecane	-	-	-	-	-	-	1.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Undecane	-	-	-	-	-	1.60	-	-	-	-	0.33	-	-	-	-	-
n-Nonane	-	-	-	-	3.02	-	-	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentadecane	-	-	-	-	3.25	-	1.43	-	-	-	0.81	-	-	-	-	-
n-Eicosane	-	-	-	-	0.58	-	0.34	-	-	0.30	-	-	-	1.55	-	-
Styrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11
n-Tetracosane	-	3.70	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.39
n-Decane	-	-	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Toplam/Total</i>	-	3.70	0.59	-	6.94	1.60	3.17	0.59	-	-	1.14	-	-	1.55	-	0.50
<i>Ketonlar/Ketones</i>																
2-Furyl-methylketone	-	-	-	0.27	-	-	-	0.24	0.28	-	0.09	0.15	-	0.30	0.10	-
2-Octanone	-	0.82	-	0.35	-	0.93	0.39	0.66	-	-	-	-	-	0.20	0.50	0.38
2-Nonanone	-	-	0.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Pentanone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.4-Hexanedione	-	0.28	-	-	-	-	-	-	0.72	-	0.87	-	-	-	-	-
3.5-Dimethyl-1.2-cyclopentadione	-	-	0.48	0.50	-	1.03	1.15	0.65	0.47	1.44	0.39	-	0.63	-	-	0.10

Çizelge 3. devam
Table 3. continuation

BİLEŞİK GRUPLARI Compound classes	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
5-Methyl-2,3-hexanedione	-	0.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.38	-	0.07	-	-
6-Methyl-3,5-heptadien-2-one	-	-	-	-	0.32	-	-	-	-	0.50	-	-	0.80	0.53	-	-
Diacetyl	-	-	0.38	0.34	-	-	-	-	-	-	0.61	-	-	0.20	0.41	-
Homofuronol	4.08	3.40	3.07	4.02	2.22	6.19	14.03	1.14	7.92	32.64	4.40	5.75	36.03	5.74	1.28	5.56
Methyl ethyl ketone	1.79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.19	-	-	-
Toplam/Total	5.87	5.1	4.2	5.48	2.54	8.15	15.57	2.69	9.39	34.58	6.36	6.28	36.65	7.04	2.29	6.04
Terpenler/Terpenes																
Isoborneol (isomer 1)	2.52	3.78	3.72	3.03	3.69	3.12	4.19	7.43	3.96	3.69	2.30	2.56	3.47	3.33	4.01	-
Limonene	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-	-	-	0.77	0.35	-	0.26	-
Neroloxide	-	0.49	-	0.87	-	-	0.13	-	-	0.27	-	-	-	-	-	0.44
Menthone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	-
Linaloxide (trans. isomer A)	-	-	-	-	-	-	-	1.31	-	0.57	-	-	-	-	-	-
Farnesol	-	-	-	-	-	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toplam/Total	2.52	4.27	3.72	3.9	3.84	3.23	4.32	8.74	3.96	4.53	2.40	3.33	3.82	3.33	4.27	0.44
Yağ asitleri/Fatty Acids																
Isovaleric acid	-	-	-	0.09	-	-	-	-	1.13	1.06	1.40	-	0.19	-	-	-
Lauric acid	-	1.50	-	0.03	1.03	-	-	-	-	-	3.96	-	-	0.03	0.02	2.71
Myristic acid	0.27	-	-	0.68	1.97	0.61	-	0.36	-	-	2.54	3.25	7.87	0.87	1.49	4.76
Butyric acid	-	0.17	-	-	1.62	-	-	-	-	0.16	-	-	-	0.09	0.54	-
Nonanoic acid	0.80	1.02	2.23	-	0.92	-	1.26	0.05	-	-	1.30	0.94	-	-	4.77	0.54
Octanoic acid	0.94	-	-	-	-	0.46	0.66	-	0.21	-	0.05	0.26	-	0.12	0.19	-
Stearic acid	21.30	21.52	20.61	19.37	14.43	16.35	13.98	4.71	10.97	9.65	12.68	19.06	14.63	19.21	11.13	1.90
Palmitic acid	4.11	5.81	-	5.81	-	4.47	-	-	-	-	-	-	-	1.43	-	-
Toplam/Total	27.42	30.02	22.49	25.98	19.97	21.89	15.9	5.12	12.31	10.71	21.93	23.51	22.69	21.75	18.14	9.91
Diğerleri/Others																
Quinoline	0.49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Methoxy-3-methylpyrazine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.16	-
Amberoxid	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	0.01	0.01	-	-	-	-	-
5-Methylquinoxaline	-	1.96	-	-	-	-	-	-	-	1.32	-	-	-	-	-	0.66
Phenethylamine	-	-	0.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methyl octine carbonate	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21
gamma-Butyrolactone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.21
4'-Methylacetophenone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.29
Phenylacetaldehyde dimethyl acetal	-	-	-	0.49	-	-	-	-	-	-	-	0.21	-	0.31	-	-
Toplam/Total	0.49	1.96	0.37	0.49	-	0.01	-	0.05	-	1.33	0.01	0.21	-	0.31	2.16	2.37

Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile uçucu bileşen ve yağ asitleri tayini
GC-MS ile yapılan aroma bileşenleri analizi sonucunda bal örneklerinin alkoller, aldehitler, ketonlar, alifatik asit ve esterler, hidrokarbonlar, terpenler ve yağ asitleri gibi farklı bileşik gruplarını içerdikleri görülmüştür (Çizelge 3) Balın kuru

ağırlığının yaklaşık %95'lik kısmı karbonhidrat sınıfı bileşiklerden oluşmaktadır. Balın bu ana bileşenlerinin yanında proteinler (genellikle glikoz oksidaz, invertaz, diastaz vb. gibi farklı enzimler olarak), fenolik bileşikler (fenolik asitler ve flavonoidler), aroma bileşenleri ve suda çözünür vitaminler gibi bileşenler de eser miktarda

bulunmaktadır. Balın içeriğindeki eser bileşenler, özellikle fenolik bileşenler ve aroma bileşenleri bal özünün toplandığı flora ile doğrudan ilişkilidir (Cianciosi vd., 2018). Bu eser bileşenler aynı zamanda balın tat ve aromasından da sorumludur. B1, B3, B4, B5, B6, B8, B9, B12 ve B14 numaralı bal örneklerinin aroma bileşenlerinin bağlı olarak %40'tan fazlasının alifatik asitler ve esterlerinden oluştuğu görülmüştür. Bu bileşen sınıfının, diğer bal örneklerinde de aroma bileşenleri içerisinde en yüksek bağlı bulunma oranına sahip olduğu tespit edilmiştir. B7 ve B9 örnekleri diğer ballardan farklı olarak alkol sınıfı bileşenleri daha yüksek bağlı bulunma oranında (%25 ve % 16) içermektedir. Balın aroması içeriğindeki uçucu bileşenlere bağlıdır. Yağ asitleri bu uçucu bileşenlerin oldukça az bir kısmını oluşturur (da Silva vd., 2016). Bu çalışmada analiz edilen bal örneklerinin uçucu bileşenlerinin önemli oranda yağ asidi içerdiği görülmüştür. Tornuk vd. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, 20 farklı karışık çiçek balı örneğinin GC-MS tekniği ile aroma bileşenleri açısından incelendiği ve tespit edilen 88 farklı uçucu bileşiğin ballarda farklı oranlarda bulunduğu ve yine balların alifatik asitlerce zengin olduğu ortaya konulmuştur. Yapılan bir çalışmada Türkiye'de üretilen farklı bal tiplerinin aroma bileşenleri açısından incelendiği ve balların alkoller, aldehytler, alifatik/aromatik asitler ve esterleri, hidrokarbonlar, ketonlar ve terpenlerce zengin olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada elde edilen sonuçların multifloral balların kimyasal içerik bazında standardize olmasının imkansız olduğunu gösterdiği de ifade edilmiştir (Çelemlı, 2014). Balların aroma bileşenlerinin balın nektar kaynağının tespitinde bir parametre olabileceği ifade edilse de bu ancak tek nektar kaynaklı ballar için mümkündür. Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar da bu durumu desteklemektedir.

SONUÇ

Bu çalışma ile Bilecik ili ballarının bitkisel orijinleri ve bazı kimyasal özellikleri aydınlatılmak istenmiştir. Buna göre balların karışık çiçek balı niteliğinde, toplam fenolik madde miktarlarının Türkiye ballarının ortalaması içerisinde, şeker içeriklerinin ise Uluslararası Bal Kodeksi ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne uygun olduğu gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bal örneklerinin toplanmasında desteklerini esirgemeyen Bilecik ili arıcılarına teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Anonymous (2001). Codex Alimentarius standard for honey 12-1981. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/list-standards/en>

Anonymous (2012). Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (2012). Teblig no: 2012/58. Resmi Gazete, 28366.

Barcarolo, R., Centeleghe, M., Zanatta, P., Conte, L. S. (1998). GC-MS coupled with head space sampling with reverse carrier flow in sampling step applied to honey characterization. In: 5th international symposium of hyphenated technique in chromatography, Bruges, Belgium (pp. 11-21).

BEBKA (2018). Bilecik. T.C. Bursa Eskişehir Bilecik Kalkınma Ajansı, Bursa, Türkiye. https://www.bebka.org.tr/admin/datas/yayins/197/2018-12-doga-bilecik_1_1545052305.pdf

Bertoncelj, J., Doberšek, U., Jamnik, M., Golob, T. (2007). Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. *Food Chem*, 105: 822-828.

Bogdanov, S. (1997). Charakterisierung von Schweizer Sortenhonigen. *Agrarforschung*, 4: 427-430.

Bogdanov, S., Martin, P., Lullmann, C. (2002). Harmonised methods of the international honey commission. *Swiss Bee Research Centre, FAM, Liebefeld*.

Cianciosi D., Forbes-Hernández T.Y., Afrin, S., Gasparri M., Reboredo-Rodriguez P., Manna, P.P., Zhang, J., Lamas, L.B., Martínez Flórez, S., Toyos, P.A., Quiles, J.L., Giampieri, F., Maurizio Battino, M. (2018). Phenolic compounds in honey and their associated health benefits: A review. *Molecules*, 23: 2322.

