T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇAM BALININ FONKSİYONEL VE BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİNİN ÜLKEMİZDE ÜRETİLEN DİĞER ÖNEMLİ BALLARLA KARŞILAŞTIRILMASI

UFUK ALPAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GIDA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. OSMAN SAĞDIÇ

İSTANBUL 2018

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇAM BALININ FONKSİYONEL VE BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİNİN ÜLKEMİZDE ÜRETİLEN DİĞER ÖNEMLİ BALLARLA KARŞILAŞTIRILMASI

Ufuk ALPAT tarafından hazırlanan yüksek lisans tez çalışması 19.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Muhammet ARICI

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr.Üyesi İbrahim PALABIYIK

Namık Kemal Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, tezimin her aşamasında bana çok yardımcı olan başta danışmanım Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ olmak üzere Yıldız Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünün değerli hocalarına sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasında numunelerin kayıt altına alınması ve analize hazırlanmasındaki katkılarından dolayı Fatih Tutal'a, numunelerin botanik ve coğrafi orijinlerinin polen analizi vasıtasıyla doğrulanması ile ilgili analizlerdeki katkılarından dolayı Balparmak Ar-Ge Merkezi Mikroskobik Analizler Birimi çalışanları Özlem Cengiz, Özlem Yılmaz, Sinem Raday ve Tuğçe Daştan'a, diğer analizlerdeki katkılarından dolayı Balparmak Ar-Ge Merkezi Katkı-Kalıntı Analizleri Birimi çalışanları Ayça Karakuş, Gamze Düz, İlknur Temli, Sezer Acar, Özge Erdem ve İlknur Coşkun'a, fenolik bileşiklerin tayini ile ilgili metot geliştirme çalışmalarından dolayı Balparmak Ar-Ge Merkezi Metot Geliştirme Uzmanı İsmail Emir Akyıldız'a teşekkür ederim.

Lisansüstü çalışmalarıma koşulsuz destek veren Balparmak Ar-Ge Merkezi Yöneticisi Dr. Emel Damarlı, Altıparmak Gıda Yönetim Kurulu Başkan Yardımcısı Özgür Altıparmak ve Altıparmak Gıda Yönetim Kurulu Başkanı Özen Altıparmak'a desteklerinden ötürü sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ayrıca hayatım boyunca yanımda olan Annem Ayla ALPAT ve Babam Teoman ALPAT'a, her zaman desteklerini yanımda hissettiğim Teyzelerim Şaziye SERTEL ve Tayla SARICA'ya, biricik ablam Arzu Merve AYDIN ve kendi uzak, sevgisi yakın ağabeyim Emre ALPAT'a özel olarak teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim ve bu tez çalışmasının düşünce aşamasından nihai aşamasına kadar bana sonsuz destek ve sabır gösteren sevgili eşim Burçin ALPAT'a ve can parelerim evlatlarım Efe ve Onur ALPAT'a sonsuz sevgilerimle.

Haziran, 2018

Ufuk ALPAT

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÇİZELGE LİSTESİ iix

ÖZET x

ABSTRACT xii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Hipotez 5

BÖLÜM 2

BAL 6

2.1 Balın Tanımı 6
2.2 Balın Bileşimi 8
2.2.1 Ana Bileşenler 9
2.2.2 Minör Bileşenler 9
2.3 Antiradikal Aktivite 11
2.3.1 Antioksidan Bileşikler 11
2.3.2 Antioksidan Kapasite Ölçüm Metotları 12
2.3.2.1 DPPH 14
2.4 Polifenolik Bileşikler 14
2.4.1 Fenolik Asitler ve İlgili Bileşikler 15
2.4.2 Flavonoidler 16
2.5 Polifenolik Bileşik Tayin Yöntemleri 17
2.5.1 Toplam Fenolik İçeriği 18

2.5.1.1 Folin-Ciocalteu Metodu 18
2.5.1.2 Prussian Mavisi Metodu 19
2.5.2 Fenolik asitler ve Flavonoidlerin Kromatografik Analizi 20

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM 23

3.1 Materyal 23
3.1.1 Bal Numuneleri 24
3.1.2 Kullanılan Malzeme ve Ekipmanlar 28
3.1.2.1 Antiradikal Aktivite Analizi Malzeme ve Ekipmanları 28
3.1.2.2 Toplam Fenolik İçerik Analizi Malzeme ve Ekipmanları 28
3.1.2.3 Kromatografik Fenolik Bileşik Profili Analizi Malzeme ve Ekipmanları 28
3.2 Metot 29
3.2.1 Antiradikal Aktivite Analizi 29
3.2.2 Toplam Fenolik İçerik Analizi 31
3.2.3 Fenolik Profili Analizi 32
3.3 İstatistiksel Değerlendirme 33

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 36

4.1 Bal Örneklerinin Biyoaktif Özellikleri 36
4.2 Fenolik Profili Analizi 45

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER 57

KAYNAKLAR 59

EK-A

UPLC KROMATOGRAMLARI 67

ÖZGEÇMİŞ 73

SİMGE LİSTESİ

%	Yüzde
°	Santigrad
$[Fe\ (CN)_6]^{3-}$	-3 Yüklü Ferrosiyanür
$[Fe\ (CN)_6]^{4-}$	-4 Yüklü Ferrosiyanür
µL	Mikrolitre
µL/dk	Mikrolitre/dakika
µg/100g	Mikrogram/ 100 gram
µM	Mikromolar
µm	Mikrometre
C	Celcius
Dk	Dakika
Fe^{3+}	+3 Yüklü Demir İyonu
$FeCl_3.6H_2O$	Demir Klorür Hekzahidrat
G	Yerçekimi İvmesi
g/L	Gram/Litre
H_2SO_4	Sülfirik Asit
$K_3[Fe(CN)_6]$	Potasyum Ferrosiyanür
M	Molar
mg	Miligram
mg GAE/kg	Milligram Gallik Asit Eşdeğeri/kilogram
mg/100g	Miligram/ 100 Gram
mg/kg	Miligram/Kilogram
mg/ml	Miligram/mililitre
mM	Milimolar
mm	Milimetre
mmol/L	Milimol/Litre
N	Normal
nm	Nanometre
v/v	Hacimce (Volume/Volume)

KISALTMA LİSTESİ

AA(%)	Yüzde Antioksidan Aktivite
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ABS	Abzorbans
BHT	Butil Hidroksi Toluen
C18	Oktadesil Silika
C18-PFP	Pentaflora Fenil Bağlı Oktadesil Silika
CAPE	Kafeik Asit Fenetil Ester
CUPRAC	Bakır(II) İndirgeyici Antioksidan Kapasite
CV	Varyasyon Katsayısı (Coefficient of Variation)
DAC	4-Dimetilaminosinnamaldehid
DAD	Diyot Dizisi Dedektör
DPPH	2,2-Difenil-1-Pikrilhidrazil
ET	Elektron Transferi
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda Ve Tarım Örgütü
FCR	Folin-Ciocalteu Reaktifi
FRAP	Demir (III) İyonu İndirgeyici Antioksidan Gücü
HAT	Hidrojen Atomu Transferi
MAX	Maximum
MED	Çok Kanallı Elektrokimyasal Dedektör
MİN	Minimum
MSMS	Tandem Kütle Spektrometresi
ORAC	Oksijen Radikal Absorbans Kapasitesi
RP-HPLC	Ters Faz Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
TEAC	Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi
TFİ	Toplam Fenolik İçeriği
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
TOSC	Toplam Oksiradikal Süpürme Kapasitesi
TRAP	Toplam Radikal Yakalama Antioksidan Gücü
TROLOKS	6-Hidroksi-2,5,7,8-Tetrametilkroman-2-Karboksilik Asit
UPLC	Ultra Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
USS	Ultra Saf Su
UV	Mor Ötesi (Ultraviyole)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Fenol bileşiği……14
Şekil 2.2 p-hidroksibenzoik asit (a), gallik asit (b) ve protokateşuik asit (c)……16
Şekil 2.3 Salisilik asit (d), vanillik asit (e) ve hidroksibenzoik aldehit vanilin (f)……16
Şekil 2.4 Flavanoid yapısının oluşumu……17
Şekil 2.5 Bate-smith yönteminin prensibi……18
Şekil 2.6 Prusya mavisi yönteminin prensibi reaksiyon 1……19
Şekil 2.7 Prusya mavisi yönteminin prensibi reaksiyon 2……19
Şekil 2.8 Prusya mavisi metalik kompleksi çökelti reaksiyonu……20
Şekil 3.1 Altıparmak gıda ar-ge merkezi araştırma kovanlarından biri……23
Şekil 3.2 Tez çalışmasında incelenen numunelerin temin edildiği yerler……27
Şekil 3.3 1,1-DPPH'in yapısı ve antioksidan ile reaksiyonu……30
Şekil 3.4 Fenolik bileşik standart numunesi kromatogramı (5 mg/kg)……34
Şekil 3.5 Fenolik bileşik standart numunesi kromatogramı (10 mg/kg)……34
Şekil 3.6 Fenolik bileşik standart numunesi kromatogramı (20 mg/kg)……35
Şekil 4.1 Farklı bal cinslerini antiradikal aktivite box ve whisker grafiği……41
Şekil 4.2 Farklı bal cinslerinin toplam fenolik içerik box ve whisker grafiği……42
Şekil 4.3 Farklı bal cinslerinin fenolik bileşik içeriği box ve whisker grafiği (a) protokateşuik asit, (b) sirinjik asit ve (c) taksifolin ……54
Şekil 4.4 Farklı bal cinslerinin fenolik bileşik içeriği box ve whisker grafiği (d) 3-4 dimetoksi sinnamik asit, (e) naringenin ve (f) kersetin ……54
Şekil 4.5 Farklı bal cinslerinin fenolik bileşik içeriği box ve whisker grafiği (g) klorojenik asit, (h) mirisetin ve (i) gallik asit ……54

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 ABD ballarının ortalama kompozisyonu ve değer aralıkları……8
Çizelge 2.2 Fenolik bileşiklerin sınıflandırılması……15
Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan ayçiçek balları ile ilgili bilgiler……24
Çizelge 3.2 Tez çalışmasında kullanılan narenciye balları ile ilgili bilgiler……24
Çizelge 3.3 Tez çalışmasında kullanılan pamuk balları ile ilgili bilgiler……25
Çizelge 3.4 Tez çalışmasında kullanılan Polifloral ballar ile ilgili bilgile……25
Çizelge 3.5 Tez çalışmasında kullanılan çam balları ile ilgili bilgiler……26
Çizelge 3.6 Tez çalışmasında incelenen fenolik bileşik standartların üretici kodları…29
Çizelge 3.7 Fenolik bileşik profili analizinde kullanılan kromatografik koşullar……33
Çizelge 4.1 Ayçiçek ballarının antiradikal aktivite ve toplam fenolik içeriği……37
Çizelge 4.2 Narenciye ballarının antiradikal aktivite ve toplam fenolik içeriği……38
Çizelge 4.3 Pamuk ballarının antiradikal aktivite ve toplam fenolik içeriği……38
Çizelge 4.4 Polifloral balların antiradikal aktivite ve toplam fenolik içeriği……39
Çizelge 4.5 Çam ballarının antiradikal aktivite ve toplam fenolik içeriği……40
Çizelge 4.6 Balların ortalama, antiradikal aktivite ve toplam fenolik içerik sonuçları.40
Çizelge 4.7 Ayçiçek ballarının fenolik profili (mg/kg)……46
Çizelge 4.8 Narenciye ballarının fenolik profili (mg/kg)……47
Çizelge 4.9 Pamuk ballarının fenolik profili (mg/kg)……48
Çizelge 4.10 Polifloral balların fenolik profili (mg/kg)……49
Çizelge 4.11 Çam ballarının fenolik profili (mg/kg)……51
Çizelge 4.12 Balların ortalama fenolik profilleri (mg/kg)……53

ÖZET

ÇAM BALININ FONKSİYONEL VE BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİNİN ÜLKEMİZDE ÜRETİLEN DİĞER ÖNEMLİ BALLARDA KARŞILAŞTIRILMASI

Ufuk ALPAT

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ

Bal, kimyasal bileşiminden kaynaklanan yüksek besin değerine sahip bir gıdadır. Fenolik asitler ve flavonoidler gibi fenolik bileşikleri içeriren bal, geniş bir biyolojik aktvite ve antioksidan potansiyele sahiptir. Ülkemizde, farklı balların fenolik bileşenleri üzerine yapılmış çok az araştırma vardır ve mevcut tez çalışmasına göre literatürlerde varolan çalışmalarda örnek sayısı ve analiz edilen fenolik bileşik sayısı oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada, ülkemizin farklı bölgelerinde üretilen birçok farklı orijinli ticari değere sahip balların biyoaktiviteleri (toplam fenolik, antioksidan kapasite ve fenolik bileşenlerin profili) karşılaştırılmıştır.

Bu tez kapsamında; çam (Pinus pinea ve/veya Pinus brutia), ayçiçek (Helianthus annuus), pamuk (Gossypium hirsitum), narenciye (Citrus spp.) ve polifloral olmak üzere 5 farklı orijinden bal örneği temin edilmiştir. Bal örnekleri doğrudan üretici arıcılardan Mayıs 2017 ile Kasım 2017 arasında toplanmıştır. Çam balı numuneleri Muğla'dan, ayçiçek balı numuneleri Edirne, Kırklareli, Tekirdağ'dan, pamuk balı numuneleri Manisa ve Şanlıurfa'dan, narenciye balı numuneleri Adana'dan ve polifloral bal numuneleri ise Bingöl, Diyarbakır, Elazığ, Hakkari, Kayseri, Malatya ve Mardin'den temin edilmiştir.

Çam, ayçiçek, pamuk, narenciye ve polifloral bal örneklerinin ortalama toplam fenolik madde içerikleri sırasıyla; 65,8, 38,7, 30,7, 25,8 ve 40,3 mg GAE/kg olarak tespit

edilmiştir. Aynı balların ortalama antioksidan kapasiteleri de (DPPH yöntemi ile) sırasıyla % 68,2, % 49,2, % 33,5, % 16,8 ve %54,7 olarak belirlenmiştir.

Bal örneklerinin biyolojik aktiviteleri ve flavonoid profilleri, botanik kaynaklarına göre oldukça değiştiği tespit edilmiştir. Bal botanik orijinlerinin fenolik bileşik profili analizi ile ayırt edilebileceği gösterilmiştir.

Çam ballarının protokateşuik asit, sirinjik asit ve taksifolin, ayçiçek ballarının 3-4 Dimetoksi Sinnamik Asit, Naringenin ve Kuersetin, narenciye ballarının Klorojenik Asit , pamuk ballarının mirisetin ve poliflora balların yüksek gallik asit miktarının istatistiki olarak anlamlı derecede diğer ballardan farklı olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar birlikte yorumlandığında ülkemizde üretilen ballardan, çam ballarının biyoaktivite bakımından diğer bal türlerinden üstün olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyoaktivite, Türk çam balı, farklı orijinler, flavonoid profilleri

ABSTRACT

COMPARISON OF FUNCTIONAL AND BIOACTIVE PROPERTIES OF PINE HONEY WITH OTHER IMPORTANT HONEYS PRODUCED IN OUR COUNTRY

Ufuk ALPAT

Department of Food Engineering

Master Thesis

Adviser: Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ

Honey possess high nutritional value resulting from its chemical composition. Honey includes phenolic compounds as phenolic acids and flavonoids that exhibit wide range of biological effects and act as natural antioxidants. There are only a few studies carried out on the phenolic compound profile of different Turkish honeys with less sample numbers and less phenolic compounds.

