

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

TUNCELİ BALLARININ COĞRAFİ İŞARET ÇALIŞMASI

Geographical Indication Study of Tunceli Honeys

**Aslı ÖZKÖK^{1*}, Ömür GENÇAY ÇELEMLİ², Golshan ZARE³, Çiğdem ÖZENİRLER²,
Nazlı MAYDA⁴, Kadriye SORKUN²**

^{1*}Hacettepe Üniversitesi, Arı ve Arı Ürünleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (HARÜM), Beytepe, Ankara, TÜRKİYE, ORCID No.: 0000-0002-7336-2892, *Yazışma Yazarı/Corresponding author: E-posta: asozkok@gmail.com

²Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Beytepe, Ankara, TÜRKİYE, ORCID No.: 0000-0002-2215-9552, E-posta: gencay@hacettepe.edu.tr, ORCID No.: 0000-0003-0390-2416, E-posta: cigdemozenirler@gmail.com, ORCID No: 0000-0003-3224-7748, E-posta: kadriye@hacettepe.edu.tr.

³Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, Sıhhiye, Ankara, TÜRKİYE, ORCID No.: 0000-0002-5972-5191, E-posta: golshanzare@gmail.com.

⁴Trakya Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, Edirne, TÜRKİYE, ORCID No.: 0000-0002-7289-5830, E-posta: nazli.mayda@gmail.com.

Geliş Tarihi / Received: 15.03.2021

Kabul Tarihi / Accepted: 07.04.2021

DOI: 10.31467/uluaricilik.896300

ÖZ

Yapılan çalışmada, Tunceli ilinden toplanan ballarda melissopalinojik ve kimyasal analizler ile Tunceli ballarının karakterizasyonu çıkartılmış olup bölgenin coğrafi işaret çalışmasına katkı sağlanması amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşaması olan melissopalinojik analizler kapsamında, yöre ballarının bitkisel kaynağı olabilecek 31 familyaya ait 80 takson tespit edilmiştir. Analiz edilen 32 balın 7 tanesinin monofloral (bir adet; *Berberis crataegina*- T13, bir adet *Hypericum scabrum*- T14, beş adet *Paracaryum cristatum* balı-T18,21,24,27,28), diğerlerinin ise multifloral olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal analizin bir aşaması olan, balda früktoz ve glikoz değerlerinin tesbiti analizi, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazı ile gerçekleştirilmiş olup; früktoz değerlerinin 25,97-43,44 g/100g aralığında (ortalama: 32,28±3,32 g/100g), glikoz değerlerinin; 21,84-45,6 g/100g aralığında (ortalama: 33,04±5,22 g/100g) olduğu tespit edilmiştir. Früktoz/Glikoz oranının ise 0,83-1,13 aralığında olup ortalama değerin 0,97±0,07 olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal analizler kapsamında UV-Vis Spektrometre cihazı ile tespit edilen toplam fenolik madde miktarları 98,96±0,02 mgGAE/kg 330,96±0,02 mgGAE/kg (ortalama 143,46±0,21 mgGAE/kg) değerleri aralığında bulunmuştur. Tunceli ili ballarının, uçucu bileşenlerinin tayini Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) cihazı ile gerçekleştirilmiş olup yapılan analiz sonucunda ballarda; aldehydler, alifatik asit ve esterleri, alkoller, hidrokarbonlar, karboksilik asit ve esterleri, ketonlar, terpenler, yağ asidi ve esterleri bileşik gruplarına ait bileşikler tespit edilmiştir. Bu gruplardan karboksilik asit ve esterleri ile yağ asidi ve esterleri gruplarına ait bileşiklere yüksek oranlarda rastlanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bal, Coğrafi işaret, Melissopalinoji, Kimyasal analiz, Tunceli

ABSTRACT

In this study, characterization of Tunceli honeys was made by melissopalynological and chemical analyzes in honey collected from Tunceli province and contribution was aimed to the geographical indication study of the region. Within the scope of the melissopalynological analysis, which is the first

stage of the study, 80 taxa belonging to 31 families that can be the plant source of the local honeys were determined. Seven of the 32 honeys analyzed were monofloral (one; *Berberis crataegina*-T13, one *Hypericum scabrum*-T14, five *Paracaryum cristatum* honey-T18,21,24,27,28), and the others were multifloral. The analysis of determination of fructose and glucose values in honey, which is a step of chemical analysis, was carried out with High Performance Liquid Chromatography (HPLC) device. It was found that fructose values in the range of 25.97-43.44 g / 100g (average: 32.28 ± 3.32 g / 100g) and glucose values in the range of 21.84-45.6 g / 100g (average: 33.04 ± 5.22 g / 100g). Fructose / Glucose ratio was determined between 0.83-1.13 and the average value was found 0.97 ± 0.07 . Within the scope of chemical analyzes, the total phenolic substance amounts were detected by the UV-Vis Spectrometer. It has been found in the range values were 98.96 ± 0.02 mgGAE / kg - 330.96 ± 0.02 mgGAE / kg (average 143.46 ± 0.21 mgGAE / kg). The determination of the volatile components of Tunceli province honeys was carried out by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) device and as a result of the analysis; compounds belonging to the compound groups of aldehydes, aliphatic acid and esters, alcohols, hydrocarbons, carboxylic acids and esters, ketones, terpenes, fatty acids and esters have been identified. Among these groups, compounds belonging to the groups of carboxylic acids and esters, fatty acids and esters have been found in high rates.

Keywords: Honey, Geographical indication, Melissopalynology, Chemical analysis, Tunceli

EXTENDED ABSTRACT

Aim: Names or signs indicating a product identified with a locality, area, region or country of origin in terms of a distinct quality, reputation or other characteristics are defined as "geographical indication". The determination of the plant origin, which can also be defined as the origin name of honey, is traditionally based on the microscopic evaluation of honey. The basic principle here is to determine the origin of honey indirectly. The plant pollens in the honey are defined in order to determine the plants visited by the bees during the production of honey. With chemical analysis, it is possible to determine both the quality of honey and various compounds originating from sources specific to the region of production. Our aim in this study is to reveal the characteristics of honey produced in Tunceli province and contribute to Tunceli honey to obtain geographical indications. Within the scope of this purpose, 32 honey samples harvested in 2018 were collected from beekeepers registered in the association with the contribution of the Tunceli Province Beekeepers Association. Melissopalynological and chemical analyzes of the collected honey samples were made.

Materials and Methods: Within the scope of the geographical indication study of Tunceli honey, 32 samples of honey harvested in 2018 were collected from the beekeepers registered in the association with the contribution of the Tunceli Province Beekeepers Association. In addition, during the field studies, apiaries in different regions were visited

considering the blooming season in the region, and plants that could be a source of nectar and pollen for bees were collected from plants that naturally spread in the province. Collected samples were evaluated taxonomically. Melissopalynological and chemical analyzes (moisture, sugar, total phenolic and GC-MS) of the collected honey samples were made.

Results: As a result of the melissopalynological analysis, which is the first stage of the study, 80 taxa belonging to 31 families that can be the plant source of the local honeys were determined. Seven of the 32 honey samples analyzed were monofloral (one; *Berberis crataegina*-T13, one *Hypericum scabrum*-T14, five *Paracarium cristatum* honey-T18,21,24,27,28), and the others were multifloral. As a result of melissopalynological analyzes, pollens of *Berberis crataegina*, *Hypericum scabrum* and *Paracaryum cristatum* taxa were found in dominant proportions in some honeys, while *Anthemis tricornis*, *Astragalus* sp., *Berberis crataegina*, *Coronilla varia*, *Epilobium hirsutum*, *Helianthemum ledifum*, *Lotus Plantago lanceolata*, *Potentilla argentea*, *Tanacetum parthenium*, *Teucrium* sp., *Trifolium repens*, *Onobrychis oxyodonta*, *Verbascum* sp. the secondary rates of pollen belonging to taxa were found. Total pollen count (TPS10) values in 10 grams of honey calculated within the scope of melissopalynological analysis were determined in the range of 3662-845775. Moisture values that provide information about the harvesting and storage conditions of honey. It has been determined as minimum 12.8%, maximum 16.8% and average $15.51 \pm 0.84\%$, and it has been observed that

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

moisture of honey samples are distributed within normal values within the framework of standards. The analysis of determination of fructose and glucose values in honey, which is a step of chemical analysis, was carried out with High Performance Liquid Chromatography (HPLC) device. It was found that fructose values in the range of 25.97-43.44 g / 100g (average: 32.28 ± 3.32 g / 100g) and glucose values in the range of 21.84-45.6 g / 100g (average: 33.04 ± 5.22 g / 100g). Fructose / Glucose ratio was determined between 0.83-1.13 and the average value was found 0.97 ± 0.07. Within the scope of chemical analyzes, the total phenolic substance amounts were detected by the UV-Vis Spectrometer. It has been found in the range values were 98.96 ± 0.02 mgGAE / kg - 330.96 ± 0.02 mgGAE / kg (average 143.46 ± 0.21 mgGAE / kg). The determination of the volatile components of Tunceli province honey samples were carried out by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) device. As a result of the analysis; compounds belonging to the compound groups of aldehydes, aliphatic acid and esters, alcohols, hydrocarbons, carboxylic acids and esters, ketones, terpenes, fatty acids and esters have been identified. Among these groups, compounds belonging to the groups of carboxylic acids and esters, fatty acids and esters have been found in high rates.