Cuevas-Glory, L.F., Pino, J.A., Santiago, L.S., Sauri-Duch, E. (2007). A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. *Food Chem*, 103(3): 1032-1043.

- Çelemlı, Ö.G. (2014). Comparing botanical origin and volatile compounds of some Turkish honey samples. *Hacettepe J. Biol. & Chem*, 42(4): 459–468.
- Çelemlı, Ö.G., Özenirler, Ç., Ecem Bayram, N., Zare, G., Sorkun, K. (2018). Melissopalynological analysis for geographical marking of Kars honey. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, 24(1): 53-59.
- da Silva, P.M., Gauche, C., Gonzaga, L.V., Costa, A.C.O., Fett, R. (2016). Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chem.*, 196: 309-323.
- Devillers, J., Morlot, M., Pham-Delegue, M.H., Dore, J.C. (2004). Classification of monofloral honeys based on their quality control data. *Food Chem*, 86(2): 305-312.
- Feller-Demalsy, M.J., Parent, J., Strachan, A.A. (1989). Microscopic analysis of honeys from Manitoba Canada. *J Apic. Res.* 28(1): 41-49.
- Gül A., Pehlivan, T. (2018). Antioxidant activities of some monofloral honey types produced across Turkey. *Saudi J Biol. Sci.*, 25: 1056–1065.
- Güzel, N., Bahçeci, K.S. (2019). Çorum yöresi ballarının fenolik madde içerikleri ile renk ve antioksidan kapasiteleri arasındaki ilişki. *Gıda*, 44(6): 1148-1160.
- Hasan, S.H. (2013). Effect of storage and processing temperatures on honey quality. *JUBPAS*, 6(21): 2244-2253.
- Karadal, F., Yıldırım, Y. (2012). Balın kalite nitelikleri, beslenme ve sağlık açısından önemi. *Erişyes Üniv. Vet. Fak. Derg.*, 9(3): 197-209.
- Kolaylı, S., Aliyazıcıoğlu, R., Ulusoy, E., Karaoğlu, Ş. (2008). Antioxidant and antimicrobial activities of selected turkish honeys. *Hacettepe J. Biol. & Chem*, 36 (2): 163-172.
- Kolaylı, S., Can, Z., Çakır, H. E., Okan, O. T., Yıldız, O. (2018). An investigation on Trakya region Oak (*Quercus* spp.) honeys of Turkey: their physico-chemical, antioxidant and phenolic compounds properties. *Turk J Biochem*, 43: 362-374.
- Mayda, N., Özkök, A., Sorkun, K. (2018). Some characteristic properties of chestnut and rhododendron honeys in Turkey. *Hacettepe J. Biol. & Chem*, 46 (1): 135–145.
- Moar, N.T. (1985). Pollen analysis of New Zealand honey. *New Zeal. J Agr. Res.*, 28(1): 39-70.
- Mutlu, C., Erbaş, M., Tontul, S.A. (2017). Bal ve diğer arı ürünlerinin bazı özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Akademik Gıda*, 15(1): 75-83.
- Ocak, A., Öztürk, D., Kara, İ. (2017). *Bilecik Florası*. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Yayınları, 1. Baskı, ISBN: 978-605-65470-8-9.
- Radovic, B.S., Careri, M., Mangia, A., Musci, M., Gerboles, M., Anklam, E. (2001). Contribution of dynamic headspace GC–MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey. *Food Chem*, 72(4): 511-520.
- Sagdic, O., Silici, S., Ekici, L. (2013). Evaluation of the phenolic content, antiradical, antioxidant, and antimicrobial activity of different floral sources of honey. *Int. J. Food Prop*, 16(3): 658-666.
- Singh, I and Singh, S. (2018). Honey moisture reduction and its quality. *J Food Sci Technol.*, 55(10): 3861–3871.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic–phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic*, 16: 144-158.
- Singleton, V.L., Orthofer, R., Lamuela-Raventós, R.M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol.*, 299: 152-178.
- Slinkard, K. Singleton, V.L. (1977). Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods. *Am. J. Enol. Vitic*, 28: 49-55.
- Soria, A.C., Martínez-Castro, I., Sanz, J. (2003). Analysis of volatile composition of honey by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J Sep Sci.*, 26(9-10): 793-801.
- Sorkun, K. (2008). *Türkiye'nin nektarlı bitkileri, polenleri ve balları*. Palme Yayıncılık.
- Tornuk, F., Karaman, S., Ozturk, I., Toker, O. S., Tastemur, B., Sagdic, O., Dogan, M. and Kayacier, A. (2013). Quality characterization of

artisanal and retail Turkish blossom honeys: Determination of physicochemical, microbiological, bioactive properties and aroma profile. *Ind. Crop. Prod.*, 46: 124-131.

Tutkun, E., 2006. Arıcılık Tekniği. Önder Matbaacılık, Ankara, Türkiye.

Wodehouse, R.P. (1935). Pollen grains. McGraw-Hill Book Company, Inc; New York.