In this study, the bioactivity (total phenolic content, antioxidant capacity and phenolic component profiles) of many merchantable honey types from different origins produced in different regions of our country were compared.

Within the scope of this thesis; honeys from five different origins were provided, including pine (*Pinus pinea* and/or *Pinus brutia*), sunflower (*Helianthus annuus*), cotton (*Gossypium hirsitum*), citrus (*Citrus sp.*) and polyfloral. The honey samples were collected directly from beekeepers between May 2017 and November 2017. Sample were provided from the cities given here; pine honey samples from Muğla, sunflower honey samples from Edirne, Kırklareli and Tekirdağ, cotton honey samples from Manisa and Şanlıurfa, citrus honey samples from Adana and polyflora honey samples from Bingöl, Diyarbakır, Elazığ, Hakkari, Kayseri, Malatya and Mardin.

The mean levels of total phenolic contents of the pine, sunflower, cotton, citrus and polyfloral honey samples were determined as 65.8, 38.7, 30.7, 25.8 and 40.3, mg GAE/kg in, respectively. The mean levels of antiradical activities (with DPPH scavenging method) for the same honeys were determined as 68.2%, 49.2%, 33.5%, 16.8% and 54.7%, respectively.

Bioactivities and phenolic compound profiles of the honey samples greatly changed as depending on their botanical origin. It was shown that honey botanical origins could be distinguished using phenolic compound profile analysis.

It has been determined that each type of honeys were statistically significantly different from other honeys, for pine honeys in terms of protocatechuic acid, syringic acid and taxifolin, for sunflower honeys in terms of 3-4 Dimethoxy Cinnamic Acid, Naringenin and Quercetin, for citrus honeys in terms of chlorogenic acid, and for polyfloral honeys in terms of high amount of gallic acid.

When the results obtained in this study are interpreted together, it has been determined that the pine honeys produced in our country are superior to other honey types in terms of bioactivity.

Keywords: Bioactivity, Turkish pine honey, different origins, flavonoid profiles

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Bal, Türk Gıda Kodeksinin Bal Tebliği'nde "Bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı *Apis mellifera* tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürünü" şeklinde tanımlanmaktadır [1].

Bal insanoğlunun binlerce yıldır gıdalarını tatlandırmak amacıyla kullandığı bir gıdadır. Bal, şeker üretiminin gelişip balın yerini almasından önce neredeyse tek tatlandırıcı olarak sayılabilirdi. Şu anda ise şeker üretiminin kolay ve kaynağının bol olması sebebiyle Dünya bal üretimi ile dünya şeker üretimi arasında 100 kattan daha fazla bir fark vardır. Yıllık dünya bal üretimi yaklaşık 1,6 milyon ton olup, bu dünya şeker üretiminin% 1'inden azını temsil etmektedir [2].

Ballar kaynağına göre çiçek balı ve salgı balı olmak üzere ikiye ayrılır. Çiçek balı, kaynağı bitkilerin nektarı olan baldır. Salgı balı ise bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarından elde edilen baldır [1].

Narenciye balı, kestane balı, püren balı ve kekik balı gibi monofloral ballar çiçek balına, çam balı ise salgı balına örnek olarak verilebilir. Monofloral ballar üretimindeki teknik zorluklar nedeniyle, multifloral ballar kadar yaygın değillerdir. Bir balın monofloral bal olarak tanımlanabilmesi için bir bitkinin poleninin bulunma oranının genellikle %45'in üzerinde olması gereklidir [3].

Balın bileşimi alındığı kaynağın türüne, üretildiği döneme ve üretim metoduna göre değişiklik göstermekle birlikte yapısındaki temel madde karbonhidrattır. Genel olarak yaklaşık %80'i çeşitli şekerlerden, %17'si sudan, geri kalan %3'ü de başta enzimler olmak üzere mineraller, vitaminler, organik asitler, aminoasitler ve aroma maddeleri gibi değerli bileşenlerden meydana gelmektedir [4], [5]. Ayrıca bal, başta serbest ve esterleşmiş aromatik asitler ve flavonoidler olmak üzere polifenolik bileşikler açısından zengin bir besin maddesidir.

Polifenoller, bitkilerde doğal olarak oluşan ve 8000'i aşkın farklı yapıda gözlenen önemli bileşiklerdir. Bitkilerde genelde savunma amacıyla üretilen ikincil metabolitlerdir. Polifenoller yapıları yönünden ondan fazla grupta toplanabilir. Fenolik asitler, basit fenoller, kumarinler ve izokumarinler, ksantonlar, stilbenler, naftokuinonlar, antakuinonlar, flavonoidler ve ligninler on bileşik grubu oluşturur. Bu grupların en önemlisi, beş binden fazla tanımlanmış bileşiğe sahip flavonoidlerdir. Flavonoidlerin antialerjik ve antibakteriyel özelliklere sahip olduğu bilinen antioksidan etkili doğal maddelerdir [6].

Gıdalardaki polifenollerin kanser önleyici, anti-enflamatuar ve antioksidatif faaliyetler gibi insan sağlığında önemli rol oynayan etkilerinin olduğu düşünülmektedir. Antioksidan polifenollerin en önemlileri flavonoid ve fenolik asit sınıflarıdır. Çay, şarap, meyve ve sebzeler gibi pek çok gıdanın antioksidan özelliklerinin en önemli sorumlusunun bu maddeler olduğu düşünülmektedir [7]. Bununla birlikte, bu bileşenlerin Türk ballarındaki varlığı ve Türk ballarının polifenol profilleri arasındaki farklar üzerine yapılmış çok az sayıda çalışma vardır.

Balda genellikle tespit edilmiş olan fenolikler, serbest fenoller, fenolik asitler, polifenoller, antosiyaninler, prosiyanidinler ve pigmentlerdir. Balın fenolik bileşenlerinin profili ve miktarları, nektarın alındığı bitkilere, arının türüne, mevsime ve çevresel değişkenlere ve depolama alanının sıcaklık ve ışık gibi faktörlerine göre değişmektedir ve toplam fenolik içeriğin 5 mg/kg ile 1300 mg/kg arasında değiştiği belirtilmiştir [8]. Ayrıca balın işlenmesi sırasında uygulanan tekniklerin antioksidan kapasite üzerinde etkili olduğu da belirtilmektedir [9], [10].

Fenolik asitler ve polifenoller gibi fenolik bileşenler, balın botanik orijininin belirlenmesinde gösterge olarak kullanılabilmektedir. Farklı çiçek ballarındaki fenolik bileşenlerinin bileşimi ve miktarında önemli farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Örneğin, süpürge otu (*Erica sp.*) balı, yüksek oranda fenolik asit türevleri ve düşük oranda flavonoidler ile karakterize edilmektedir. Limon ve biberiye balında ise flavonoidler ana bileşendir. Çiçek ballarında bazen sadece bireysel bir fenolik bileşik potansiyel gösterge olarak tanımlanabilmektedir. Elajik asit, süpürge otu balı için; kampferol, biberiye balı için, rosmarinik asit ise kekik balı için karakteristik bileşenlerdir [11], [12].

Deadman'ın 2009 yılında [13] Yeni Zelanda'nın manuka (*Leptospermum scoparium*) balı üzerine yaptığı araştırmada, 31 adet Manuka balı ve 8 adet farklı türden ballar incelenmiştir, bu örneklerin flavonoid profilinin esas olarak pinobanksin (0,27±0,04 mg / 100 g bal), pinosembrin (0,17±0,02 mg / 100 g bal), luteolin (0,14±0,02 mg / 100 g bal) ve krysin'den (0,13±0,02 mg / 100 g bal) oluştuğu ve bu 4 flavonoidin balların toplam flavonoid içeriğinin% 61'ini oluşturduğu tespit edilmiştir [13].

Bruce R. D'Arcy'nin Avustralya Çiçek Ballarındaki Antioksidanlar üzerine yaptığı bir derlemede değindiği bir çalışmada Tanzanya bölgesinden on adet "Leatherwood" (*Eucryphia lucida*) bal numunesi incelenmiştir. Bu numunelerde fenolik asit olarak kafeik asit ve flavonoidlerden ise trisetin, pinobanksin, luteolin, pinosembrin ve krysin tespit edilmiştir. Ayrıca birçok tanımlanamayan fenolik asit de görülmüştür. Çalışmada incelenen on bal numunesindeki flavonoid konsantrasyonları, 638,7 ila 1579,1 µg/100 g bal (ortalama 901,2 µg/100 g bal) arasında değişirken, fenolik asit konsantrasyonları 1177,8 ile 2718,8 µg/100 g bal arasında tespit edilmiştir (ortalama 2066,6 µg/100 g bal). Leatherwood balının çok fazla flavonoid içermediği, ancak birçok fenolik asit açısından zengin olduğu tespit edilmiştir [14].

Bazı ballar, bitki emici yaprak bitleri, kabuklu bitler ve koşnillerin salgılarından kaynaklanır ve salgı (balçiği) balı olarak adlandırılırlar. Bu balda görülen bazı bileşikler, konukçu bitkide bulunmazlar ve bal arıları, mikroorganizmalar ve/veya böcekler tarafından sentezlendiğini ileri sürülür [15]. Bogdanov tarafından yapılan bir çalışmada [16] antimikrobiyal açıdan aktif bir flavanon olan pinosembrin, farklı kökenli ballar üzerinde yapılan bir çalışmada 12 farklı bal örneğinden 11'indegörülmüştür. Buna ek

olarak, Anklam [17] tarafından yapılan başka bir çalışmada pinosembrin çiçek ve salgı kökenli dört İsviçre balında bulunmuştur. Joerg ve Sontag [18] tarafından yapılan bir çalışmada içeriğinde büyük miktarda salgı (balçiği) balının da bulunduğu orman çiçeği ballarında 3,4-dihidroksibenzoik asit (> 5 mg/kg) yüksek konsantrasyona sahip olduğu gözlenmiştir. Steeg ve Montag [19, 20] tarafından yapılan iki ayrı çalışmada serbest protokateşuik asit konsantrasyonu salgı (balçiği) ballarında 3,4-6,8 mg/kg, diğer kaynaklı ballardan daha yüksek tespit edilmiştir, bu sonuç bizim çalışmamızda da teyit edilmiştir.

Haroun tarafından [21] 2006 yılında Türkiye'de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarının fenolik asit ve flavonoid profilinin belirlenmesi üzerine verilen bir doktora tezinde salgı balı olarak çam, meşe ve çiçek balı olarak pamuk, kestane, ayçiçek, yayla, karısık çiçek ve narenciye olmak üzere toplamda 44 bal numunesi incelenmiştir. Kafeik asit, *p*-kumarik asit, pinosembrin ve krisin tüm numunelerde tespit edilmiştir. Tüm salgı ballarında yüksek miktarda protokateşuik asit tespit edilmişken çiçek ballarında hiç protokateşuik asit bulunmamıştır. Meşe balı yüksek ellajik asit içeriği ile çam balından ayrılmıştır. Kampferole salgı ballarında hiç rastlanmamışken çiçek ballarında tespit edilmiştir. Ancak farklı türlerdeki çiçek ballarını birbirinden ayırabilecek farklılıkta flavonoid profilleri ortaya konulamamıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bal binlerce yıldır insanoğlunun sağlık ve enerji kaynağı olarak kullandığı bir gıdadır. Geçmişten gelen ve günümüzde yapılan çalışmalarla da kanıtlanmış bir biçimde bal çeşitli sağlık faydaları olan bir gıdadır. Balın sağladığı bu faydaların biyokimyasal sebepleri tam olarak anlaşılamamıştır. Örneğin balın antimikrobiyal etkisi, içeriğindeki farklı maddelere ve balın botanik kaynağına bağlıdır. Balın düşük su aktivitesi, bakteriyel gelişmeyi engeller. Balın içinde doğal olarak bulunan glikoz oksidaz enzimi antibakteriyel etki gösteren hidrojen peroksiti üretir, ancak peroksit üretim kapasitesi aynı zamanda balın katalaz aktivitesine de bağlıdır. Ayrıca, peroksit dışında farklı kimyasal kaynaklı başka antibakteriyel maddeler de vardır. Örneğin, aromatik asitler, fenolik maddeler ve flavonoidler [22].

Bu çalışmada balın fonksiyonel ve biyoaktif özellikleri antioksidan kapasite, toplam fenolik içeriği ve fenolik bileşik profili bakımından incelenmiştir. Bal türleri arasındaki

farklılıkları ortaya koymak amacıyla Türkiye'de sıklıkla üretilen farklı bal türlerinin bu özellikleri açısından incelenmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada incelenen bal cinsleri arasında çam balının fonksiyonel ve biyoaktif içeriğinin diğer ballardan daha yüksek olacağı varsayılmaktadır.

BÖLÜM 2

BAL

Bal, arıcılığın hem niceliksel hem de ekonomik açıdan en önemli ürünüdür. Aynı zamanda eski zamanlarda insanoğlunun kullandığı ilk arı ürünüdür. Bal kullanımının tarihi insanlık tarihine paraleldir. Neredeyse her kültürde bir gıda kaynağı olarak kullanımının kanıtları bulunabilir, bunu dünyanın pek çok yerinde insana sunulan tek konsantre şeker formu olmasına borçludur [23].

2.1 Balın Tanımı

Bal milattan önceki dönemlerden beri şekerli besin olarak bilinen en önemli gıdadır. Aslında sindirimi kolay monosakaritlerin derişik bir çözeltisi halinde olduğu için yeterli miktarda enerji veren bir gıdadır [24].

Bal, balarısı *Apis mellifera*'nın çiçeklerden aldığı nektardan yaptığı tatlı, vizkös bir maddedir. Bilinen tarih süresince bu tatlı gıda sadece bir tat verici gıda maddesi olmanın ötesinde, diğer arı ürünleri (arı sütü, polen, propolis, balmumu ve arızehri) ile beraber tedavi amacıyla da kullanılagelmiştir [25], [26], [27].

Ilıman iklimlerde bal başlıca çiçeklerin nektarından ve salgıdan üretilir. Öteki iklimlerde arılar ekstrafloral nektarları, şekerkamışı ve bazı bitkilerin özsuları gibi maddeleri de kullanabilirler. En önemli hammadde olan floral nektar ve salgı yüksek bitkilerin iletim sistemlerinin özsuyundan kaynaklanırlar [24].