Conclusion: This study has contributed to the scientific evaluation of honey produced in Tunceli province from a scientific point of view, and contribute to the planned geographical indication study regarding both the regional beekeeping and the country's economy and local honey.

GİRİŞ

Bal, bal arıların çeşitli çiçeklerden topladığı nektarın, fiziksel ve kimyasal değişime uğratılmasından sonra petek gözlerine depoladıkları tatlı, koyu kıvamlı bir besin maddesidir (Kaftanoğlu 2010). Balın fiziksel ve kimyasal özellikleri, bitkisel kökenindeki farklılıklardan, iklim koşulları ve çevresel faktörler ile arıcılık yöntemlerinden etkilenebilmektedir (Sorkun 2008). Balın bileşenlerini su, protein, karbonhidratlar, mineral maddeler, aminoasitler, çeşitli vitaminler, organik asitler ve enzimler oluşturmaktadır (White ve Winters 1989).

Bitki kaynağına, üretim ve pazarlama metotlarına göre değişik şekil ve görünüşte olan balların kaliteleri arasında da farklar mevcuttur. Bal kalitesinin

belirlenmesi yalnızca tek bir parametre ile değil, birçok parametrenin incelenmesi ile gerçekleşmektedir (Balcı 1978).

Balda yapılan mikroskopik analiz ile o balı oluşturan bitkilerin coğrafik ve botanik kökeni, polen yoğunluğu ve yabancı maddelerin bulunup bulunmadığı saptanmaktadır. Balın kalitesinin belirlenmesinde önemli bir parametre olan polen analizi, balın, fermantasyonu (Russmann 1998), tağşişi (Kerkvliet v.d. 1995), nişasta tanesi içerip içermediği (Sorkun 2002) ve mineral tozlar gibi kontaminasyonla bala bulaşan ve balda bulunmaması gereken mikroskopik partiküller hakkında önemli bilgiler vermektedir (Louveaux v.d. 1978). Mikroskopik analiz sonucu belirlenen, bal içerisindeki polenlerin yoğunluğu %16-44 arasında ise sekonder, %3-15 arasında ise minör ve %3'ten küçük ise eser olarak bildirilmektedir. Hangi bitki poleni yüzdesi 45'den çok ise bal o bitkinin ismi ile anılmaktadır (Sorkun 2008).

Belirgin bir niteliği, ünü veya diğer özellikleri itibarıyla kökenin bulunduğu bir yöre, alan, bölge veya ülke ile özdeşleşmiş bir ürünü gösteren ad veya işaretler "coğrafi işaret" olarak nitelendirilmektedir (Türk Patent ve Marka Kurumu, 2021). Son yıllarda gıda ürünlerinin kalitesini ortaya çıkarmak ve bölgelere özgü ürünleri koruma altına almak amacıyla "coğrafi işaret" çalışmalarına önem verilmiştir. Özellikle, içeriği bölgeden bölgeye değişen bir gıda olan balın "coğrafi işaret"inin alınması balın kalitesinin ortaya çıkması ve sahtecilikten korunması açısından oldukça faydalıdır. Balın "coğrafi işaret"inin alınmasında bitkisel ve kimyasal özelliklerinin tespiti gereklidir. Balların bitkisel orijinlerinin tayininde mikroskopik olarak içerisinde bulunan polenlerinin incelenmesine dayanan melissopalnolojik analiz önem arz etmektedir. Buradaki temel prensip balın kökenini dolaylı yoldan tespit etmektir. Balların üretimi sırasında arıların ziyaret ettiği bitkileri belirlemek için bal içindeki bitki polenlerinin tanımlanması yapılmaktadır (Sorkun 2008). Kimyasal analizler ile de hem balın kalitesi hem de üretim yapılan bölgeye özgü kaynaklardan köken alan çeşitli bileşiklerin tespiti yapılabilmektedir. Günümüzde bal ile ilgili en önemli problemlerden biri bu alanda yapılan hilelerdir. Yapılan yanlış uygulamaların başında arının şeker şurubu ile beslenmesi veya bala invert şeker şurubu, yüksek früktozlu mısır şurubu, glikoz şurubu, sakkaroz şurubu gibi çeşitli şeker şuruplarının ilave edilmesi gelmektedir. Şekerli ballar arıların şeker şurubuyla beslenmeleri neticesinde elde edilen ballar olup arı çiçeğin nektarı yerine hemen kovanın önüne

konmuş olan şeker şurubundan katkılı bal imal etmektedir. Bu şekilde üretilen ballar doğada var olan çiçeklerin özünü ve çiçekten gelen doğal kimyasal özellikleri taşımamaktadır (Sunay 2010). Bu nedenle, tüketilen balın doğal olup olmadığının bilinmesi adına balın saflığının tespiti oldukça önem taşımaktadır ve bu amaçla balda “coğrafi işaret” alınması talebi günden güne artmaktadır.

Tunceli ili Türkiye'nin doğusunda, İran-Turan fitocoğrafik bölgesinde, Anadolu diyagonalinin üzerinde ve Davis'in (Davis 1965) kare sistemine göre B7 karesinde yer almaktadır (Yüce Babacan v.d. 2017). Coğrafik özellikleri, iklim farklılıkları ve zengin su kaynaklarından dolayı çok zengin biyolojik çeşitlilik göstermektedir. Bölgede çok sayıda dağ (Sultanbaba, Munzur, Hel-Yel-Zel, Buyerbaba, ve Düzgünbaba), ırmak (Munzur, Pülümür, Mercan, Tahar, ve Perisuyuve) ve vadi (Munzur, Pülümür, Rabat, Tahar, ve Mercan) bulunmaktadır. Bölgenin en yüksek dağı, Munzur Dağları'nın doğusunda bulunan ve 3463 metre yükseklikteki Akbaba Tepesi'dir. Güneyden kuzeye ve batıdan doğuya yükselen il topraklarının %70'ini dağlar, %25'ini platolar, %5'ini ovalar ve düzlükler oluşturmaktadır (Tunceli ili coğrafyası 2016).

Doğu Anadolu Orman Kuşağı içinde kalan bölgeler genelde meşe ormanlarından oluşur. Güney yamaçların daha alçak kesimlerde yer yer meşe ve ardıç topluluklarına rastlanmaktadır. Vadilerde ve akarsu kenarlarında meşe ormanlarının yanı sıra ardıç, gürgen, dişbudak, akağaç, karağaç, kızılağaç, huş, ceviz, söğüt, kavak ve çınar ağaçlarından oluşan zengin bir bitki örtüsü bulunmaktadır. Platolarda ise bitki örtüsü genellikle tek veya çok yıllık, çayır bitkilerinden oluşmaktadır (Tunceli ili coğrafyası 2016).

Tunceli ilinin zengin florasının en önemli bölgesi Munzur vadisidir (Yıldırım 1995). Munzur Vadisi, Tunceli-Ovacık arasında, 42.000 hektarlık bir alan 1971 yılında Milli Park olarak ilan edilmiştir. Bitki örtüsü bakımından çok zengin olan Munzur Vadisi Milli Parkı florasında, 1000'den fazla bitki türü kayıtlı olup bunlardan 45 tür Munzur Dağlarına, 228 tür Türkiye'ye endemik türlerden oluşmaktadır (Davis 1965, 1967, 1970, 1972, 1975, 1978, 1982, 1984, 1985, Davis v.d.1988, Güner v.d. 2012, Yıldırım 1995, Yüce Babacan ve Eker 2017).

Yüce Babacan v.d. (2017) göre Tunceli ilinde 55 familyaya ait, 203 cins ve 336 takson tespit edilmiştir. Tunceli'nin sahip olduğu zengin bitki çeşitliği, arıcılık ve bal üretimine değer sağlayacak çok değerli bir

kaynak niteliğindedir. Zengin bitki örtüsü sayesinde Tunceli ilindeki kovan başına bal veriminin Türkiye ortalamasının üzerinde olduğu bildirilmiştir (Işık 2012).

Arıcılık, bitki örtüsünün elverişli olması ve ekonomik giderinin çok fazla olmaması nedeniyle kırsal kalkınmada en önemli gelir kaynaklarından birisidir. Yapılan bu çalışma ile ülke arıcılığı için önemli bir yer teşkil eden Tunceli ilinde üretilen balların karakterizasyonu gerçekleştirilmiş olup, hem bölge arıcılığına, hem de buna bağlı olarak ülke ekonomisine ve yöre balı ile ilgili olarak yapılması planlanan coğrafik işaret çalışmasına katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

GEREÇ VE YÖNTEM

Bal örneklerinin toplanması ve arazi çalışması

Çalışmada kullanılan 32 adet süzme bal örneği, Tunceli Arı Yetiştiricileri Birliği'nin yardımlarıyla Çemişgezek, Hozat, Merkez, Nazimiye, Ovacık, Pertek ve Pülümür ilçelerinde bulunan sabit arıcılardan toplanmıştır (Şekil 1).

Bölgedeki çiçeklenme sezonu göz önünde bulundurularak yapılan arazi çalışmalarıyla, farklı yörelerdeki arılıklar ziyaret edilmiş, il içerisinde doğal olarak yayılış gösteren bitkilerden arılar için nektar ve/ya polen kaynağı olabilecek olanlar toplanmıştır. Toplanan örnekler taksonomik olarak değerlendirilmiş ve melissopalinojenik analizlerde faydalanmak üzere, toplanılan bitkilerden referans polen preparatları hazırlanmıştır.

Referans Bitki Preparatlarının Hazırlanması

Balda yapılan polen analizlerinde bahsi geçen bitkiler ile bal içerisinde tespit edilen polenlerin kıyaslanabilmesi adına toplanan bitkilerden referans polen preparatları Wodehouse (1935) metoduna göre yapılmıştır. Lam üzerine çiçeğin anterlerinden bir miktar polen konularak birkaç damla alkol ile fikze edilmiştir. Steril diseksiyon iğnesi ucuna alınan bir miktar (1-2 mm³) bazik fuksinli gliserin-jelatin lam üzerindeki polen üzerine konulmuş ve lam, ısıtma tablasında 30-40°C'de ısıtılarak bazik fuksinli gliserin-jelatinin erimesi sağlanmıştır. Üzerine 18x18 mm²'lik lamel kapatılarak preparat ters çevrilmiştir. Preparatlar yaklaşık 12 saat sonra incelenmeye hazır hale gelmiştir.

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Melissopalinojik Analizler

Balların bitkisel kökeninin tespiti için ve baldaki toplam polen sayısı (TPS) için preparatlar hazırlanmıştır (Moar 1985, Sorkun 2008). Balların bitkisel orijini için stok baldan 10 gr alınarak üzerine 20 ml distile su ilave edilmiştir. 45°C'lik su banyosunda bekletilerek balın su içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti 3500 rpm'de 45 dk santrifüj edilmiş ve santrifüj edilen tüplerin süpernatant kısmı dökülmüştür. Dipte kalan kısımdan bazik fuksinli gliserin-jelatin ile preparat hazırlanmıştır. Baldaki toplam polen sayısı için ise stok baldan 10 g alınarak üzerine 20 ml distile su ilave edilmiştir. İçerisine şahit olarak bir tanesinde 9666 adet *Lycopodium* sp. sporu bulunan tablet atılmış ve 45°C'lik su banyosunda bekletilmiştir. Tablet iyice eridikten sonra polenlerin ve sporların

boyanmasını sağlayan birkaç damla bazik fuksin ilave edilerek 3500 rpm'de 45 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj edilen tüplerin süpernatant kısmı dökülmüştür. Dip kısmı kalan tüpün içerisine 0,1 ml kadar %50'lik gliserin ilave edilerek dipteki çökeltinin gliserin ile homojen bir biçimde karışması sağlanmıştır. Bu karışımdan pipetle 0,01 ml alınarak, 0,09 ml %50'lik gliserin konulmuş başka bir tüpe aktarılmıştır. Bu tüpteki çözeltiden 0,01 ml alınarak, lam üzerine konulmuş ve üzerine lamel kapatılarak, mikroskopta incelenmeye hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan preparatlar, Nikon Eclipse E400 marka mikroskopta incelenmiş olup 18x18 mm'lik alan tamamen taranmıştır. Bu alanda bulunan tüm polenler ve *Lycopodium* sp. sporları nicelik olarak tespit edilmiştir. Sayılan spor ve polenlerden Toplam Polen Sayısı (TPS) bulunmuştur.



Şekil 1. Tunceli il haritası (<http://www.resimle.net/resim4363.html>)

Figure 1. Tunceli city map (<http://www.resimle.net/resim4363.html>)

Nem Analizi

Balların nem miktarı, Bogdanov (1997) ve Devillers v.d. (2004)'nin uyguladığı metoda göre refraktometre cihazı ile ölçülmüştür. Yaklaşık 1 gr bal, refraktometrenin cam bölmesine konulmuş ve nemin miktarı mercekli kısımdan bakılarak % olarak ifade edilmiştir.

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) Cihazı ile Şeker Analizi

Yüksek oranlardaki şeker içeriğinden dolayı balın şeker profili, farklı türdeki balların ayırımında uygun kalite kriterlerinden biridir. Buna bağlı olarak baldaki şeker içeriğinin ve oranlarının tespiti Uluslararası Bal Komisyonu'nun (Bogdanov, 2002) belirlediği yöntem dahilinde Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) kullanılarak yapılmıştır. Buna göre 5 gram bal örneği, 40 ml damıtık suda çözülmüştür. Çözelti içine 25 ml metanol konularak çözelti damıtık su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Tüm örnekler 0,45 µm'lik filtrelerden süzülerek akış hızı 1,3 ml/min, kolon sıcaklığı 30°C, enjeksiyon hacmi 50 µl ve asetronitril/su oranı 80 ml/20 ml olan hareketli fazdaki HPLC (Agilent 1200 Series- RID Dedektör ve parçacık büyüklüğü 5µm olan karbonhidrat çelik kolon) cihazına enjekte edilerek sonuçlar bulunmuştur.

UV-Vis Spektrofotometre Cihazı ile Toplam Fenolik Madde Miktarının Tayin Edilmesi

Aromatik karbonik asitler olarak da bilinen fenolik asitler balda temel antioksidant etki gösteren fitokimyasallardır. Ballarda Total Fenolik Asit miktarını bulabilmek için izlenen yöntem Hoerudin 2004 ve Özkök v.d. 2010 metodlarına göre yapılmıştır. Buna göre, 25 mg Gallik asit 100 ml %70'lik metanolde çözülerek stok hazırlanmıştır. Bu stoktan 0, 25, 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyonlar hazırlanmış ve 10 ml'lik hazırlanan konsantrasyonlar %70'lik metanolle seyreltilerek standartlar hazırlanmıştır. Her bal örneğinden 5 g alınarak 50 ml %70'lik metanolde çözülmüştür. Hem bal örneklerinden hem de hazırlanan standartlardan 1'er ml alınarak test tüpüne konulmuştur. Üzerine 5 ml %10'luk Folin Ciocalteu ayırıcı konularak, vorteks ile karıştırılmıştır. Üç dakika sonra, 8 dakika içinde 4 ml

75 g/l Na₂CO₃ çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım 1 dakika karıştırılmış ve 45°C'deki su banyosu içerisinde 15 dakika bekletilerek inkübe edilmiştir. Örnekler, standartlar ve referanslar 765 nm'de UV Spektrofotometrede okunmuş ve standartların grafikleri çizilmiştir. Buradaki değerden GAE (Gallik asit) değeri bulunmuştur.

Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Cihazı ile Kimyasal Bileşen Tayini

Bal örneklerinin GC-MS ile kimyasal madde analizi, Barcarola v.d. (1998); Radovic v.d. (2001); Soria v.d. (2003); Cuevas-Glory v.d. (2007)'nin uyguladığı metotlarda değişiklik yapılarak uygulanmıştır. Buna göre; cam bir tüpe 5 g bal örneği tartılmış ve üzerine 25 ml metanol ilave edilmiştir. Bu karışım bir süre bekletildikten sonra 3500 rpm de 45 dakika santrifüj edilmiştir. Daha sonra üstteki süpernatant kısmından 1 µl çekilerek GC-MS'e enjeksiyon gerçekleştirilmiştir. Agilent marka 5973N Seçimli Kütle Dedektörlü, 6890N Network GC Sistemi (GCMS) kullanılarak analiz yapılmış olup DB 5MS Kolon (30 m x 25 mm ve 0,25 µm film kalınlığı) kullanılmıştır. Gaz kromatografisi kısmında sıcaklık 1 dakika 50°C'de tutulup sonra 10°C/dak. artış hızı ile 150°C'ye yükseltilmiş ve bu periyottan sonra 150°C'de 2 dakika tutulmuştur. En son olarak sıcaklık dakikada 20°C/dak. artış hızı ile 280°C'ye yükseltilmiştir. Enjeksiyon sıcaklığı 280°C ve süre 49,5 dakika olarak belirlenmiştir.

BULGULAR

Melissopalinojik Analiz Sonuçları

Her ilçeden gelen 32 bal örneğinin, 10 gr'daki toplam polen sayıları (TPS₁₀) ve polen içeriklerinin ortalama değerleri ayrı ayrı hesaplanmış ve sonuçlar ilçeler bazında Tablo 1, 2 ve 3'te verilmiştir.

Tunceli ballarında TPS₁₀ oranı minimum 3662 (859-T8), maksimum 845775 (858-T7) ve ortalama 87126.91 olarak tespit edilmiştir (Tablo 1). Çalışmada ayrıca balların botanik orijinleri ve polen spektrumları belirlenmiş olup Tablo 2 ve 3'te gösterilmiştir. Bu analizler kapsamında, yöre ballarının bitkisel kaynağı olabilecek 31 familyaya ait 80 takson tespit edilmiştir.

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Tablo 1. Tunceli bal örneklerinin TPS₁₀ değerleri
Table 1. TPN₁₀ values of Tunceli honey samples

İLÇE	BAL NO	TPS ₁₀	TPS ₁₀ Bal Kalitesi*
KIRKMEŞE KÖYÜ/PÜLÜMÜR	852 (T1)	15661	Düşük
ÇEMİŞGEZEK	853 (T2)	77328	Normal
KARACA/HOZAT	854 (T3)	28300	Normal
HOZAT-MERKEZ	855 (T4)	107852	Zengin
MERKEZ	856 (T5)	7609	Düşük
EĞRİYAMAÇ KÖYÜ/MERKEZ	857 (T6)	5087	Düşük
MERKEZ	858 (T7)	845775	Çok zengin
BURMAGEÇİT KÖYÜ/MERKEZ	859 (T8)	3662	Düşük
MERKEZ	860 (T9)	84763	Normal
MERKEZ	861 (T10)	93080	Normal
MERKEZ	862 (T11)	200150	Zengin
ÇILGA KÖYÜ/MERKEZ	863 (T12)	95160	Normal
YAYIKOL KÖYÜ/NAZİMİYE	864 (T13)	112857	Zengin
NAZİMİYE	865 (T14)	139980	Zengin
NAZİMİYE	866 (T15)	33754	Normal
OVACIK	867 (T16)	97433	Normal
OVACIK	868 (T17)	41218	Normal
OVACIK	869 (T18)	17349	Düşük
OVACIK	870 (T19)	49046	Normal
OVACIK	871 (T20)	8234	Düşük
OVACIK	872 (T21)	37996	Normal
OVACIK	873 (T22)	230327	Zengin
OVACIK	874 (T23)	22540	Normal
OVACIK	875 (T24)	254830	Zengin
OVACIK	876 (T25)	5091	Düşük
OVACIK	877 (T26)	12261	Düşük
OVACIK	878 (T27)	101052	Zengin
PERTEK	879 (T28)	18588	Düşük
PÜLÜMÜR	880 (T29)	7249	Düşük
PÜLÜMÜR	881 (T30)	7444	Düşük
PÜLÜMÜR	882 (T31)	18754	Düşük
PÜLÜMÜR	883 (T32)	7631	Düşük
Ortalama Sonuç	-	87126.91	-

* < 20000: Düşük kalitede ballar, 20 bin-100 bin: Normal ballar, 100 bin-500 bin: Zengin ballar, 500 bin- 1 milyon: Çok zengin ballar, > 1 milyon: Katkılı ballar (Louveaux v.d. 1978, Feller-Demalsy v.d. 1989)

Tablo 2. 1-16 nolu Tunceli bal örneklerinin botanik orijinleri ve polen spektrumları

Table 2. Botanical origin and pollen spectra of Tunceli honey samples between 1 and 16.

TaksonNo	Bitki familyası	Bitki taksonu	Bal No																
			T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16	
1	Acanthaceae	<i>Acanthus dioscoridis</i> L.																	E
2				E															E
3									M										E
4	Apiaceae	<i>Eryngium</i> L. sp.																	
5		<i>Turgenia Hoffm.</i> sp.																	
6		<i>Anthemis tricomis</i> Eig.	S	E	M	E													S
7		<i>Aster</i> L. sp.						M											
8		<i>Carduus</i> L. sp.																	E
9		<i>Cichorium intybus</i> L.		E		E													
10		<i>Cirsium pubigerum</i> (DESF.) DC.	E			E													
11	Asteraceae	<i>Centaurea aggregata</i> Fisch. et Mey. ex DC.								E									M
12		<i>Centaurea urvillei</i> DC.										E							
13		<i>Centaurea</i> L. sp.							E										E
14		<i>Helianthus annuus</i> L.																	
15		<i>Inula montbretiana</i> DC.		E															M
16	Berberidaceae	<i>Senecio vernalis</i> Waldst. et Kit.																	
17		<i>Berberis crataegina</i> DC.																	
18	Boraginaceae	<i>Anchusa azurea</i> Miller		E															
19		<i>Echium italicum</i> L.				E													M
		<i>Myosotis</i> L. sp.								E			E	E					

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

TaksonNo	Bitki familyası	Bitki taksonu	Bal No															
			T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16
20		<i>Paracaryum cristatum</i> (Schreber) Boiss.							E			E			E		E	
21	Brassicaceae										E			E			E	
22	Campanulaceae	<i>Campanula glomerata</i> L.		M								E						
23		<i>Campanula latifolia</i> L.		M							E			E		E		
24	Caryophyllaceae							E					E		E			
25	Chenopodiaceae												E		E			
26	Cistaceae				M													
27	Dipsacaceae	<i>Cephalaria procera</i> Fisch. et Lall.								E								E
28		<i>Scabiosa calocephala</i> Boiss.												E		E	M	
29																		
30		<i>Astragalus</i> L. sp.	M	M	S	M		S	S	M	S			M	M	M	M	M
31		<i>Coronilla orientalis</i> Miller	M															
32		<i>Coronilla varia</i> L.		M	M	E	M	M	E	S	M	M	M		E		M	M
33		<i>Ebenus laguroides</i> Boiss.				E	M							E				
34	Fabaceae	<i>Hedysarum varium</i> Willd.				E					E	M	E	E	M	E	M	
35		<i>Onobrychis oxyodonta</i> Boiss.	E	E		M	M						E	E	E		E	
36		<i>Lotus corniculatus</i> L.	M			E						E	E	M	E		E	
37		<i>Medicago sativa</i> L.	M	E					M			E	E	M	E		E	
38		<i>Mellilotus alba</i> Desr.			M							E	E					
39		<i>Trifolium pratense</i> L.	M		E	M		S	E	M		E		E	M		M	
40		<i>Trifolium repens</i> L.								M					E	M	E	E
41	Geraniaceae					E												E
42	Hypericaceae	<i>Hypericum scabrum</i> L.	E	S	E	M			M		M		M	S	M	D	M	S
43		<i>Phlomis pungens</i> Willd.								E								
44		<i>Prunella vulgaris</i> L.		M												E		
45		<i>Salvia</i> L. sp.				E									E		E	
46	Lamiaceae	<i>Teucrium chamaedrys</i> L.	E			E				M		E	E	E				
47		<i>Teucrium polium</i> L.				E			M			E						
48		<i>Teucrium</i> L. sp.						S										
49		<i>Thymus kotschyanus</i> Boiss. et Hohen.	E	M					M	E		E	E	E	M	E	E	
50	Liliaceae	<i>Allium</i> L. sp.										E		E	E	E	E	
51	Onagraceae	<i>Epilobium hirsutum</i> L.										E	S	M	E	M	E	E
52	Plantaginaceae	<i>Plantago lanceolata</i> L.	M	S		S	S			M		E	S	S	E	M		E
53	Poaceae					E				E		E	E	E			E	E
54	Polygonaceae	<i>Rumex</i> L. sp.		E														
55	Rhamnaceae	<i>Paliurus spina-christi</i> Miller													E			
56									M									
57		<i>Malus</i> Miller sp.												E				
58	Rosaceae	<i>Potentilla argentea</i> L.	E	E	S	E			M	M	M		E	E	E		E	
59		<i>Potentilla inclinata</i> Vill.	M		M	E				E								E
60		<i>Sanguisorba minor</i> Scop.		E	E	M				E		M	M	M	E	E	E	E
61	Rubiaceae	<i>Galium verum</i> L.		E		E				E				E				E
62	Salicaceae	<i>Salix</i> L. sp.	E		E	E	M				E	E	E				M	E
63		<i>Verbascum</i> L. sp.	S									E						E
64	Scrophulariaceae	<i>Veronica anagalloides</i> Guss.				E												E
65	Taxaceae	<i>Taxus baccata</i> L.												E				
66	Tiliaceae	<i>Tilia</i> L. sp.			E													