Çam balı, bal arılarının Akdeniz iklimine özgü çam ağaçlarının üzerinde yaşayan bir böceğin salgısını toplayarak elde ettiği bir bal türüdür. Çam balının üretiminde, çam

pamuklu koşnili, çam pamuklu biti ya da halk arasında basra böceği (veya balsıra böceği) olarak da adlandırılan bir böceğin salgısına ihtiyaç vardır. Bu böceğe literatürde "*Marchalina hellenica*" denilmektedir. Basra (balsıra) böceği çam ağaçlarının özsuyunu delici emici organları vasıtasıyla alır ve ardında tatlı bir madde salgılar. Salgılanan tatlı sıvı bal arıları tarafından alınır, petek gözlerine doldurulur ve kovan içindeki arılar tarafından suyu uçurularak çam balına dönüştürülür. Dünyadaki çam balı üretiminin %90'ı Türkiye'de gerçekleşmektedir [28].

White vd. [29] tarafından balın dayanıklılığı, "Bal, yıllar boyu depolaması sırasında lezzetinde ve renginde sadece küçük değişiklikler gerçekleştiği için nispeten dengeli bir gıda maddesi olarak kabul edilir. Kuralına uygun şekilde olgunlaştırılmış ve hasat edilmiş balın, ozmofilik mayalar haricinde mikroorganizmalar tarafından bozulmayacağı ve ozmofilik mayaların ise ancak nemi %17'nin üstünde olduğu durumlarda bozulmaya sebep olduğu iyi bilinmektedir. Balın kristalleşmesi, sıvı bölümün nem içeriğinde bir artışa neden olduğu için bu tür bir bozulma olasılığını artırır." şeklinde ifade edilmektedir.

Türk Dil Kurumu [30]'nun sözlüğünde bal, "Arıların bitki ve çiçeklerden topladıkları bal özünden yapıp kovanlarındaki petek gözlerine doldurdukları, rengi beyazdan esmere kadar değişen tatlı, koyu, sıvı madde" olarak tanımlanmaktadır.

Bal, Türk Gıda Kodeksi 2000/39 sayılı Bal Tebliği [31]'nde "Bal arılarının çiçek nektarlarını, bitkilerin veya bitkiler üzerinde yaşayan bazı canlıların salgılarını topladıktan sonra, kendine özgü maddelerle karıştırarak değişikliğe uğratıp, bal peteklerine depoladıkları tatlı madde" olarak tanımlanmıştır.

İnsanoğlunun gelişimi süresince çeşitli evrelerde çeşitli amaçlarla kullanım alanı bulan bal hala sırrı çözülemeyen ancak birçok insan tarafından sevilerek tüketilen bir gıda ürünüdür. İlk insanlar balı ağırlıkla açık yaralarına ilaç olarak kullanmışlardır [32], [33], [34]. Zaman içerisinde yiyecek olarak kullanım ağırlık kazanmış ve balın türlü çeşitleri pazara sunulmuştur [35].

2.2 Balın Bileşimi

Balın bileşimi, rengi, aroması ve lezzeti temel olarak üretildiği alandaki çiçeklere, coğrafi bölgelere, iklim ve bal arısı türlerine bağlıdır ve ayrıca hava şartları, işleme koşulları, ambalajlama ve depolama süresinden de etkilenir. Bal esas olarak şekerlerden ve enzimler, aminoasitler, organik asitler, karotenoidler, vitaminler, mineraller ve aromatik maddeler gibi diğer minör bileşenlerden oluşan doğal bir besindir. Çok zengin biyolojik etkiler sergileyen ve doğal antioksidan gibi davranan flavonoidler ve fenolik asitler açısından da zengindir [36]. Bal arıları tarafından toplanan nektar ya da bal çiği, toplam ağırlığın %80'ine kadar su içerir. Kovanda arılar nektardan suyu uzaklaştırır ve bala enzim içeren glandüler salgılarını eklerler. Eklenen enzimlerden biri, sakarozu fruktoz ve glukoza çeviren invertazdır. Sakaroz, fruktoz ve glukozun 35°C civarındaki çözünürlükleri nedeniyle son derece yüksek bir şeker konsantrasyonu vardır. Balın su içeriği %18,6'dan yüksek olmadığı sürece, bal fermantasyon riskinden aridir [37]. FAO'nun bir yayınında verilen ABD ballarının ortalama kompozisyonu ve değer aralıklarına ait veriler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2. 1 ABD ballarının ortalama kompozisyonu ve değer aralıkları [38]

Bileşen	Ortalama	Std. Spm.
Su	17,2	1,5
Fruktoz	38,2	2,1
Glukoz	31,3	3
Sakaroz	1,3	0,9
Maltoz (indirgen disakaritler)	7,3	2,1
Yüksek şekerler	1,5	1
Serbest asitler (glukonik asit olarak)	0,43	0,16
Lakton (glukolakton olarak)	0,14	0,07
Toplam asit (glukonik asit olarak)	0,57	0,2
Kül	0,169	0,15
Azot	0,041	0,026
pH	3,91	-
Diyastaz değeri	20,8	9,8

2.2.1 Ana Bileşenler

Balın ana bileşenleri %13 ila %26 arasında değişen oranlarda su, %45 ila %85 arasında değişen oranlarda monosakaritler (fruktoz ve glukoz), balın cinsine göre değişen oran ve türlerde disakkaritler (sakkaroz, maltoz, izomaltoz, turanoz, izomaltoz, trehaloz, maltuloz ve nigeroz vb.), yine balın cinsine göre değişen oran ve türlerde trisakkaritlerdir (erloz, maltortrioz, melezitoz, 1-kestoz, rafinoz vb.).

Yapılan bir çalışmada dört ülkede üretilen *Apis mellifera*'dan elde edilen 1063 balın su içeriği değerleri %13,4 ila % 26,6 değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir [37]. Yapılan başka bir çalışmada ABD'de satılan balların fruktoz içeriği %27,2 ila %44,3 arasında tespit edilmiştir, yine aynı çalışmada incelenen balların glukoz içerikleri ise %22,0 ila % 40,7 arasında çıkmıştır [23]. Balın üretildiği bitkiye veya salgı kaynağına göre değişsede genel olarak balların fruktoz içeriği glukoz içeriğinden daha fazladır. Kolza (*Brassica napus*) ve karahindiba (*Taraxacum officinale*) bitkilerinden üretilen ballar istisna durumundadır [36].

2.2.2 Minör Bileşenler

Bal yaklaşık 200 madde içeren bir gıdadır [36]. Escuredo vd. yaptığı bir çalışmada incelenen 187 bal numunesi karbonhidrat, protein, yağ ve mineral içerikleri (Potasyum, Kalsiyum, Demir, Magnezyum, Sodyum, Fosfor, Çinko ve Bakır) açısından incelenmiştir. Ballarda ortalama %0,76 oranında protein tespit edilmişken, beklendiği üzere yağ çıkmamıştır. Toplam mineral miktarı 1880 mg/kg bulunmuştur. Bu miktarın büyük çoğunluğunu 1527 mg/kg ortalama değer ile potasyum oluşturmaktadır. Kalsiyum, fosfor, magnezyum, sodyum, demir, çinko ve bakır sırasıyla 118, 79, 74, 70, 7, 2.1 ve 2.1 ortalama ile potasyumu takip etmektedir [39].

Polifenoller, bitkilerde 8000'i aşkın farklı yapıda oluşan önemli bileşiklerdir. Bitkilerde genelde savunma amacıyla üretilen ikincil metabolitlerdir. Polifenoller yapıları yönünden ondan fazla grupta toplanabilir. Fenolik asitler, basit fenoller, kumarinler ve izokumarinler, ksantonlar, stilbenler, naftokuinonlar, antakuinonlar, flavonoidler ve ligninler on bileşik grubu oluşturur. Bu grupların en önemlisi, beş binden fazla tanımlanmış bileşiğe sahip flavonoidlerdir. Flavonoidlerin antialerjik ve antibakteriyel

özelliklere sahip olduğu bilinen antioksidan etkili doğal maddelerdir [6]. Balda bulunan fenolikbileşenler, serbest fenoller (uçucu bileşenler), fenolik asitler, polifenoller (genellikle flavonoidler şeklinde), antosiyaninler, prosiyanidinler ve pigmentlerdir. Balın toplam fenolik içeriği ve içerdiği fenolik maddelerin varyasyonu temel olarak üretildiği alandaki çiçeklere, coğrafi bölgelere, iklim ve bal arısı türlerine bağlıdır ve ayrıca işleme ve depolama koşullarından da etkilenir. Balların fenolik madde içeriklerinde 5 ppm ile 1300 ppm arası değerlere rastlanmıştır. Ayrıca işleme metotlarının balların antioksidan kapasiteleri üzerine de etkisinin olduğu gözlenmiştir [9],[10]. Koyu renkli balların fenolik bileşen içeriklerinin, genellikle açık renkli ballara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [11]. Balda polifenolik asitler ve flavonoidler bulunduğu bilinmektedir. Polifenolik asitler hidroksibenzoik asitler ve hidroksisinamik asitler olmak üzere iki grupta toplanırlar ve bal bu iki grup polifenolik asidi de ihtiva eder [12]. Bitki kaynaklarına göre balın polifenol içeriğinin farklılık gösterdiği belirtilmektedir.

Karabuğday balının en yüksek polifenol içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Balda tespit edilen polifenoller protokateşuik asit, gallik asit, klorojenik asit, *p*-hidroksibenzoik asit, vanilik asit, şiringik asit, kafeik asit, *p*-kumarik asit, benzoik asit, ferulik asit, sinamik asit ve hidroksisinamik asittir [40]. Balın orijini, içinde bulunan polifenolik asit çeşidini de etkiler. Salgı ve çiçek ballarından toplam 44 çeşit balın kullanıldığı bir çalışmada kafeik ve *p*-kumarik asit tüm çeşitlerde bulunurken protokateşuik asit varlığı çiçek ve salgı ballarında farklılık göstermiştir. Bu asit tüm salgı ballarında tespit edilmiş fakat çiçek ballarının tamamına yakınında bulunmamıştır [21].

Polifenolik asitlerde olduğu gibi flavonoid içeriği de kaynağa göre çeşitlilik göstermektedir. Genel olarak balda bulunan flavonoidler mirisetin, rutin, kampferol, luteolin, apigenin, hesperetin, trisetin, kuersetin, pinobanksin, flavon, krisin, pinosembrin, galangin, ramnetin, naringenin ve pinostrobindir [12], [40], [41], [42]. Yapılan çalışmalarda pinosembrin ve krisin tüm ballarda tespit edilmiştir. Kampferol ise salgı ballarında hiç saptanmamışken çiçek ballarının çoğunda mevcuttur [21].

Tezcan vd. [43], Karadeniz bölgesindeki kestane, roden, Anzer, çiçek, akasya ve çam ballarında yaptıkları çalışmada kestane, çam ve Anzer balının diğer ballara göre daha yüksek fenolik madde içeriğine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

2.3 Antiradikal Aktivite

Antiradikal aktivite ya da antioksidan kapasite, balın gıda sistemleri ve insan sağlığı içindeki oksidatif reaksiyonları azaltma kabiliyeti ve potansiyeli olarak tanımlanabilir. Özellikle, bu oksidatif reaksiyonlar, gıda ürünlerinde zararlı reaksiyonlara (örn., ette lipid oksidasyonu ve meyve ve sebzelerde enzimatik renk değişimleri) ve kronik hastalıklar, kanser gibi olumsuz sağlık etkilerine neden olabilir. Balda doğal olarak oluşan antioksidanlar antioksidan kapasiteye katkıda bulunurlar. Bu bileşikler flavonoidler, fenolik asitler, bazı enzimler (örn. glikoz oksidaz, katalaz), askorbik asit, karotenoid benzeri maddeler, organik asitler, Maillard reaksiyon ürünleri, amino asitler ve proteinlerdir. [7]

2.3.1 Antioksidan Bileşikler

Birçok devlet ve uluslararası kurum son zamanlarda, insanlığın daha uzun ve sağlıklı bir ömür sahibi olmasını sağlamak için yeni kavramlar uygulamaya başlamıştır. Özellikle odakları, "hastalıkları iyileştirmek"ten "insanların hastalanmasını engellemek" ve "insanların sağlık ve esenliklerini korumak" yönüne doğru yavaş yavaş yönlendirilmektedir ve herkesin dikkati sağlıklı yaşam biçimlerine, sağlıklı gıdalara ve faydalı takviyelere doğru kaymaktadır [44]. Sağlıklı yaşam ve sağlıklı gıdalar ise genel olarak hücre yıpranmasına sebep olan serbest radikallerin önlenmesi ile anılmaktadır. Serbest radikallerin hücre yıpratıcı aktivitelerine engel olan bileşikler antioksidanlardır. Özetle; canlı yaşamında önemli yeri olan antioksidanlar oksidasyonu engelledikleri ve/veya geciktirdikleri bilinen bileşiklerdir. Antioksidanlar;

1. Radikaller ile reaksiyona girerek
2. Metal katalistleri kelatlayıp prooksidan olmalarını sağlayarak
3. Bazı enzimleri inhibe ederek veya aktifleştirerek
4. Başka antioksidanları rejenere ederek
5. Serbest radikalleri zincir reaksiyonlarda engelleyerek

fonksiyon gösterirler [45].

Genel halk, tıp ve beslenme uzmanları, sağlık bilimi ve gıda bilimi araştırmacıları, tükettiğimiz gıdalardaki antioksidan kapasiteyi ve bileşenleri ortaya çıkarmaya büyük bir ilgi duymaktadırlar. Gıdaların bileşiminin karmaşıklığı nedeniyle her antioksidan bileşiğin ayrılması ve tek tek incelenmesi masraflı ve verimsizdir, ayrıca bir gıda karışımındaki antioksidan bileşikler arasında olası sinerjik etkileşimler bu yöntemle göz ardı edilmiş olur. Bu nedenle, araştırmacılara, hastalıkların önlenmesinde kompleks matrislerin antioksidan etkinliğini hızlı bir şekilde ölçebilecek uygun bir yöntem bulunması beklenmektedir. Bununla birlikte, bu tür kabul edilmiş "tek" bir yöntem henüz geliştirilmemiştir. Toplam antioksidan kapasiteyi ölçen her metodun bazı eksik yanları bulunmaktadır[46].

2.3.2 Antioksidan Kapasite Tespit Metotları

Antioksidan bileşenler hakkındaki çalışmalar incelendiğinde birçok bilim insanının antioksidanların etkisini tanımlamak için değişik terminoloji kullandığı görülür. Bu terminolojiler toplam antioksidan aktivite, toplam antioksidan kapasite, toplam antioksidan güç, toplam antioksidan parametre, toplam antioksidan etkinlik, toplam antioksidan potansiyel, toplam antioksidan potens'dir.

Bileşiklerin aktivitesinden bahsetmek, reaksiyonun geliştiği, sıcaklık, basınç, ortam ve diğer bileşenler gibi koşulları net olarak belirtilmedikçe anlamsız bir ifadedir. Metoda özel belirli koşullardaki kimyasal aktiviteyi ölçmeye dayanan metotlar ile belirlenen antioksidan aktiviteyi "toplam antioksidan aktivite" diye adlandırmanın doğru olmayacağı açıktır. Bu sebeple farklı deney koşullarında elde edilen sonuçlar için "kapasite" teriminin "aktivite" yerine kullanılması daha uygun olacaktır. En doğrusu ölçüm metodunu tam olarak tanımlayan “peroksil radikal süpürücü kapasite”, “süperoksit süpürücü kapasite”, “demir iyonu indirgeme kapasitesi” gibi adlandırmaları kullanmak olacaktır.