* ≥%45 Dominant (D), (%16-44) Sekonder (S), (%3-15) Minör (M), (<%3) Eser (E)

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Tablo 3. 17-32 nolu Tunceli bal örneklerinin botanik orijinleri ve polen spektrumları
Table 3. Botanical origin and pollen spectra of Tunceli honey samples between 17 and 32

Takson No	Bitki familyası	Bitki taksonu	Bal No																		
			T1 7	T1 8	T1 9	T2 0	T2 1	T2 2	T2 3	T2 4	T2 5	T2 6	T2 7	T2 8	T2 9	T3 0	T3 1	T3 2			
1			M		M																
2	Apiaceae	<i>Eryngium</i> L. sp.												E				E	E		
3		<i>Turgenia</i> Hoffm sp.																			
4														S	E						
5		<i>Anthemis</i> L. sp.						E											M	M	
6		<i>Carduus</i> L. sp.	E	M		M			E		E							M	M		
7		<i>Carthamus</i> L. sp.																	E		
8		<i>Cichorium intybus</i> L.	M			E						E						E			
9	Asteraceae	<i>Centaurea grandifolia</i> Gand.																M			
10		<i>Centaurea</i> L. sp.			E													E		E	
11		<i>Helianthus annuus</i> L.																	M		
12		<i>Tanacetum parthenium</i> (L.) Schultz Bip.	S																		
13		<i>Taraxacum</i> Wiggers. sp.				E															
14	Berberidaceae	<i>Berberis crataegina</i> DC.					S	M	D	D	E			M				M	M	E	M
15	Betulaceae					E				E											
16											E										
18		<i>Cerithe minor</i> L.																		M	
19	Boraginaceae	<i>Heliotropium</i> L. sp.					E	E	E	E	E				E						
20		<i>Paracaryum cristatum</i> (Schreber) Boiss.	S	D	S	S	D	S			D	M	S	D	D	E			S	M	
21	Brassicaceae	<i>Brassica</i> L. sp.				E	E				E										
22	Campanulaceae	<i>Campanula glomerata</i> L.	M	E			E					M									
23		<i>Campanula</i> L. sp.										E				M					
24	Caryophyllaceae					E														E	M
25	Chenopodiaceae														E						
26	Cistaceae		E	E				M			M										
27		<i>Helianthemum ledifolium</i> (L.) Miller				S	E			E		E	M	E	E	M	M	E	M		
28	Cyperaceae	<i>Carex ovalis</i> Good.					E														
29					E	M									E				M		
30		<i>Astragalus</i> L. sp.	E	E	E	E	E	E	E			M			E			M	E		
31		<i>Cicer</i> L. sp.															M		M	E	M
32	Fabaceae	<i>Hedysarum varium</i> Willd.																	M	M	
33		<i>Onobrychis oxyodonta</i> Boiss.	M										E	E			M	E	S	E	M
34		<i>Onobrychis</i> Adans. sp.			E							E									

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Takson No	Bitki familyası	Bitki taksonu	Bal No																
			T1 7	T1 8	T1 9	T2 0	T2 1	T2 2	T2 3	T2 4	T2 5	T2 6	T2 7	T2 8	T2 9	T3 0	T3 1	T3 2	
35		<i>Lotus corniculatus</i> L.	E		E		M								M	E			S
36		<i>Medicago sativa</i> L.														E			
37		<i>Trifolium campestre</i> schreb.								E									
38		<i>Trifolium repens</i> L.	M	E	M	M		M		E	M	M	E	M	S			M	M
39		<i>Trifolium</i> sp.						E									M		
40		<i>Salvia</i> L. sp.								E				E					M
41		<i>Salvia tomentosa</i> Miller		M															
42		<i>Stachys</i> L. sp.								E									
43	Lamiaceae	<i>Teucrium chamaedrys</i> e	E	M											M			E	M
44		<i>Teucrium orientale</i>	E											E	M				
45		<i>Teucrium polium</i>	E		E		M				E	M	E				E		
46		<i>Thymus kotschyanus</i>	M					E		E	E		E	M			M	M	
47			M		E	E													
48	Liliaceae	<i>Allium</i> L. sp.								E				E	E		M	E	
49	Myrtaceae		E														E		
50	Plantaginaceae	<i>Plantago lanceolata</i> L.	E		S	M	E		S	M	M	M	M	E			E	E	
51	Poaceae				E	E		E						E	M				M
52		<i>Rumex</i> L. sp.			E				E					E					
53	Polygonaceae	<i>Rumex acetosella</i> L.								E									
54															E				
55	Ranunculaceae	<i>Ranunculus</i> L. sp.		E		E													
56	Rhamnaceae													E				E	
57			E	M	E		E		E	E	M	E		M	M				
58		<i>Malus</i> sp. Miller.																	
59	Rosaceae	<i>Potentilla argentea</i> L.				E													
60		<i>Rosa</i> L. sp.												E				E	
61		<i>Sanguisorba minor</i> Scop.							E	M			E					E	
62	Rubiaceae	<i>Galium</i> L. sp.	E							E		E					E		
63	Salicaceae	<i>Salix</i> L. sp.	M		E	M								E	M				

* ≥%45 Dominant (D), (%16-44) Sekonder (S), (%3-15) Minör (M), (<%3) Eser (E)

Kimyasal Analiz Sonuçları

Her ilçeden gelen 32 bal örneğinin, nem, Früktoz/Glikoz ve toplam fenolik madde miktarı değerleri Tablo 4'de verilmiştir. 32 adet bal örneğinin GC-MS ile kimyasal bileşen sonuçları ise Tablo 5 ve 6'da gösterilmiştir.