Antioksidan kapasite tespiti için kullanılan yöntemler, temelde kimyasal reaksiyon türleri yönünden iki grupta sınıflandırılabilir.

1- Hidrojen Atomu Transferi (HAT) türü

2- Elektron Transferi (ET) türü

HAT türü metotlarda genellikle yarışmalı reaksiyon kinetiği gözlenir ve sonuç hesaplaması kinetik eğrilerine dayanır. Bu metotlarda çoğunlukla bir sentetik serbest radikal oluşturucu, oksitlenecek bir prob ve bir antioksidan vardır. ET türü metotlarda reaksiyonun sonlanması için bir gösterge olarak kullanılan bir oksidan (eş zamanlı olarak prob göreviyle reaksiyon takibinde de kullanılır) ve redoks reaksiyonu gözlenir. Her iki türde de numunelerin koruyucu kapasiteleri yerine radikal veya oksidan yok etme kapasiteleri ölçülür. HAT türündeki metotlar genellikle azo bileşiklerinin bozunması ile meydana çıkan peroksil radikallerinin numunedeki antioksidan bileşikler ve metot gereği verilen substrat tarafından yarışmalı olarak süpürülmesi prensibi ile çalışır. HAT metotlarına örnek olarak aşağıdaki yöntemler verilebilir:

- ✓ Oksijen Radikal Absorbans Kapasitesi (ORAC)
- ✓ Toplam Oksiradikal Süpürme Kapasitesi (TOSC)
- ✓ Crocin Bleaching
- ✓ Toplam Radikal Yakalama Antioksidan Kapasitesi (TRAP)

ET türündeki metotlar, bir oksidan maddenin indirgemesi ile oluşan renk değişiminden antioksidan maddeye ait kapasitesinin tahminine dayanır. Antioksidan konsantrasyonu ne kadar yüksekse renk değişimi de o derece yoğun olur. ET metotlarına örnek olarak:

- ✓ Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC) ölçümü
- ✓ Folin-Ciocalteu reaktifi (FCR) ile toplam fenolik madde analizi
- ✓ CUPRAC (Bakır(II) İndirgeyici Antioksidan Kapasite)
- ✓ DPPH kullanarak “toplam antiradikal aktivitesi” ölçüm yöntemi
- ✓ Ferrik iyonu indirgeme antioksidan gücü (FRAP)ölçümü

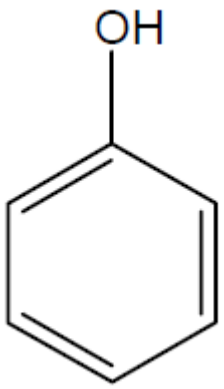
Literatürde 20'den fazla antioksidan kapasite analiz metodu vardır. Gıda maddelerinin antioksidan kapasiteleri söz konusu ise antioksidan kapasite seçilen analiz yöntemi ile son derece ilişkilidir. Bu sebeple tespit edilen antioksidan kapasite ile gıda maddesinin toplam fenolik içeriği tam olarak ilişkili olmayabilir [47]:

2.3.2.1 DPPH

DPPH• (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil), yedek elektronun tüm molekül üzerindeki delokalizasyonu nedeniyle kararlı bir serbest radikaldir. Bu şekilde DPPH• çoğu serbest radikalin aksine dimerize olmaz. DPPH• molekülündeki delokalizasyon, 520 nm civarında maksimum absorbansı olan mor rengin oluşumunu sağlar. DPPH• bir hidrojen verici ile reaksiyona girdiğinde, indirgenmiş (moleküler) form (DPPH) oluşur ve mor rengin kaybolması bu duruma eşlik eder. Bu nedenle, absorbansın azalması, antiradikal aktivite ile doğrusal ilişki gösterir. Butil Hidroksi Toluen(BHT), Troloks ve Gallik Asit gibi bileşikler standart antioksidanlar olarak kullanılır [48].

2.4 Polifenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, bir aromatik halkaya doğrudan bağlı bir veya daha fazla hidroksil grubuna sahip olan bileşiklerdir. Fenol (Şekil 2.1), grubun tamamının dayandığı yapıdır. Bu durumda aromatik halka elbette benzendir [49].



Şekil 2. 1 Fenol bileşiği

Fenollerin pek çok yönden hidroksil grubunun bir karbon zincirine bağlı olduğu alifatik yapılara sahip alkollere benzer olduğu görülür. Bununla birlikte, fenolik hidroksil grubu, aromatik halkanın varlığından etkilenmektedir. Aromatik halka nedeniyle fenolik hidroksilin hidrojeni kararsız olup bu da fenolleri zayıf asitler haline getirir [49].

Polifenoller, bir veya daha fazla benzen halkasına bağlı birden fazla fenolik hidroksil grubuna sahip olan bileşiklerdir. Bu terim, insanlara fenol moleküllerinden oluşmuş bir polimeri düşündürdüğü için yanıltıcıdır. Fenolik bileşikler bitkilerin karakteristik

bileşikleridir ve bu grup genellikle serbest bileşikler yerine esterler veya glikozitler olarak bulunur. Herhangi bir matristen fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu söz konusu ise bu konuyu dikkate almak gerekir [49].

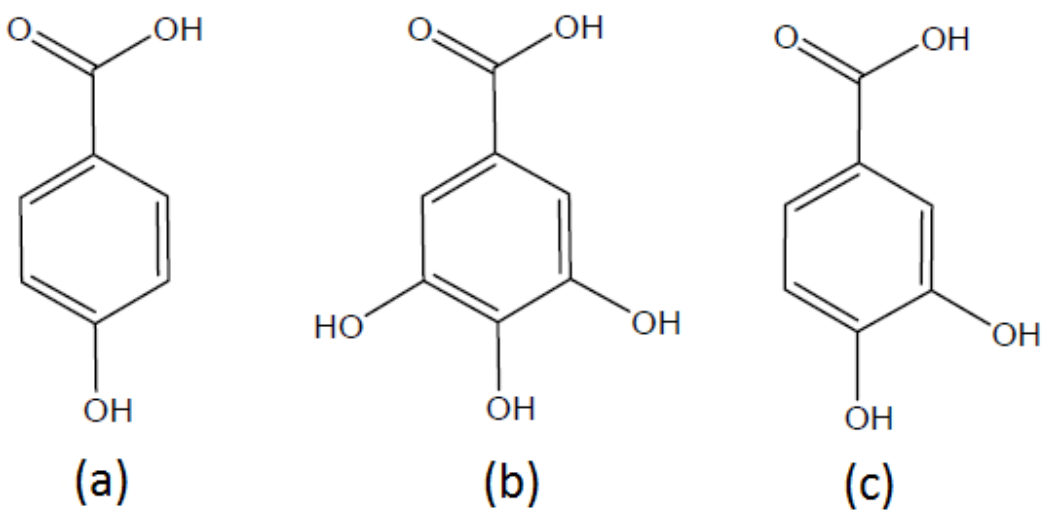
Fenolik terimi çok geniş ve çeşitli kimyasal bileşikleri kapsar. Bu bileşikler, çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Vermerris ve Nicholson [49]'te bu bileşikleri, molekül içindeki karbonların sayısına göre gruplar halinde sınıflandırmıştır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2. 2 Fenolik bileşiklerin sınıflandırılması [49]

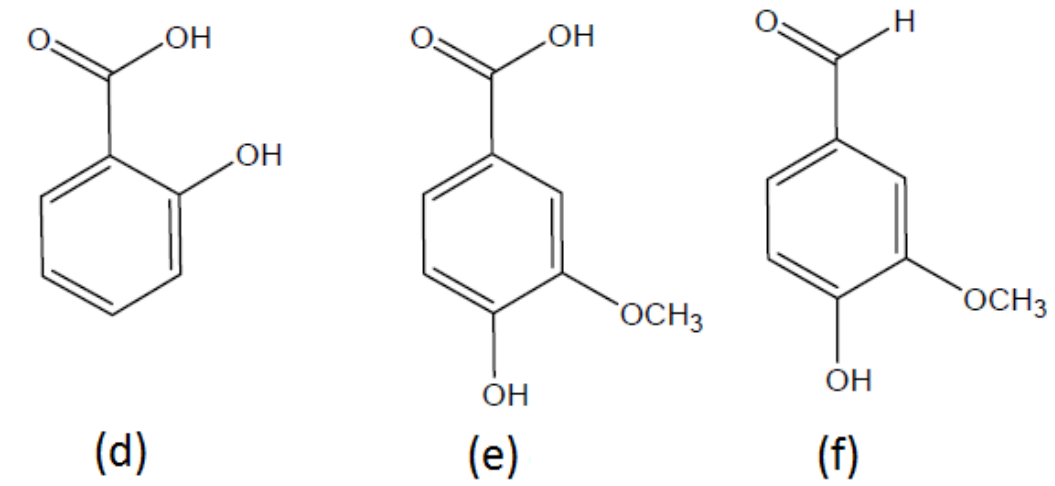
Yapı	Sınıf
C6	Basit fenolikler
C6-C1	Fenolik asitler ve ilgili bileşikler
C6-C2	Asetofenonlar ve fenilasetik asitler
C6-C3	Sinnamik asitler, sinnamil aldehitler, sinnamil alkoller
C6-C3	Kumarinler, izokumarinler ve kromonlar
C15	Kalkonlar, auronlar, dihidrokalkonlar
C15	Flavanlar
C15	Flavonlar
C15	Flavanonlar
C15	Flavanonoller
C15	Antosiyanidinler
C15	Antosiyaninler
C30	Biflavoniller
C6-C1-C6, C6-C2-C6	Benzofenonlar, ksantonlar, stilbenler
C6, C10, C14	Kinonlar
C18	Betasiyaninler
Lignanlar, Neolignanlar	Dimerler veya oligomerler
Lignin	Polimerler
Tanninler	Oligomerler veya polimerler
Flobafenler	Polimerler

2.4.1 Fenolik asitler ve ilgili bileşikler

Hidroksi-benzoik asitler, bir fenol üzerinde sübstitüye bir karboksil grubunun varlığı ile karakterizedir. Örnek olarak p-hidroksibenzoik asit (a), gallik asit (b), protokateşuik asit (c) (Şekil 2.2), salisilik asit (d) ve vanillik asit (e) (Şekil 2.3)sayılabilir. Bir karboksil grubunun yerine bir aldehit grubuna sahip vanilin (f) (Şekil 2.3) gibi hidroksibenzoik aldehitlerde vardır.



Şekil 2. 2 p-hidroksibenzoik asit (a), gallik asit (b)ve protokateşuik asit (c) [49]



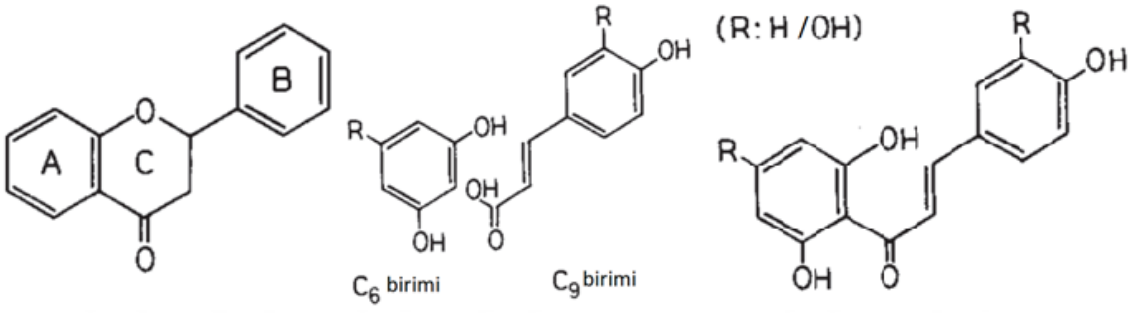
Şekil 2. 3 Salisilik asit (d), vanillik asit (e) ve hidroksibenzoik aldehit vanilin (f) [49]

2.4.2 Flavonoidler

Flavonoidler, tamamı C6-C3-C6 yapısına sahip olan 15 karbonlu bileşikleridir. Flavonoidler, genel yapılarına dayanarak üç büyük sınıfa ayrılabilir. Tüm sınıflar için genel yapı aynıdır, iki benzen halkası üç karbonlu bir grup tarafından birbirine bağlanır. Bileşiklerin sınıflandırılmasını belirleyen C3 grubunun yapısıdır [49].

Flavonoid karakterli tüm bileşiklerin altında yatan yapısal temel, iki benzen halkasının (A ve B) birbirine oksijen içeren pyrane halkası (C) aracılığıyla birleştirildiği bir sistemi temsil eden 2-fenil-benzo-y-pyrane veya flavane çekirdeği olarak adlandırılan yapıdır (Şekil 2.5). Biyogenetik olarak, 'asetat yolu' olarak adlandırılan yolak ile oluşan ve bir resorsinol veya floroglobulin parçası içeren A halkası (C6 halkası), 'Şikimat yolu' olarak adlandırılan

yolak ile oluşan B halkasını (C9 birimi) içeren doymamış fenolik asitin karboksil grubu ile birleşmiştir (Şekil 2.5). Meydana gelen birleşme ürünleri olan kalkonlar hala C halkası içermezler ve flavan türevlerini oluşturmak için siklizasyona uğrarlar (Şekil 2.5). C9 ünitesinin yan zincirinin bir hidroksil grubu içerip içermemesine bağlı olarak, iki farklı flavonoid ailesi oluşur: herhangi bir hidroksil grubu mevcut değilse (sinnamik, p-kumarik veya kafeik asit gibi), birleşme 3-desoksiflavonoidlerin oluşumuyla sonuçlanır, C9 ünitesinin bir hidroksil grubu içeren yan zinciri olması durumunda, 3-hidroksiflavonoidler oluşur. Her iki flavonoid grubunda da, O-ve C-glikozidik bağlardaki hidroksil ve metil gruplarının farklı şeker kalıntıları, molekülün farklı konumlarına eklenebilir ve bu ikame edicilerin değişen yerleri, sayıları ve kombinasyonları flavonoid spektrumunun son derece karmaşık dağılımına katkıda bulunur [50].

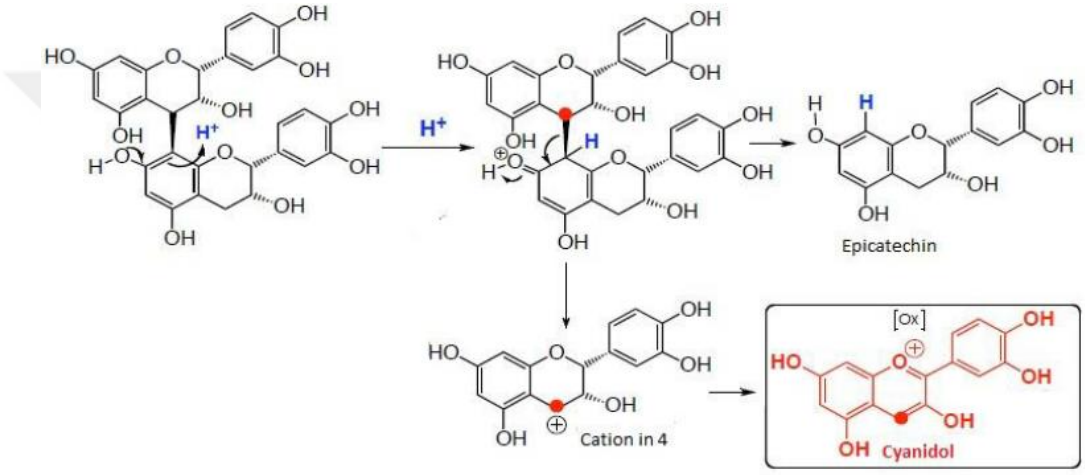


Şekil 2. 4 Flavanoid yapısının oluşumu [50]

2.5 Polifenolik Bileşik Tayin Yöntemleri

Farklı gıdaların fenolik içeriğini ve bileşimini incelemek için birçok farklı yöntem kullanılabilir. En yaygın kullanılanı Folin-Ciocalteu reaktifi kullanılarak toplam fenol içeriğinin analiz edilmesidir [51]. Bu yöntem, hidroksil gruplarının bir fosfomolibdat reaktifi ile reaksiyona sokulmasıyla toplam fenollerin içeriğinin hesaplanmasına dayanmaktadır. Toplam fenol içeriğini ölçen diğer spektrofotometrik analizler, permanganat titrasyonu, demir tuzları ile reaksiyon ve ultraviyole absorbanstır. Monomerik fenolik bileşiklerin tanımlanması ve miktar tayinine gidilmesi genellikle ters faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi (RP-HPLC) kullanılarak elde edilir. Temelde bu yöntem, bileşiklerin, düşük organik çözücüden yüksek organik çözücüye doğru bir eğimle değişen sıvı faz akışı ile polarite farklarına dayanarak ayrılmasını içerir. Düşük bir pH elde etmek için doğal olarak farklı asitler kullanılır. Bu tür sıvı kromatografisi

yöntemlerinde hem ters fazlı silika (C18) [52] hem de polimerik bağlı fenil-etil özellikteki durağan fazlar [53] kullanılabilir. Flavan-3-ol'lerin ölçümü için kullanılan yöntemler çoğunlukla asidik bir ortamda vanilin veya 4-dimetilaminocinnamaldehid (DAC) gibi aldehidik reaktifler ile reaksiyonları içerir [54]. 4-dimetilaminocinnamaldehid (DAC) reaktifi A-halkasındaki tüm serbest meta-hidroksil grupları üzerindeki aromatik halka ile reaksiyona girdiğinden, proantosiyanidinler de bu yöntem ile verilen ölçüm sonucuna dahildir. Bate-Smith tarafından önerilen yöntemin prensibi (Şekil 2.6)., ısıtılmış asidik bir ortamında proantosiyanidinlerin intra-flavonol bağlarının parçalanması yoluyla depolimerize edilmelerine dayanır [61, 62].



Şekil 2. 5 Bate-Smith yönteminin prensibi [56]

2.5.1 Toplam Fenolik İçeriği

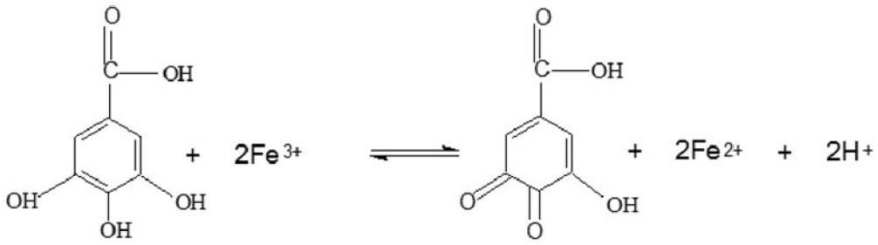
2.5.1.1 Folin-Ciocalteau Metodu

Folin-Ciocalteu analizi doğal ürünlerdeki toplam fenoliklerin miktar tayini amacıyla kullanılmıştır, ancak temel mekanizma bir oksidasyon/redüksiyon reaksiyonudur. Fenolik içerik miktar tayini yöntemi, Folin-Ciocalteu yöntemine dayanmaktadır. Folin-Ciocalteu reaktifi, fosfomolibdik/fosfotungstik asit kompleksini içerir. Bu yöntem, fenolik bileşiklerden alkalik ortamda, bir fosfotungstik/fosfomolibdik kompleks tarafından oluşturulan ve maksimum absorpsiyonun fenolik bileşiklerin konsantrasyona bağlı olduğu bir mavi kromofor oluşturacak şekilde elektron transferi gerçekleşmesine dayanır [63, 64]. Orijinal Folin-Ciocalteu yöntemince, pH ayarlaması için karbonat tampon kullanılmıştır ve dönüm noktası oda sıcaklığında 120 dakika sonra elde edilir, bu

da yöntemin bu hali ile rutin analizler için uygulanmasını zorlaştırır. İndirgenmiş Folin-Ciocalteu reaktifi, 690 ila 710 nm aralığında çalışabilen bir spektrofotometre ile tespit edilebilir. Maksimum renge ulaşmak için gereken süreyi azaltmak amacıyla reaksiyon sıcaklığı kullanıldığı kitler mevcuttur (T = 37ºC). Genel olarak, referans standart bileşik olarak gallik asit kullanılır ve sonuçlar gallik asit eşdeğeri (mg/ml) olarak ifade edilir [59].

2.5.1.2 Prusya Mavisi Metodu

Meyve suyu ve çay gibi sıvı gıdalarda toplam fenolik bileşiklerin konsantrasyonunu ölçmek için, ilk olarak Price ve Butler tarafından [60]'da önerilen ve Graham tarafından [61]'de modifiye edilen ve Pueyo ve Calvo tarafından [62]'de küçük modifikasyonlarla mikroplaklara adapte edilen Prusya Mavisi yöntemi kullanılmaktadır. Kısaca, 100 µL uygun seyreltilmiş numuneye (ultra saf su içinde 1:50 v/v), 0,01 mol/L hidroklorik asitte seyreltilmiş 100 µL bir 0.50 mmol/L demir klorür hekzahidrat ($FeCl_3.6H_2O$) ilave edilir ve resksiyon süresince yaklaşık 2 dakika beklenir. Ardından 100 µL 0.50 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisi ilave edilir ve mikroplakalar 20 saniye çalkalanır. 25° C'de karanlıkta 15 dakika reaksiyon süresinden sonra bir mikroplaka okuyucusu kullanılarak 725 nm'de absorbans ölçülür. Toplam fenolik içerik, gıdanın litresi başına gallik asit eşdeğeri mg olarak ifade edilir. Prusya Mavisi yöntemini kullanarak, ekstraktta bulunan fenolik bileşikler hekzasiyanoferrat (III) iyonu ile reaksiyona girer ve $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$, hekzasiyanoferrat (II) iyonuna $[Fe\ (CN)_6]^{4-}$ indirgenir. Bu iyon, mavi metalik bir kompleks olan $Fe_4[Fe\ (CN)_6]^3$ oluşturmak üzere ferrik iyon Fe^{3+} ile reaksiyona girer [61]. Özet olarak, her iki reaksiyon Şekil 2.7 ve Şekil 2.8 ile açıklanabilir.



Şekil 2. 6 Prusya Mavisi yönteminin prensibi reaksiyon 1 [59]



Şekil 2. 7 Prusya Mavisi yönteminin prensibi reaksiyon 2 [59]

Prusya mavisi metalik kompleksi, Şekil 2.9'de gösterildiği gibi ekstrakttaki fenolik bileşiklerin konsantrasyonuna bağlı olarak sulu ortamda çökelebilir. Bu nedenle, tarama yöntemi olarak Prusya Mavisi yöntemi kullanıldığında örneklerin seyreltilmesi oldukça gereklidir [59].

$$4\mathrm{Fe}^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow \mathrm{Fe}_4[Fe(CN)_6]_{3(s)}.$$

Şekil 2. 8 Prusya Mavisi metalik kompleksi çökelti reaksiyonu [59]

2.5.2 Fenolik Asitler ve Flavonidlerin Kromatografik Analizi

Çeşitli gıdaların içeriğindeki fenolik asitler ve flavonoidlerin nicel analizi ile ilgili literatürde genelde yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) prensiplerine dayanan bir çok metot bildirilmiştir. Yüzyıllardır tatlandırıcı olma özelliğinin ötesinde sağlık faydası amacıyla da tüketilen bal doğal olarak fenolik asitler ve flavonoidler gibi biyoaktif içeriklerinin nicel analizi amacıyla bir çok araştırmacının çalıştığı bir gıda olmuştur.

Literatürde fenolik asitler ve flavonidlerin baldan ekstrakte edilmesi ve niceliksel olarak analizi için birçok farklı metot kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda baldan bileşenlerin ekstraksiyonu için birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Vit vd. [63]'de bal numunelerini hidroklorik asitle pH'ı dürüşülmüş deiyonize suda çözmüş ardından Amberlite XAD-2 dolgulu cam kolonda şekerlerden arındırıldıktan sonra ikincil bir saflaştırma işlemi için Sephadex LH-20 dolgulu kolondan tekrar geçirmiş elde edilen çözelti kuruluğa kadar uçurulup sıvı kromatografisine uygun şekilde metanol içinde tekrar çözmüştür.

Inoue vd. [64]'de manuka balı numunelerini deiyonize suda çözmüş ardından polistiren divinil benzen polimer yapısındaki katı faz ekstraksiyonu (SPE) kolonlarında ön saflaştırmaya tabii tutmuştur. SPE kolonundan metanol ile alınan çözelti kuruluğa kadar uçurulup sıvı kromatografisine uygun şekilde metanol içinde tekrar çözmüştür.

Birçok araştırmacı farklı yayınlarında baldan fenolik asit ve falvonoidlerin ekstraksyionu için Tomás-Barberán vd. [65]'de yaptıkları çalışmada kullandıkları metodu kullanmıştır. Bu metotta bal numuneleri hidroklorik asitle pH'ı düşürülmüş deiyonize suda çözülmüş ardından Amberlite XAD-2 dolgulu cam kolonda şekerlerden arındırılmış sonra dietil eter ile sıvı sıvı ekstraksiyona tabii tutulmuştur. Sıvı sıvı ekstraksiyonunda elde edilen tüm

organik fazlar toplanıp kuruluğa kadar uçurulmuş ardından sıvı kromatografisine uygun şekilde metanol içeren çözgenlerde tekrar çözülmüştür [66], [67], [68], [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77], [78].

Aljadi ve Yusoff [79]'te bal numunelerini asit ile pH seviyesi 3,5'e getirilmiş deiyonize suda çözmüş ardından C18 yapısındaki katı faz ekstraksiyonu (SPE) kolonlarında ön saflaştırmaya tabii tutmuştur. SPE kolonundan metanol-su 50% (v/v) karışımı ile alınan çözelti kuruluğa kadar uçurulmuş ve sıvı kromatografisine uygun şekilde metanolde çözülerek daha sonraki analizlerde kullanılmıştır.

Cabras vd. [80]'de bal numunelerini deiyonize suda çözmüş ardından etil asetat ile sıvı sıvı ekstraksiyona tabii tutmuştur. Sıvı sıvı ekstraksiyonunda elde edilen tüm organik fazlar toplanıp kuruluğa kadar uçurulmuş ardından TLC metodunda saflaştırma yapabilmek için aseton içinde çözülmüştür. %1 N H_2SO_4 kullanılarak TLC üzerinde saflaştırılmış ve kromatografik analize uygun bir çözgende çözülüp HPLC'ye enjekte edilmiştir.

Akyüz vd. [81]'de kafkas ıhlamurundan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda üç farklı yöntem denemiştir. İlk yöntem kafkas ıhlamurunun metanol ekstraksiyonun ardından, sıvı kromatografisine metanol ekstraksiyonun doğrudan enjekte edilmesidir. İkinci yöntem kafkas ıhlamurunun metanol ekstraktının azot gazı altında kuruluğa kadar uçurulmasının ardında deiyonize suda çözülmesi, akabinde dietil eter ve etil asetat ile sıvı sıvı ekstraksiyona tabii tutulması ve birleştirilmiş organik fazları kuruluğa kadar uçurduktan sonra kromatografiye uygun çözgende çözülmesidir. Üçüncü yöntem Kafkas ıhlamurunun metanol ekstraktının azot gazı altında kuruluğa kadar uçurulmasının ardından 2M hidroklorik asit çözeltisinde çözülmesi ve 90 °C'de hidrolize edilmesi ve ardından dietil eter ve etil asetat ile sıvı sıvı ekstraksiyona tabii tutulması ve birleştirilmiş organik fazların kuruluğa kadar uçurulmasının ardından kromatografiye uygun çözgende çözülmesi şeklindedir.

Trautvetter vd. [82]'de ve Kečkeš vd. [83]'da fenolik asitler ve flavonoidlerin kromatografik analizi için ufak değişikliklerle aynı metodu kullanmışlardır. Kullandıkları metotta bal numuneleri %2'lik sodyum klorür çözeltisi ile çözülmüş ardından etil asetat ile 5 kez sıvı sıvı ekstraksiyona tabii tutulmuştur, aynı kapta birleştirilen organik fazlar

kuruluğa kadar uçurulmuş ve sıvı kromatografiye uygun metanol içeren çözgende çözülmüştür.

Fenolik asitler ve flavonoidlerin kromatografik olarak ayrımında birçok farklı sabit faz içeren kolonlar kullanılmıştır. Çalışmalarda en sık rastlanan kolon dolgu maddesi C18 bağlı silica olduğu görülmüştür [63], [66], [67], [68], [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77], [78], [79], [80], [81], [82], [83]. Inoue vd. [64] ise diğer tüm çalışmaların aksine yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ile fenolik bileşiklerin ayrılmasında palmitamidopropilsilan dolgu maddeli (Discovery RP Amide C16) bir kromatografi kolonu kullanmıştır.