Tunceli ballarında fiziksel analiz olarak % nem oranına bakılmıştır. Çalışmada 32 bal örneğinde minimum nem oranı %12,8, maksimum %16,8 ve ortalama %15,51 olarak tespit edilmiştir (Tablo 4). Tunceli ballarında kimyasal analiz olarak şeker (früktoz ve glikoz) ve total fenolik oranına bakılmıştır. Çalışmada, früktoz değerleri 25,97-43,44 g/100g aralığında (ortalama: 32,28±3,32 g/100g), glikoz

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

değerleri; 21,84-45,6 g/100g aralığında (ortalama: 33,04±5,22 g/100g) olduğu tespit edilmiştir. F/G oranı minimum 0,83, maksimum 1,13 ve ortalama 0,97 olarak bulunmuştur (Tablo 4). Tunceli

ballarında toplam fenolik içeriği ise minimum 98,96±0,02 mgGAE/kg, maksimum 330,96±0,02 mgGAE/kg ve ortalama 143,46±0,21 mgGAE/kg olarak tespit edilmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Tunceli bal örneklerinin kimyasal analiz sonuçları
Table 4. Chemical analysis results of Tunceli honey samples

İLÇE	BAL NO	Nem (%)	Früktöz (g/100g)	Glikoz (g/100g)	Früktöz/ Glikoz	Toplam Fenolik Madde Miktarı (mgGAE/kg)
KIRKMEŞE						
KÖYÜ/PÜLÜMÜR	852 (T1)	15.6	31.38	33.35	0.94	149.02±0.03
ÇEMİŞGEZEK	853 (T2)	14.6	43.44	45.6	0.93	120.06±0.12
KARACA/HOZAT	854 (T3)	14.9	39.742	42.70	0.9	106.19±0.02
HOZAT-MERKEZ	855 (T4)	15.1	33.29	39.16	0.85	123.80±0.15
MERKEZ	856 (T5)	14.9	33.14	34.34	0.96	174.00±0.03
EĞRİYAMAÇ						
KÖYÜ/MERKEZ	857 (T6)	16.0	32.68	33.59	0.97	125.79±0.03
MERKEZ	858 (T7)	14.9	35.47	42.50	0.83	99.63±0.01
BURMAGEÇİT						
KÖYÜ/MERKEZ	859 (T8)	16.4	34.51	36.77	0.93	330.96±0.02
MERKEZ	860 (T9)	16.4	35.28	37.21	0.94	132.03±0.04
MERKEZ	861 (T10)	16.8	32.33	34.12	0.94	134.34±0.02
MERKEZ	862 (T11)	14.8	33.93	38.22	0.88	98.96±0.02
ÇILGA						
KÖYÜ/MERKEZ	863 (T12)	12.8	35.44	36.61	0.96	183.65±0.06
YAYIKOL						
KÖYÜ/NAZİMİYE	864 (T13)	16.8	31.39	33.22	0.94	130.18±0.07
NAZİMİYE	865 (T14)	15.2	34.21	35.73	0.95	141.72±0.05
NAZİMİYE	866 (T15)	15.6	33.49	35.06	0.95	154.39±0.03
OVACIK	867 (T16)	15.4	30.40	33.42	0.90	103.88±0.04
OVACIK	868 (T17)	16.7	31.37	29.44	1.0	128.57±0.04
OVACIK	869 (T18)	15.8	31.94	30.14	1.0	157.99±4.67
OVACIK	870 (T19)	14.6	31.37	29.44	1.0	127.61±0.03
OVACIK	871 (T20)	15.8	31.07	31.69	0.98	113.59±0.05
OVACIK	872 (T21)	15.3	30.28	31.09	0.97	102.19±0.02
OVACIK	873 (T22)	16.6	30.84	30.00	1.02	131.20±0.09
OVACIK	874 (T23)	15.3	30.70	28.35	1.08	127.43±0.03
OVACIK	875 (T24)	16.6	29.81	29.80	1.00	101.53±0.09
OVACIK	876 (T25)	15.4	30.84	29.01	1.06	118.13±0.03
OVACIK	877 (T26)	14.9	32.29	37.25	0.86	135.51±0.01
OVACIK	878 (T27)	15.4	31.13	28.38	1.09	131.66±0.04
PERTEK	879 (T28)	15.2	30.50	29.17	1.04	210.67±0.02
PÜLÜMÜR	880 (T29)	15.8	25.97	24.84	1.04	124.47±0.01
PÜLÜMÜR	881 (T30)	14.8	28.37	25.57	1.10	262.52±0.91
PÜLÜMÜR	882 (T31)	16.6	27.67	24.35	1.13	137.88±0.04
PÜLÜMÜR	883 (T32)	15.4	28.80	27.33	1.05	171.17±0.05
Ortalama Sonuç	-	15.51±0.84	32.28±3.32	33.04±5.22	0.97±0.07	143.46±0.21

Tunceli ballarında uçucu bileşenlerin tayinine Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) cihazı ile bakılmıştır. Yapılan analiz sonucunda ballarda aldehidler, alifatik asit ve esterleri, alkoller,

hidrokarbonlar, karbolik asit ve esterleri, ketonlar, terpenler, yağ asidi ve esterleri bileşik gruplarına ait bileşikler tespit edilmiştir (Tablo 5,6).

Tablo 5. 1-16 nolu Tunceli bal örneklerinin GC-MS kimyasal bileşen sonuçları

Table 5. GC-MS chemical compound results of Tunceli honey samples between 1 and 16

Bileşikler	852 (T1)	853 (T2)	854 (T3)	855 (T4)	856 (T5)	857 (T6)	858 (T7)	859 (T8)	860 (T9)	861 (T10)	862 (T11)	863 (T12)	864 (T13)	865 (T14)	866 (T15)	867 (T16)
Aldehidler	1.83	1.06	0.04	0.13	0.00	0.32	0.00	0.03	4.39	0.25	0.56	0.21	0.00	0.68	4.37	6.49
Alifatik asit ve esterleri	13.83	6.09	6.04	3.2	4.32	5.51	9.79	9.79	4.82	4.29	3.66	3.55	16.5	6.93	4.75	13.74
Alkoller	2.00	3.56	2.88	1.55	4.88	2.89	2.82	0.15	3.55	1.19	0.31	2.29	2.98	0.00	2.4	3.04
Hidrokarbonlar	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	0.00	0.15
Karboksilik asit ve esterleri	26.27	23.85	49.85	41.61	37.46	62.28	51.43	35.91	47.68	48.84	38.41	33.44	18.27	19.12	50.85	38.97
Ketonlar	23.10	1.91	1.16	8.88	12.77	2.92	9.21	6.58	2.88	1.77	22.77	24.35	13.74	7.13	5.22	13.84
Terpenler	11.45	7.4	0.77	7.26	6.29	6.14	6.43	10.62	10.33	7.95	7.64	8.03	4.91	8.22	5.92	6.88
Yağ asitleri ve esterleri	14.73	18.46	12.18	20.72	19.95	14.03	18.06	24.72	17.85	13.78	13.6	9.17	33.38	22.79	7.83	8.93

Tablo 6. 17-32 nolu Tunceli bal örneklerinin GC-MS kimyasal bileşen sonuçları

Table 6. GC-MS chemical compound results of Tunceli honey samples between 17 and 32

Bileşikler	868 (T17)	869 (T18)	870 (T19)	871 (T20)	872 (T21)	873 (T22)	874 (T23)	875 (T24)	876 (T25)	877 (T26)	878 (T27)	879 (T28)	880 (T29)	881 (T30)	882 (T31)	883 (T32)
Aldehidler	0.92	4.38	1.98	1.63	10.20	2.73	2.27	3.05	2.65	7.53	4.27	5.35	2.50	15.03	7.69	0.12
Alifatik asit ve esterleri	9.70	1.61	1.22	2.55	5.33	18.10	8.93	5.01	6.92	0.73	0.00	42.24	3.46	0.00	0.00	0.00
Alkoller	1.68	0.73	2.31	3.89	10.68	4.46	1.05	8.55	5.03	5.68	0.00	3.60	4.68	0.00	0.00	21.69
Hidrokarbonlar	0.12	2.22	2.77	0.00	1.42	0.00	0.00	0.56	4.54	0.00	0.00	6.23	2.99	0.00	0.00	2.83
Karboksilik asit ve esterleri	52.47	12.77	44.48	49.34	18.29	34.95	45.77	25.28	41.08	41.70	2.33	9.80	31.47	0.00	0.00	7.67
Ketonlar	1.79	47.73	9.10	5.77	14.76	17.53	5.07	11.21	5.47	1.95	1.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Terpenler	4.07	5.5	9.38	6.19	0.00	2.95	8.06	6.36	3.88	4.93	0.00	0.00	4.20	0.00	0.00	0.00
Yağ asitleri ve esterleri	18.95	14.43	22.37	16.58	9.48	9.69	23.60	11.94	23.47	30.05	79.04	0.00	15.58	64.22	66.75	5.18

TARTIŞMA

Türkiye, coğrafik konumu ve sahip olduğu doğal bitki türü çeşitliliği nedeniyle Dünya ülkelerine kıyasla arıcılık konusunda oldukça avantajlı durumdadır. Fakat yapılan çalışmalar ve istatistiksel veriler ülkemizin bal verimi konusunda yeteri kadar iyi olmadığını ortaya çıkarmaktadır. Bu çalışmada uluslararası bal standartları dahilinde geçerli teknikler kullanılmış olup Tunceli ballarının botanik haritası, bileşimi, kalite ve saflığının ortaya çıkarılması sağlanmıştır.