İncelenen çalışmalarda fenolik asitler ve flavonidlerin niceliksel olarak tanımlanmasında çok kanallı elektrokimyasal (MED) dedektör, ultraviyole (UV) dedektör, diyot dizisi dedektör (DAD) ve tandem kütle spektrometresi (MSMS) kullanıldığı görülmüştür. DAD ve UV dedektörde sıklıkla kullanılan dalga boylarının 270 nm, 280 nm, 290 nm, 292 nm, 315 nm ve 340 nm olduğu görülmüştür. Inoue vd. [64]'te fenolik bileşiklerin niceliksel tanımlaması için hem çok kanallı elektrokimyasal (MED) dedektör hem de tandem kütle spektrometresi (MSMS) dedektör kullanmıştır. Martos vd. [70]'da DAD kullanarak baldaki 22 farklı fenolik bileşiği incelemiştir. Vit vd. [71]'de ve Weston vd. [72]'de UV dedektör kullanarak baldaki 13 farklı fenolik bileşiği incelemiştir. DAD kullanılan diğer çalışmalarda çalışmanın hedefine göre 1 ile 16 arasında farklı fenolik bileşik incelenmiştir [63], [66], [67], [68], [69], [73], [74], [75], [76], [77], [78], [79], [80]. Kečkeš vd. [83]'da tandem kütle spektrometresi (MSMS) kullanarak baldaki 43 farklı fenolik bileşiği incelemiştir. Trautvetter vd. [82]'de tandem kütle spektrometresi (MSMS) kullanarak baldaki 36 farklı fenolik bileşiği incelemiştir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmada incelenen numunelerden ayçiçek, narenciye, pamuk ve polifloral ballar doğrudan üretici arıcılardan alınmış, orijin doğrulama ve tağşiş kontrollerine tabii tutulmus ve ardından çalışmada kullanılmalarına karar verilmiştir. Çalışmada incelenen çam balı numuneleri ise bir proje için Ar-Ge Merkezine ait kovanlarda (Şekil 3.1) Muğla ilindeki çam balı üretim bölgelerinde çam balı üretim döneminde Ar-Ge Merkezi personeli tarafından üretilmiş numunelerden seçilmiştir.



Şekil 3. 1 Ar-ge merkezi araştırma kovanlarından biri

3.1.1 Bal Numuneleri

Tez çalışmasında kullanılan bal numuneleri ile ilgili bilgiler, sırasıyla ayçiçek baları, narenciye balları, pamuk balları, polifloral ballar ve çam balları için Çizelge 3.1, Çizelge 3.2, Çizelge 3.3, Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te verilmiştir. Numunelerin alındığı yerlerin gösterildiği harita Şekil 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Tez çalışmasında kullanılan ayçiçek balları ile ilgili bilgiler

Numune No	Balın Cinsi	Arıcı Adı Soyadı	Üretildiği şehir
1	Ayçiçek balı	Ali İhsan Fidan	Edirne
2	Ayçiçek balı	Necat Özçakmak	Edirne
3	Ayçiçek balı	Nihat Aydın	Edirne
4	Ayçiçek balı	Hüseyin Ay	Edirne
5	Ayçiçek balı	Kadir Özcan	Edirne
6	Ayçiçek balı	Osman Karayel	Kırklareli
7	Ayçiçek balı	Fahrettin Tok	Kırklareli
8	Ayçiçek balı	Muharrem Nurel	Tekirdağ
9	Ayçiçek balı	Mehmet Sarıoğlu	Tekirdağ
10	Ayçiçek balı	Avni Ol	Tekirdağ
11	Ayçiçek balı	Ferat Ol	Tekirdağ
12	Ayçiçek balı	Kani Durgut	Tekirdağ
13	Ayçiçek balı	Remzi Balat	Tekirdağ
14	Ayçiçek balı	Şani Özcan	Tekirdağ
15	Ayçiçek balı	Mehmet Halil Kaba	Tekirdağ
16	Ayçiçek balı	Halil Durgut	Tekirdağ
17	Ayçiçek balı	Harun Sapmaz	Tekirdağ
18	Ayçiçek balı	Sezayi Cenikli	Tekirdağ
19	Ayçiçek balı	Hacı Sarıkaya	Tekirdağ
20	Ayçiçek balı	Abdurrahman Yıldız	Tekirdağ

Çizelge 3. 2 Tez çalışmasında kullanılan narenciye balları ile ilgili bilgiler

Numune No	Balın Cinsi	Arıcı Adı Soyadı	Üretildiği Şehir
21	Narenciye balı	Salih Merç	Adana
22	Narenciye balı	Eyüp Sabri Boğu	Adana
23	Narenciye balı	Adem Arslan	Adana
24	Narenciye balı	Zeki Atalay	Adana
25	Narenciye balı	Şehmus Buğu	Adana
26	Narenciye balı	Ethem Bürkük	Adana
27	Narenciye balı	Ömer Buğu	Adana
28	Narenciye balı	Ramazan İlbasmış	Adana
29	Narenciye balı	Abdurrahman Alpaydın	Adana
30	Narenciye balı	Abdulaziz Çakır	Adana
31	Narenciye balı	Mekail Bakan	Adana

Çizelge 3. 2 Tez çalışmasında kullanılan narenciye balları ile ilgili bilgiler (devamı)

Numune No	Balın Cinsi	Arıcı Adı Soyadı	Üretildiği Şehir
32	Narenciye balı	Hasan Turğut	Adana
33	Narenciye balı	Sıddık Çiftçi	Adana
34	Narenciye balı	Recep Demir	Adana
35	Narenciye balı	Reşit Bingöl	Adana
36	Narenciye balı	Sedat Cengiz	Adana
37	Narenciye balı	Emin Buğu	Adana
38	Narenciye balı	Tahir Akduman	Adana
39	Narenciye balı	Mehmet Arı	Adana
40	Narenciye balı	Ramazan Akko	Adana
41	Narenciye balı	Murat Koca	Adana
42	Narenciye balı	Hasan Göbüt	Adana

Çizelge 3. 3 Tez çalışmasında kullanılan pamuk balları ile ilgili bilgiler

Numune No	Balın Cinsi	Arıcı Adı Soyadı	Üretildiği şehir
43	Pamuk balı	Mehmet Işık	Manisa
44	Pamuk balı	Halil Akduman	Şanlıurfa
45	Pamuk balı	Arif Barut	Şanlıurfa
46	Pamuk balı	Seyit Ahmet İptaş	Şanlıurfa
47	Pamuk balı	Sedat Cengiz	Şanlıurfa
48	Pamuk balı	Şehmus Buğu	Şanlıurfa
49	Pamuk balı	Levent Karadağ	Şanlıurfa
50	Pamuk balı	Nusret İkton	Şanlıurfa
51	Pamuk balı	Hasan Ali Akko	Şanlıurfa
52	Pamuk balı	Abdurrahim Kaya	Şanlıurfa
53	Pamuk balı	Tahir Akduman	Şanlıurfa
54	Pamuk balı	Sami Akkar	Şanlıurfa
55	Pamuk balı	Recep Özdoğan	Şanlıurfa
56	Pamuk balı	Memet Çetin	Şanlıurfa
57	Pamuk balı	Ergün Demiralp	Şanlıurfa
58	Pamuk balı	Mehmet Yaman	Şanlıurfa
59	Pamuk balı	Hanifi Şan Özkan	Şanlıurfa

Çizelge 3. 4 Tez çalışmasında kullanılan polifloral ballar ile ilgili bilgiler

Numune No	Balın Cinsi	Arıcı Adı Soyadı	Üretildiği şehir
60	Polifloral bal	Ferhat Akko	Kayseri
61	Polifloral bal	Zeki Topak	Kayseri
62	Polifloral bal	Hacı Barut	Kayseri
63	Polifloral bal	Mehmet Şah Nasırbel	Bingöl
64	Polifloral bal	Raif Arık	Bingöl
65	Polifloral bal	Oktay Biner	Bingöl
66	Polifloral bal	Ahmet Fakir	Bingöl

Çizelge 3. 4 Tez çalışmasında kullanılan polifloral ballar ile ilgili bilgiler (devamı)

Numune No	Balın Cinsi	Arıcı Adı Soyadı	Üretildiği şehir
67	Polifloral bal	Emin Engin	Bingöl
68	Polifloral bal	Sedat Cengiz	Diyarbakır
69	Polifloral bal	Salihe Çetiner	Diyarbakır
70	Polifloral bal	Mehmet Ali Süer	Mardin
71	Polifloral bal	Sinan Eşiyok	Elazığ
72	Polifloral bal	Zekeriya Sarımehmetoğlu	Elazığ
73	Polifloral bal	Yüsrü Arslan	Elazığ
74	Polifloral bal	Enver Düşen	Elazığ
75	Polifloral bal	Mahmut Düşen	Elazığ
76	Polifloral bal	Hıdır Yılmaz	Elazığ
77	Polifloral bal	Tahir Akduman	Malatya
78	Polifloral bal	Ali Ağar	Malatya
79	Polifloral bal	Tuncay Akko	Malatya
80	Polifloral bal	Erdal Akduman	Malatya
81	Polifloral bal	Fikri Elmas	Hakkari
82	Polifloral bal	Mesih Gül	Hakkari
83	Polifloral bal	Sami Özüm	Hakkari
84	Polifloral bal	Mikail Mendu	Hakkari
85	Polifloral bal	Ramazan Türkoğlu	Hakkari
86	Polifloral bal	Şerafettin Yüce	Hakkari
87	Polifloral bal	Casım Özer	Hakkari
88	Polifloral bal	Nurettin Er	Hakkari
89	Polifloral bal	Kasım Basmacı	Hakkari
90	Polifloral bal	İsmet Ölmez	Hakkari
91	Polifloral bal	Cafer Ölmez	Hakkari
92	Polifloral bal	Abidin Ölmez	Hakkari
93	Polifloral bal	Resul Ertunç	Hakkari
94	Polifloral bal	Sadık Onat	Hakkari

Çizelge 3. 5 Tez çalışmasında kullanılan çam balları ile ilgili bilgiler

Numune No	Balın Cinsi	Arıcı Adı Soyadı	Üretildiği şehir
95	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
96	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
97	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
98	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
99	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
100	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
101	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
102	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
103	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
104	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
105	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla

Çizelge 3. 5 Tez çalışmasında kullanılan çam balları ile ilgili bilgiler (devamı)

Numune No	Balın Cinsi	Arıcı Adı Soyadı	Üretildiği şehir
106	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
107	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
108	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
109	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
110	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
111	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
112	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
113	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
114	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
115	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
116	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
117	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
118	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
119	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
120	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
121	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
122	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
123	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
124	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
125	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
126	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
127	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla
128	Çam balı	Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezi Kovanı	Muğla



Şekil 3. 2 Tez çalışmasında incelenen numunelerin temin edildiği yerler

3.1.2 Kullanılan Malzeme ve Ekipmanlar

Ar-Ge Merkezi Laboratuvarlarında bulunan analiz bazında aşağıda detayları verilen cihaz, ekipman ve malzemeler kullanılmıştır.

3.1.2.1 Antiradikal Aktivite Analizi Malzeme ve Ekipmanları

DPPH yöntemi ile antiradikal aktivite analizinde kullanılan saf su Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezindeki USS sisteminden elde edilmiştir (Sartorius GmbH, İsviçre). Kullanılan kimyasallar DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) (Sigma-Aldrich, ABD) ve etil alkol (Merck GmbH, Almanya) temin edilmiştir. Cihaz olarak hassas terazi (Mettler Toledo, isviçre), ultrasonik banyo (Bandelin, Almanya), manyetik karıştırıcı (IKA, Almanya), vorteks (IKA, Almanya), seri ve ayarlanabilir pipetler (Brand, Almanya), su banyosu (Memmert, Almanya), santrifüj (Eppendorf, Almanya) ve spektrofotometre cihazı (Thermo Electron Evolution 300, ABD) kullanılmıştır.

3.1.2.2 Toplam Fenolik İçerik Analizi Malzeme ve Ekipmanları

Toplam fenolik içerik analizinde kullanılan saf su Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezindeki USS sisteminden elde edilmiştir (Sartorius GmbH, İsviçre). Kullanılan kimyasallar sodyum karbonat (Merck, Almanya), folin ciocalteu reaktifi (Merck, Almanya), gallik asit (Calbiochem, Almanya), etil alkol (Merck, Almanya) temin edilmiştir. Cihaz olarak hassas terazi (Mettler Toledo, isviçre), ultrasonik banyo (Bandelin, Almanya), manyetik karıştırıcı (IKA, Almanya), vorteks (IKA, Almanya), seri ve ayarlanabilir pipetler (Brand, Almanya), su banyosu (Memmert, Almanya), santrifüj (Eppendorf, Almanya) ve spektrofotometre cihazı (Thermo Electron Evolution 300, ABD) kullanılmıştır.

3.1.2.3 Kromatografik Fenolik Bileşik Profili Analizi Malzeme ve Ekipmanları

Kromatografik fenolik bileşik profili analizinde kullanılan saf su Altıparmak Gıda Ar-Ge Merkezindeki USS sisteminden elde edilmiştir (Sartorius GmbH, İsviçre). Kullanılan kimyasallar etil alkol (Merck, Almanya), formik asit (Sigma Aldrich, Almanya), metil alkol (J.T. Baker, ABD), sodyum klorür (Merck, Almanya) temin edilmiştir. Kullanılan fenolik bileşik standartların üretici kodları Çizelge 3.6'da ve kimyasal yapıları Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Bu standartlar tek bir üreticiden (Sigma Aldrich, Almanya)

temin edilmiştir. Cihaz olarak yatay çalkalayıcı (Edmund Bühler, Almanya), hassas terazi (Mettler Toledo, isviçre), ultrasonik banyo (Bandelin, Almanya), vorteks ve döner buharlaştırıcı (IKA, Almanya), seri ve ayarlanabilir pipetler (Brand, Almanya), santrifüj (Eppendorf, Almanya) ve diyot dizisi dedektörüne sahip (UPLC) ultra yüksek basınçlı sıvı kromatografisi cihazı (Thermo Acella, ABD) kullanılmıştır. HPLC kolonu olarak ACE marka 3 µm partikül boyutunda C18-PFP kolon (250 mmx4 mm) kullanılmıştır.

Çizelge 3.6 Tez çalışmasında incelenen fenolik bileşik standartların üretici kodları

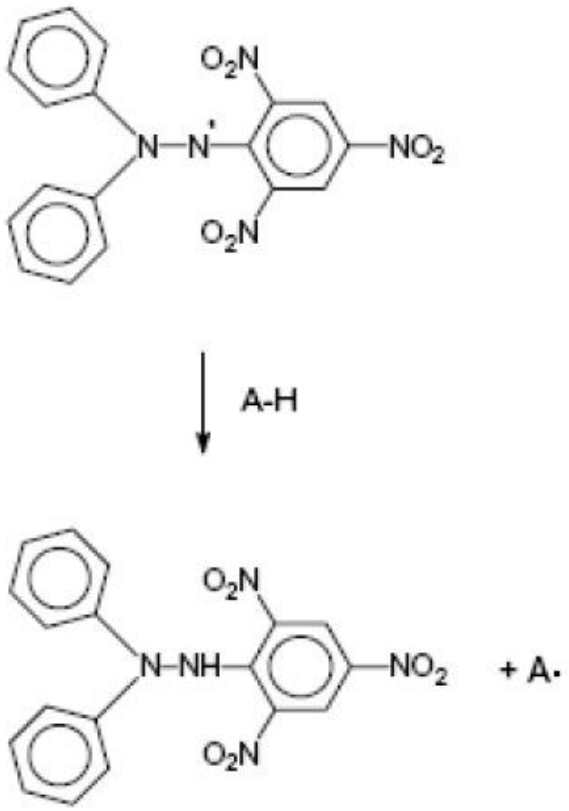
FENOLİK BİLEŞİK STANDARTLARI	FENOLİK BİLEŞİK STANDARTLARI
Gallik Asit - 147915	Resveratrol - R5010
Homogentisik Asit - 168688	3,4-Dimetoksi Sinnamik Asit - D133809
Protokateşuik Asit - 37580	Sinnamik Asit - 133760
(+)-Kateşin Hidrat - C1251	(+/-) Naringenin - N5893
4-OH Benzoik Asit - 242381	Kuersetin - Q4951
Klorojenik Asit - C3878	Hespersetin - W431300
Vanilik Asit - H36001	Genistein - G6649
Kafeik Asit - C0625	Kampferol - 60010
(-) Epi-Kateşin - 855235	Apigenin - 10798
p-Kumarik Asit - C9008	Pinosembrin - P5239
(+/-)Taksifolin Hidrat - T4512	Krisin - C80105
Trans-Ferulik Asit - 128708	Mirisetin - 70050
3,4-Dimetoksi Benzaldehit - 143758	Galangin - 48291
m-Kumarik Asit - 92649	Sirinjik Asit - S6881
2-OH Sinnamik Asit - H22809	Rutin Hidrat - R5143
	Kafeik Asit Fenetil Ester - C8221

3.2 Metot

Bu tez çalışmasının içeriğini oluşturan “Antioksidan Kapasite”, “Toplam Fenolik İçerik” ve “Kromatografik Fenolik İçerik” analizlerinde literatürde yer alan bazı metotlar ufak değişikliklerle kullanılmıştır.