Uluslararası bal tebliğinde de belirtildiği gibi bala dışardan bir madde eklenemez ve içeriğindeki bir madde de dışarıya çıkartılamaz (Codex Alimentarius 2001). Bu madde göz önünde bulundurularak balların içeriğinde bulunan polenlerin filtrasyon işlemi sırasında bertaraf olması balın kalitesini etkilemektedir. Uluslararası kaynaklarda 10 gram balda bulunması gereken Toplam Polen Sayısı (TPS₁₀) belirtilmiştir. Louveaux v.d. (1978) ve Feller-Demalsy v.d. (1989)'ye göre 10 gram balda bulunan toplam polen sayısına göre ballar şu şekilde kategorize edilmiştir: <20000: Düşük kalitede ballar, 20 bin-100 bin: Normal ballar, 100 bin-500 bin: Zengin ballar, 500 bin-1 milyon: Çok zengin ballar, >1 milyon: Katkılı ballar. Buna göre Tunceli ballarında 10 gramda bulunan toplam polen sayısı ortalama 87126.91 olarak bulunmuş olup 20 bin ila 100 bin arasında yer alan normal ballar kategorisine

girmektedir (Louveaux v.d. 1978, Feller-Demalsy v.d. 1989). Ballardan 13 tanesi düşük, 11 tanesi normal, 7 tanesi zengin ve 1 tanesi de çok zengin polen kalitesine sahip ballar olarak tespit edilmiştir (Tablo 1). Balların içerisindeki polen kalitesinin oluşumunda çevrenin florası, arının polen toplama kabiliyeti ve arıcının balı filtre etmesi etkili olmaktadır. Filtrasyonda özellikle 0.2 mm'den küçük ağ gözlü süzgeç tercih edilmemesi polenlerin bertaraf edilmesinin önlenmesi açısından önemlidir (Bogdanov 2007). Kaplan ve İnceoğlu (2002) tarafından Konya balları ile yapılan çalışmada 15 tanesi düşük, 7 tanesi normal ve 2 tanesi çok zengin olarak bulunmuştur. Ardahan balları ile yapılan bir tez çalışmasında da 10 gramdaki toplam polen sayısı ortalama 21428 olarak normal bal sınırları arasında bulunmuştur (Güzel 2014). Aynı şekilde Türkiye'nin farklı illerinden toplanan 44 bal örneğinde de 10 gramdaki toplam polen sayısı ortalama 47859 olarak bulunmuş olup bu değer ile de ballar normal kalite sınır değerler arasında yer almaktadır (Bölükbaşı 2007). Analiz edilen 32 balın 7 tanesinin monofloral (bir adet; *Berberis crataegina* DC.- T13, bir adet *Hypericum scabrum* L.- T14, beş adet *Paracaryum cristatum* (Schreber) Boiss. balı-T18,21,24,27,28), diğerlerinin ise multifloral olduğu tespit edilmiştir (Tablo 2,3). Melisopalinoljik analizler sonucunda, *Berberis crataegina*, *Hypericum scabrum* ve *Paracaryum cristatum* taksonlarının

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

polenlerine, bazı ballarda dominant oranlarda rastlanılırken, *Anthemis tricornis* Eig., *Astragalus* L. sp., *Berberis crataegina*, *Coronilla varia* L., *Epilobium hirsutum* L., *Helianthemum ledifolium* (L.) Miller, *Hypericum scabrum*, *Lotus corniculatus* L., *Paracaryum cristatum*, *Plantago lanceolata* L., *Potentilla argentea* L., *Tanacetum parthenium* (L.) Schultz Bip., *Teucrium* L. sp., *Trifolium repens* L., *Onobrychis oxyodonta* Boiss., *Verbascum* L. sp. taksonlarına ait polenlere sekonder oranlarda rastlanmıştır. Bu sonuçlarda da görüldüğü gibi Tunceli ballarında dominant polen grubu oldukça az olup monofloral kaynaklı bal oranı fazla değildir. Sadece *Berberis crataegina*, *Hypericum scabrum* ve *Paracaryum cristatum* türlerinin, bazı ballarda dominant olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Balların büyük çoğunluğunun sekonder, minör ve eser oranlarda polen bulundurduğu bu nedenle de multifloral kaynaklı olduğu belirlenmiştir.

Uluslararası Bal Kodeksi (Codex Alimentarius, 2001) ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (2020)'ne göre ballarda nem oranı en fazla %20 olmalıdır. Batu v.d. (2013)'nin yapmış olduğu bir çalışmada Tunceli ilinin Ovacık ve Hozat ilçelerinden temin edilmiş balların nem değerleri sırasıyla %15,55 ve %15,49 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada da tüm ballardaki nem değerleri standartlara uygun olarak bulunmuştur. Uluslararası Bal Kodeksi (Codex Alimentarius, 2001) ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (2020)'ne göre çiçek ballarında früktoz/glikoz oranı 0,9 ile 1,4 arasında olmalıdır. Batu v.d. (2013)'nin Tunceli balları ile yapmış olduğu çalışmada, früktoz içeriği %39,63 ve %36,21; glikoz içeriği %29,97 ve %30,54; F/G oranı ise 1,32 ve 1,19 olarak belirlenmiş olup çalışmamız ile benzer sonuçlara sahiptir. Özgüven v.d. (2020) tarafından Tunceli balları ile yapılan bir çalışma ise balın nem içeriği %13,9; F/G oranı ise 1,43 olarak belirlenmiş olup F/G oranı çalışmamıza göre daha yüksek tespit edilmiştir. Can v.d. (2015) Türk balları yapmış olduğu bir çalışmada ise toplam fenolik madde içeriğini 160,2 ile 1200,4 mgGAE/kg arasında bulmuş olup çalışma değerlerimiz ile benzerlik göstermektedir.

Bal, farklı çiçeklerden gelen nektarlardaki aromalar nedeniyle çok sayıda uçucu bileşene sahiptir. Bu durum, balların botanik ile coğrafik orijin tayininde kullanılmaktadır (Dekebo v.d. 2018). Tunceli ballarında GC-MS analizi sonucunda aldehitler, alifatik asit ve esterleri, alkoller, hidrokarbonlar, karbolik asit ve esterleri, ketonlar, terpenler, yağ asidi ve esterleri bileşik gruplarına ait bileşikler tespit

edilmiştir (Tablo 5,6). İl genelinde, analiz edilen örneklerde yüksek oranda karboksilik asit ve esterleri ile yağ asidi ve esterleri gruplarına ait bileşikler tespit edilmiştir. Özkök v.d. (2016) tarafından çam ballarında yapılan GC-MS çalışmasında çalışmamızdakine benzer uçucu bileşenler tespit edilmiştir. Bu bileşenler aldehitler, alkoller, flavanonlar, hidrokarbonlar, aromatik asitler ve esterleridir. Malezya balları ile yapılan bir çalışmada da çalışmamıza benzer hidrokarbonlar, aldehitler, alkoller, ketonlar, terpenler ve furanlar tespit edilmiştir (Syazana Nurul v.d. 2013).

SONUÇ

Yapılan bu çalışma ile bir ildeki balların ilçe bazında bile bitkisel ve kimyasal içeriğinin oldukça değişkenlik gösterdiği ve yıldan yıla bu değişikliklerin "coğrafi işaret" çalışmaları için takip edilmesi gerektiği gösterilmiştir. Bu çalışma, Tunceli ilinde üretilen balın bilimsel açıdan değerlendirilmesine katkıda bulunmuş olup hem bölge arıcılığı hem de ülke ekonomisi ve yerel bal ile ilgili planlanan "coğrafi işaret" çalışmasına katkı sağlayacaktır.

Mali Kaynak: Bu çalışmanın maddi olarak desteklenmesini Tunceli Arı Yetiştiricileri Birliği sağlamıştır.

Yazar Katkıları: Bu çalışmada, AÖ, ÖGÇ, NM balların melissopalınolojik ve kimyasal analizlerini, KS, GZ, ÇÖ arazi çalışmalarını, GZ bitkilerin teşhisini, AÖ makalenin yazımını ve KS çalışmanın organizasyonunu yapmıştır.