3.2.1 Antiradikal Aktivite Analizi

Bu tez çalışmasında antiradikal aktivitenin ölçümü için DPPH ile radikal süpürme aktivitesinde bakılmıştır. 1,1-Difenil 2-Pikril Hidrazil, süpürüldüğünde sarı renge dönüşen, mora yakın renkte bir (toz halinde) serbest radikaldir. DPPH testi, serbest radikal süpürme aktivitesini göstermek için bu karakteri kullanır. (DPPH) ve bir antioksidan (A-H) arasındaki süpürme reaksiyonu,



Şekil 3. 3 1,1-DPPH'in yapısı ve antioksidan ile reaksiyonu [84]

şeklinde yazılabilir [85].

Radikaller DPPH ile reaksiyona girer ve DPPH-H'ye indirir ve sonuç olarak absorbans azalır. Renk değişikliği derecesi, radikal bileşiklerin veya ekstraktların hidrojen verme yeteneği açısından süpürme potansiyelini gösterir [85].

Bu tez çalışmasında uygulanan DPPH radikal süpürme metodunun adımları;

- 2 g bal tartılır ve 10 ml ultra saf suda çözülür.
- 3000 g'de 10 dakika santrifüjlenir.
- Sıvı kısımdan 0,75 mL başka bir falcon tüpe alınır.
- Üzerine 2,25 mL 0,1 mmol/L DPPH çözeltisi eklenir.
- Kontrol çözeltisi olarak bal yenine ultra saf su kullanılır.
- Vortekslenir ve oda sıcaklığında karanlıkta 1 saat inkübasyona bırakılır.
- 517 nm'de metanole karşı okuma yapılır

Analiz sonucu (3.1) eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve yüzde antioksidan aktivite olarak kayıt altına alınmıştır:

$$AA(\%) = (\text{ABS kontrol} - \text{ABS numune}) / \text{ABS kontrol} * 100 \quad (3.1)$$

3.2.2 Toplam Fenolik İçerik Analizi

Bu tez çalışmasında bal numunelerinin toplam fenolik içeriklerinin niceliksel analizi, Folin-Ciocalteu Reaktifinde bulunan fosfotungustik asit ve fosfomolibdik asit yapısındaki iyonlar ile fenolik maddelerin oksidasyonu sonucu oluşan koyu renkli molibden-tungsten kompleksinin 750 nm'de ölçülmesine dayanan Folin-Ciocalteu toplam fenolik içerik metoduna göre yapılmıştır [86]. Folin-Ciocalteu analizi doğal ürünlerdeki toplam fenoliklerin bir ölçüsü olarak kullanılır, ancak temel mekanizması bir oksidasyon/redüksiyon reaksiyonudur. Folin-Ciocalteu metounda, sodyum karbonat tamponu pH ayarlaması için kullanılır ve reaksiyonun son noktası oda sıcaklığında 60 dakika sonra elde edilir.

Bu tez çalışmasında uygulanan toplam fenolik içerik metodunun adımları;

- 1 g bal tartılır ve 10 mL %60'lık etil alkol çözeltisinde çözülür.
- 3000 G'de 10 dakika santrifüjlenir.
- Sıvı kısımdan 0,5 mL başka bir falcon tüpe alınır.
- Üzerine 2,5 mL 0,2 N FCR ve 2 mL 75g/L sodyum karbonat çözeltisi eklenir.
- Aynı işlem kör numuneye (USS) ve standartlara da uygulanır.
- Vortekslenir ve oda sıcaklığında karanlıkta 1 saat inkübasyona bırakılır.
- İnkübasyon süresi bitiminde numunelerde herhangi bir çökme ya da bulanıklık varsa okumadan önce 3000 g'de 10 dakika santrifüj edilir.
- Bulanıklık yoksa santrifüjlemeye gerek yoktur.
- 760 nm'de okuma yapılır.

Cihazdan okunan sonuç mg GAE/L'dir. Baldaki miktarına göre (mg GAE/100g) sonuç vermek için sonuç Bal tartım miktarı (g)/Ballı çözelti hacmi (mL)'den g/L'ye çevrilerek,

cihazdan okunan sonuca bölünür. 1 g bal tartılıp, 10 mL'ye tamamlanması durumunda 1g/10mL=100g/L'dir. 100g baldaki TPC değeri cihazdan okunan sonuca eşdeğerdir (mg GAE/100g).

Standart eğrisi çizmek için analizin yapıldığı her gün taze hazırlanmak koşulu ile 10 mg gallik asit tartıldı ve 100 ml'ye ultra saf su ile tamamlandı (100mg/L). Bu stok standard çözeltisinden sırasıyla 10 ml balonjojeye 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 6 mL, 7 mL alınıp ve her bir balonjoje deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır, sırasıyla oluşan gallik asit standartları 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 mg GAE/L konsantrasyonunda olmuştur.

3.2.3 Fenolik Profili Analizi

Bu tez çalışmasında bal numunelerinin fenolik bileşik profillerinin incelenmesinde Trautvetter vd. tarafından [82]'de ve Kečkeš vd. tarafından [83]'da anlatılan metot bazı değişiklikler ile kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında uygulanan fenolik bileşik profili metodunun ön işlem adımları;

- 15 g bal tartılır ve 15 mL %2'lik NaCl çözeltisinde çözülür.
- Yatay çalkalayıcıda 10 dakika çalkalanır ve homojenize edilir.
- 20 mL etilasetat eklenip yatay çalkalayıcıda 10 dakika çalkalanır.
- 3000 rpm de 5 dakika santrifüjlenir ve üst faz (20mL) başka bir kaba alınır.
- Ekstraksiyon işlemi 2 kez daha 15 mL Etil Asetat ile tekrarlanır.
- Tüm üst fazlar aynı kapta toplanır ve döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar uçurulur.
- Kuruyan numune 2 mL %70'lik metanolde çözülüp filtre edilerek 2 mL HPLC vialine alınır.

Trautvetter vd. [82] tarafından ve Kečkeš vd. [83] tarafından kullanılan ve bu tezde temel alınan metot LCMSMS ile gerçekleştiği için C18 türü bir dolgu maddesine sahip bir HPLC kolonu fenolik bileşenlerin tanımlanması için gerekli ayırımı sağlamıştır. Ancak bu tez çalışmasında dedektör olarak kütle spektrometresi yerine diyot dizisi dedektör (DAD) kullanıldığı için kromatografik ayırımın daha hassas olması zorunlu hale gelmiştir. Bu

sebeple C18'den gelen hidrofobik özellik ve pentaflorofenil bileşiğinin fenolik bileşiklerle olan etkileşimi sayesinde "karışık mod" etkileşimin sağlandığı C18 ve PFP (pentaflorofenil) gruplarını bir arada taşıyan bir kolon kullanılmıştır. Bu sayede görece daha uzun sürede (120 dk) bu çalışmada incelenen tüm fenolik bileşenlerin (31 adet) kromatografik ayrımı yapılabilmiştir.

Mobil faz olarak A:%0,5 Formik asit ve B:Metanol aşağıdaki gradyan koşullarında kullanılmıştır. Kolon fırını tüm analiz süresinde 30 °C'de sabit tutulmuştur. Enjeksiyon hacmi 10 µL'dir ve dedeksiyon 280 nm'de izlenmiştir.

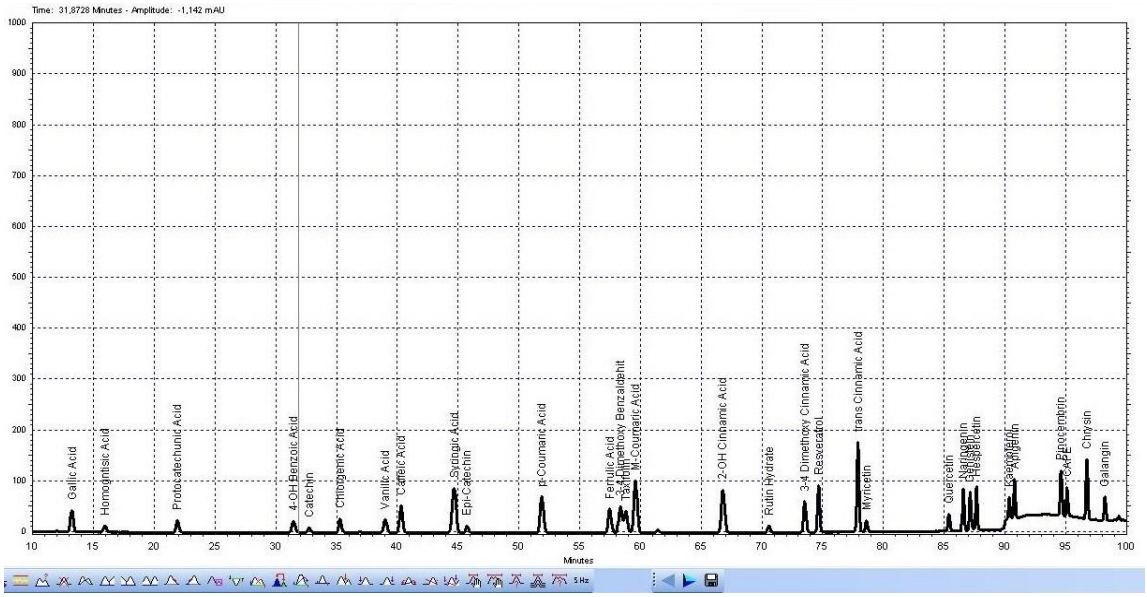
Numunelerin miktar tayini için 5 mg/kg - 10 mg/kg ve 20 mg/kg seviyelerinde 3 standart numunelerin çalışıldığı hergün çalışılmış ve numunelerdeki fenolik bileşik miktarı, numune kromatogramlarındaki pik alanları ile standart kromatogramlarındaki pik alanları kullanılan cihazın analiz programının entegrasyon özelliği kullanılarak harici standart yöntemiyle hesaplanmıştır. 5 mg/kg - 10 mg/kg ve 20 mg/kg seviyelerindeki standartların kromatogramları sırasıyla Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.7 Fenolik bileşik profili analizinde kullanılan kromatografik koşullar

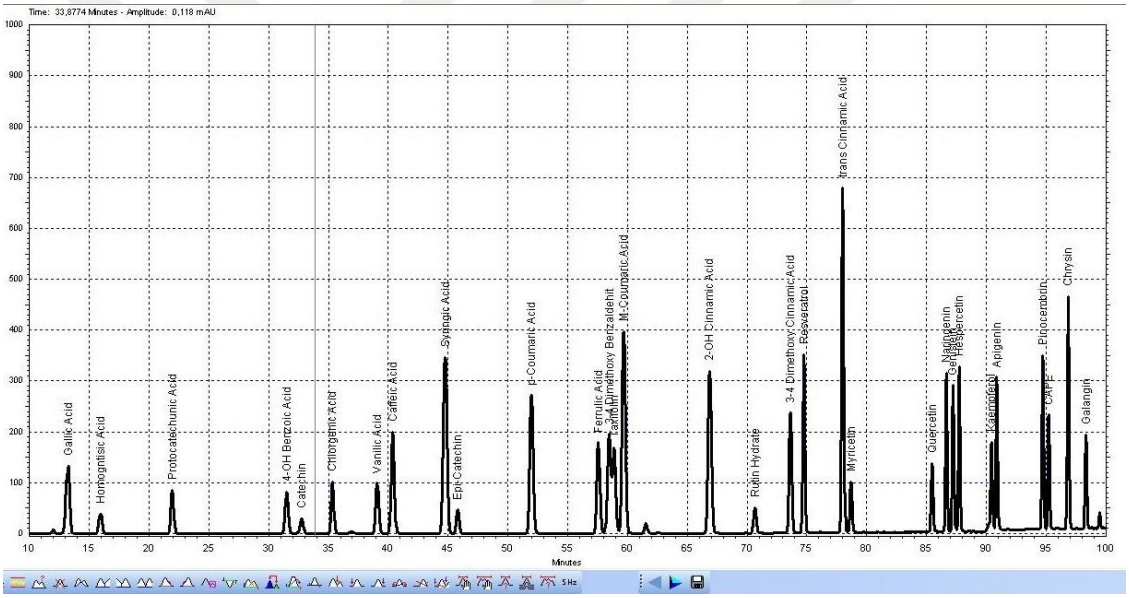
Süre (dk)	Mobil faz A (%)	Mobil faz B (%)	Akış hızı (µL/dk)
0	90	10	450
1	90	10	450
65	55	45	450
100	10	90	450
105	10	90	450
106	90	10	450
120	90	10	450