Çalışma Durumu: Yazarlar arasında anlaşmazlık yoktur.

Etik Belgesi: Bu çalışma için etik belgesi gerekli değildir.

Teşekkür

Bu çalışmanın maddi ve manevi olarak desteklenmesini sağlayan Tunceli Arı Yetiştiricileri Birliği'ne ve bölge arıcılarımıza teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Balci, F. 1978. Ankara'da üretilen ballarla Ankara piyasasında satılan balların fiziki, kimyevi ve biyolojik özellikleri üzerinde araştırmalar, Gıda Tarım Hayvancılık Bakanlığı Mesleki Yayınlar Serisi, Ankara.

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

- Barcarola, R., Centeleghe, M., Zanatta, P., Cont, LS. 1998. GC-MS coupled with headspace sampling with reverse carrier flow in sampling step applied to honey characterization, In: 5th international symposium of hyphenated technique in chromatography. Bruges, Belgium, 11-21 p.
- Batu, A., Küçük, E., Çimen, M. 2013. Doğu Anadolu ve Doğu Karadeniz Bölgeleri Çiçek Ballarının Fizikokimyasal ve Biyokimyasal Değerlerinin Belirlenmesi, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* 8(1): 52-62.
- Bogdanov, S. 1997. Charakterisierung von schweizer sortenhonigen, *Agrarforschung* 4: 427-430.
- Bogdanov, S. 2002. Harmonised methods of international honey commission, international honey commission, pp. 1-62.
- Bogdanov, S. 2007. Authenticity of honey and other bee products: state of the art. *Bulletin USAMV-CN* 63: 64.
- Bölükbaşı, D. 2007. Ambalajlı Balların Melitopalnolojik, Kimyasal ve Organoleptik Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Can, Z., Yıldız, Y., Şahin, H., Turumtay, AE., Silici, S., Kolaylı, S. 2015. An investigation of Turkish honeys: Their physico-chemical properties, antioxidant capacities and phenolic profiles, *Food Chemistry* 180: 133-141.
- Codex Alimentarius. 2001. Draft revised for honey at step 6 of the Codex Procedure. CX5/10.2, CL1998/12-S.
- Cuevas-Glory, LF., Pino, JA., Santiago, LS., Sauri-Duch, E. 2007. A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey, *Food Chemistry* 103: 1032-1043.
- Davis, PH. 1965. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 1., Edinburgh.
- Davis, PH. 1967. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 2., Edinburgh.
- Davis, PH. 1970. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 3., Edinburgh.
- Davis, PH. 1972. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 4., Edinburgh.
- Davis, PH. 1975. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 5., Edinburgh.
- Davis, PH. 1978. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 6., Edinburgh.
- Davis, PH. 1982. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 7., Edinburgh.
- Davis, PH. 1984. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 8., Edinburgh.
- Davis, PH. 1985. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 9., Edinburgh, U.K.
- Davis, PH., Mill, RR., Tan, K. 1988. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 10, Edinburgh, U.K.
- Dekebo, A., Kwon, SY., Kim, DH., Jung, C. 2018. Volatiles analysis of honey by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS): Comparison of SPME volatiles extraction methods, *Journal of Apiculture* 33(2): 117-128.
- Devillers, J., Morlot, M., Pham-Delégue, MH., Doré, JC. 2004. Classification of monofloral honeys based on their quality control data, *Food Chemistry* 86: 305-312.
- Feller-Demalsy, MJ., Parent, J., Strachan, AA. 1989. Microscopic analysis of honeys from Manitoba, Canada. *Journal of Apicultural Research* 28: 41-49.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, MT. 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). İstanbul, Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, Türkiye.
- Güzel, F. 2014. Ardahan İli Ballarının Melitopalnolojik, Fiziksel Ve Kimyasal Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Hoerudin, D. 2004. Phenolic and Flavanoid Contents of Australian Honeys from Different Floral Sources, Master Thesis, Queensland University, Australia.
- Işık, Y. 2012. Bir Tutam Tunceli, Tunceli Valiliği. Anıt Matbaa, Ankara, 170s.
- Kaftanoğlu, O. 2010. Balın kalitesine etki eden faktörler ve kaliteli bal üretme yöntemleri,

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

- Ballı Yazılar, metro kültür yayınları gastro dizisi-IV Haziran 2010, pp.75-85.
- Kaplan, A., İnceoğlu, Ö. 2002. Pollen analysis of Konya region honeys. *Sistemik Botanik Dergisi* 9: 101-109.
- Kerkvliet, JD., Shrestha M., Tuladhar, K. Manandhar, H. 1995. Microscopic detection of adulteration of honey with cane sugar and cane sugar products, *Apidologie* 26, 131-139.
- Louveaux, J., Maurizio, A., Vorwohl, G. 1978. Methods of Melissopalynology, *Bee World* 59: 139-157.
- Moar, NT. 1985. Pollen analysis of New Zealand honey, *New Zealand Journal of Agricultural Research* 28: 38-70.
- Özgüven, M., Demircan, E., Özçelik, B. 2020. Çeşitli Yörellerimizde Üretilen Çiçek Ballarının Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi ve Türk Gıda Kodeksi'ne Uygunluğunun Değerlendirilmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* 20: 321-326.
- Özkök, A., Sorkun, K., Salih, B. 2016. The Microscopic and GC-MS Analysis of Turkish Honeydew (Pine) Honey, *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 44(4): 375-383.
- Özkök, A., D'Arcy, B., Sorkun, K. 2010. Total Phenolic Acid and Total Flavonoid Content of Turkish Pine Honeydew Honey, *Journal of ApiProduct and ApiMedical Science* 2(2): 65-71.
- Radovic, BS., Careri, M., Mangia, A., Musci, M., Gerboles, M., Anklam, E. 2001. Contribution of dynamic headspace GC-MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey, *Food Chemistry* 72: 511-520.
- Russmann, H. 1998. Hefen und Glycerin in Blütenhonigen– Nachweis einer Gärung oder einerabgestoppten Gärung, *Lebensmittelchemie* 52: 116-117.
- Soria AC., Martinez-Castro, I., Sanz, J. 2003. Analysis of volatile composition of honey by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Separation Science* 26: 793-801.
- Sorkun, K. 2002. Balda Nişasta Analizi, *Teknik Arıcılık* 78: 6-8.
- Sorkun, K. 2008. Türkiye'nin Nektarlı Bitkileri, Polenleri ve Balları, Palme yayıncılık, 341s.
- Sunay, AE. 2010. Balda Orijin tespiti konusunda bir tez çalışması. Ballı Yazılar, metro kültür yayınları gastro dizisi-IV Haziran 2010, 42-62.
- Syazana Nurul, MS., Gan, SH., Halim, AS., Shah, NSM., Gan, SH., Sukari, HA. 2013. Analysis of volatile compounds of Malaysian Tualang (*Koombassia excelsa*) honey using gas chromatography mass spectrometry. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, 10(2): 180-188.
- Tunceli ili coğrafyası, Türkiye Kültür Portalı. 2016. Son Erişim 11.04.2019.
- Türk Gıda Kodeksi-Bal Tebliği. 2020. Tebliğ No 2020/7, sayı 31107.
- Türk Patent ve Marka Kurumu. 2021. <https://www.ci.gov.tr/sayfa/co%C4%9Frafii%C5%9Faret-nedir>.
- Yıldırım, Ş. 1995. Flora of Munzur Dağları (Erzincan-Tunceli). *Ot Sistemik Botanik Dergisi*, 2(1): 1-78.
- Yoğunlu, A. 2011. Tunceli ekonomik değeri olan bitkiler raporu. Fırat Kalkınma Ajansı.
- Yüce Babacan, E., Eker, İ. 2017. Munzur Vadisi (Tunceli) ve yakın çevresinin geofit florası. *Bağbahçe Bilim Dergisi* 4(1): 31-49.
- Yüce Babacan, E., Vitek, V., Çakılcıoğlu, U. 2017. Contributions to the Flora of Tunceli (Turkey), *International Journal of Nature and Life Sciences (IJNLS)* 1(2): 39-66.
- White, JW., Winters, K. 1989. Honey protein as internal standard for stable carbon isotope ratio detection of adulteration of honey. *Journal-Association of Official Analytical Chemists* 72: 907-911.
- Wodehouse, RP. 1935. Pollen Grains, Mc Graw, Hill N. Y., 106-109 pp. <http://www.resimle.net/resim4363.html>.