3.3 İstatistiksel Değerlendirme

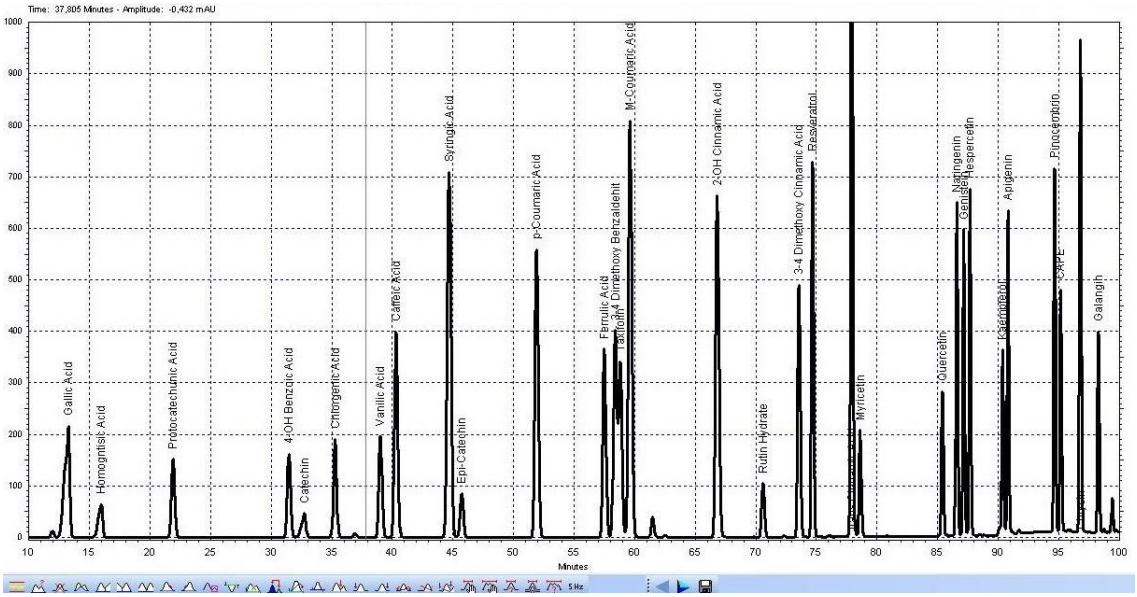
Farklı cins balların biyoaktif özellikleri (toplam fenolik içerik, antioksidan kapasite ve fenolik bileşik profili) bakımından farklı olup olmadıkları tek yollu ANOVA yöntemiyle belirlenmiştir. Hangi bal cinslerinin birbirinden farklı olduklarının belirlenmesi için Tukey-Kramer testi kullanılmıştır. Gerekli istatistiksel analizler, XLSTAT (2017) (XLSTAT 2017: Data Analysis and Statistical Solution for Microsoft Excel. Addinsoft, Paris, Fransa) istatistik programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İstatistiksel analizlerde α değeri, 0,05 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. 4 Fenolik bileşik standart numunesi kromatogramı (5 mg/kg)



Şekil 3. 5 Fenolik bileşik standart numunesi kromatogramı (10 mg/kg)



Şekil 3. 6 Fenolik bileşik standart numunesi kromatogramı (20 mg/kg)

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kullanılan ve kontrolsüz koşullarda arıcılar tarafından üretilen bal numuneleri (Ayçiçek balları, narenciye balları, pamuk balları ve polifloral ballar) orijin tespiti ile ilgili analizlere tabii tutulmuş ve orijin beyanlarının doğruluğu tespit edilmiştir.

4.1 Bal Örneklerinin Biyoaktif Özellikleri

Farklı botanik kaynaklardan gelen bal numunelerinin antiradikal aktiviteleri DPPH serbest radikal süpürme yöntemine göre ve toplam fenolik içerik analizleri Folin-Ciocalteu toplam fenolik içerik metoduna göre yapılmıştır. İncelenen tüm numunelerin antiradikal aktivite ve toplam fenolik içerik sonuçları sırasıyla ayçiçek baları, narenciye balları, pamuk balları, polifloral ballar ve çam balları için Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere farklı cins balların ortalama antiradikal aktiviteleri ve ortalama toplam fenolik içerik miktarları kıyaslandığında en yüksek antiradikal aktiviteye ve en yüksek toplam fenolik içeriğe sahip bal cinsi çam balı olarak tespit edilmişken en düşük antioksidan aktivite ve toplam fenolik içeriğe sahip bal cinsi narenciye balı olarak belirlenmiştir. Ayrıca aynı çizelgede istatistiksel olarak birbirinden farklı oldukları tespit edilmiş bal cinsleri farklı harfler ile gösterilmiştir.

Bu çalışmada incelenen ayçiçek ve çam ballarının antioksidan aktivite aralığı (en düşük ve en yüksek antioksidan aktivite arasındaki fark) %30, narenciye balları için bu değer doğal olarak, maksimum antioksidan aktivite %24,6 olduğu için %15 civarında kalmıştır. Oysa pamuk ve polifloral balların antioksidan aktivite aralıkları sırasıyla %50 ve %60

civarında tespit edilmiştir. Polifloral ballarda bu aralığın diğer bal cinslerine oranla geniş olması polifloral balların farklı botanik ve coğrafik orijinlerden gelmesinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Ancak pamuk ballarındaki aralığın bu denli geniş olmasının sebebi anlaşılamamıştır.

Bu çalışmada incelenen ayçiçek, narenciye ve çam ballarının toplam fenolik içerik analizindeki relatif standart sapmaları sırasıyla %10, %17, %12 olarak tespit edilmiştir. Buna karşın pamuk ve polifloral balların toplam fenolik içerik analizindeki relatif standart sapmaları sırasıyla %22 ve %25 civarında olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada incelenen farklı cins ballar ortalama toplam fenolik içerik miktarı açısından sıralaması, çam, polifloral, ayçiçek, pamuk ve narenciye şeklinde olmuştur. Çalışmada incelenen 128 adet numunede en yüksek toplam fenolik içerik 82,4 mg GAE / 100 g değeri ile bir çam balı numunesinde tespit edilmiştir. Aynı numuneler için en düşük toplam fenolik içerik ise 18,4 mg GAE / 100 g değeri ile bir narenciye balı numunesinde tespit edilmiştir

Çizelge 4.1 Ayçiçek ballarının antiradikal aktivite ve toplam fenolik içerik sonuçları

Numune no	Balın Cinsi	AA (%)	TFİ (mg GAE / 100 g)
1	Ayçiçek balı	59,8	37,0
2	Ayçiçek balı	69,1	39,9
3	Ayçiçek balı	63,5	43,8
4	Ayçiçek balı	61,6	43,4
5	Ayçiçek balı	58,3	39,5
6	Ayçiçek balı	49,7	38,8
7	Ayçiçek balı	43,1	36,0
8	Ayçiçek balı	52,8	37,8
9	Ayçiçek balı	51,7	36,1
10	Ayçiçek balı	52,8	39,2
11	Ayçiçek balı	43,1	41,7
12	Ayçiçek balı	52,0	34,4
13	Ayçiçek balı	45,7	31,5
14	Ayçiçek balı	49,4	35,4
15	Ayçiçek balı	51,6	36,1
16	Ayçiçek balı	58,0	40,5
17	Ayçiçek balı	50,7	37,0
18	Ayçiçek balı	56,5	41,8
19	Ayçiçek balı	54,1	36,7
20	Ayçiçek balı	71,1	47,8

Çizelge 4.2 Narenciye ballarının antiradikal aktivite ve toplam fenolik içerik sonuçları

Numune no	Balın Cinsi	AA (%)	TFİ (mg GAE / 100 g)
21	Narenciye balı	22,1	34,1
22	Narenciye balı	19,2	28,4
23	Narenciye balı	14,5	23,8
24	Narenciye balı	13,9	22,6
25	Narenciye balı	10,3	20,4
26	Narenciye balı	12,3	22,1
27	Narenciye balı	9,7	18,4
28	Narenciye balı	20,1	28,2
29	Narenciye balı	21,7	31,7
30	Narenciye balı	13,1	24,3
31	Narenciye balı	15,4	25,1
32	Narenciye balı	16,4	26,2
33	Narenciye balı	10,3	18,8
34	Narenciye balı	19,1	29,7
35	Narenciye balı	23,1	29,8
36	Narenciye balı	12,3	19,7
37	Narenciye balı	16,5	22,8
38	Narenciye balı	22,9	29,5
39	Narenciye balı	21,2	30,2
40	Narenciye balı	16,5	28,6
41	Narenciye balı	14,8	23,1
42	Narenciye balı	24,6	29,5

Çizelge 4.3 Pamuk ballarının antiradikal aktivite ve toplam fenolik içerik sonuçları

Numune no	Balın Cinsi	AA (%)	TFİ (mg GAE / 100 g)
43	Pamuk balı	64,6	42,5
44	Pamuk balı	19,4	25,3
45	Pamuk balı	20,5	24,7
46	Pamuk balı	43,4	39,8
47	Pamuk balı	31,5	30,1
48	Pamuk balı	26,7	23,5
49	Pamuk balı	50,9	40,7
50	Pamuk balı	11,9	28,0
51	Pamuk balı	32,1	33,2
52	Pamuk balı	21,9	27,1
53	Pamuk balı	38,5	29,1
54	Pamuk balı	23,8	30,7
55	Pamuk balı	60,7	40,6
56	Pamuk balı	46,3	33,7

Çizelge 4.3 Pamuk ballarının antiradikal aktivite ve toplam fenolik içerik sonuçları (devamı)

Numune no	Balın Cinsi	AA (%)	TFİ (mg GAE / 100 g)
57	Pamuk balı	36,2	29,6
58	Pamuk balı	21,0	22,0
59	Pamuk balı	20,3	21,6

Çizelge 4.4 Polifloral balların antiradikal aktivite ve toplam fenolik içerik sonuçları

Numune no	Balın Cinsi	AA (%)	TFİ (mg GAE / 100 g)
60	Polifloral bal	24,6	27,0
61	Polifloral bal	56,1	34,0
62	Polifloral bal	36,8	33,3
63	Polifloral bal	80,5	47,8
64	Polifloral bal	65,9	44,2
65	Polifloral bal	47,0	38,0
66	Polifloral bal	71,0	54,7
67	Polifloral bal	75,1	51,7
68	Polifloral bal	81,5	60,7
69	Polifloral bal	39,6	32,4
70	Polifloral bal	65,8	46,6
71	Polifloral bal	30,7	38,9
72	Polifloral bal	63,6	41,7
73	Polifloral bal	44,6	33,6
74	Polifloral bal	28,3	26,6
75	Polifloral bal	28,4	29,9
76	Polifloral bal	43,7	48,2
77	Polifloral bal	36,2	33,4
78	Polifloral bal	33,1	29,3
79	Polifloral bal	41,5	34,8
80	Polifloral bal	33,4	29,2
81	Polifloral bal	33,8	44,0
82	Polifloral bal	53,0	48,0
83	Polifloral bal	41,3	34,4
84	Polifloral bal	35,2	37,4
85	Polifloral bal	64,8	47,4
86	Polifloral bal	28,4	26,3
87	Polifloral bal	45,6	36,9
88	Polifloral bal	36,1	38,8
89	Polifloral bal	61,1	31,4
90	Polifloral bal	59,5	40,4
91	Polifloral bal	79,4	43,8
92	Polifloral bal	53,8	39,1
93	Polifloral bal	64,7	58,2
94	Polifloral bal	36,7	69,7

Çizelge 4.5 Çam ballarının antiradikal aktivite ve toplam fenolik içerik sonuçları

Numune no	Balın Cinsi	AA (%)	TFİ (mg GAE / 100 g)
95	Çam balı	61,2	74,6
96	Çam balı	70,7	63,9
97	Çam balı	61,2	64,1
98	Çam balı	62,2	62,2
99	Çam balı	64,5	62,3
100	Çam balı	65,9	61,5
101	Çam balı	59,4	70,0
102	Çam balı	72,8	59,1
103	Çam balı	75,8	58,0
104	Çam balı	74,8	64,1
105	Çam balı	52,8	68,1
106	Çam balı	67,4	79,2
107	Çam balı	59,4	78,4
108	Çam balı	65,8	70,8
109	Çam balı	73,8	56,2
110	Çam balı	74,2	75,6
111	Çam balı	66,7	67,9
112	Çam balı	67,2	62,5
113	Çam balı	66,5	65,2
114	Çam balı	63,6	72,1
115	Çam balı	66,2	74,8
116	Çam balı	62,4	65,5
117	Çam balı	67,1	60,4
118	Çam balı	64,5	64,8
119	Çam balı	74,8	58,9
120	Çam balı	81,1	54,0
121	Çam balı	76,5	61,4
122	Çam balı	63,1	68,6
123	Çam balı	69,1	56,0
124	Çam balı	71,4	66,7
125	Çam balı	79,7	51,6
126	Çam balı	71,4	82,4
127	Çam balı	66,9	76,9
128	Çam balı	78,8	60,2

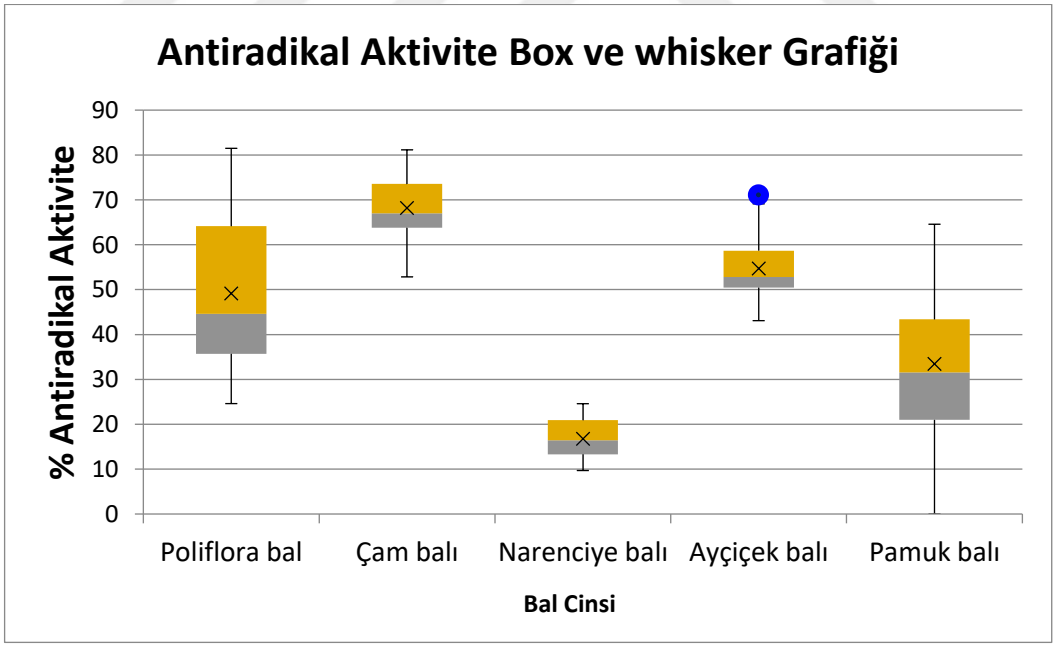
Çizelge 4.6 Balların ortalama, antiradikal aktivite ve toplam fenolik içerik sonuçları

Cins	Değer	AA (%)	TFİ (mg GAE / 100 g)
Ayçiçek n=20	Ortalama ± Std. Sapma	$54,7 \pm 7,65^{a}$	$38,7 \pm 3,75^{a}$
Çam n=34	Ortalama ± Std. Sapma	$68,2 \pm 6,51^{b}$	$65,8 \pm 7,63^{b}$
Narenciye n=22	Ortalama ± Std. Sapma	$16,8 \pm 4,58^{c}$	$25,8 \pm 4,47^{c}$
Pamuk n=17	Ortalama ± Std. Sapma	$33,5 \pm 15,31^{d}$	$30,7 \pm 6,79^{c}$
Polifloral n=35	Ortalama ± Std. Sapma	$49,2 \pm 16,96^{a}$	$40,3 \pm 10,26^{a}$

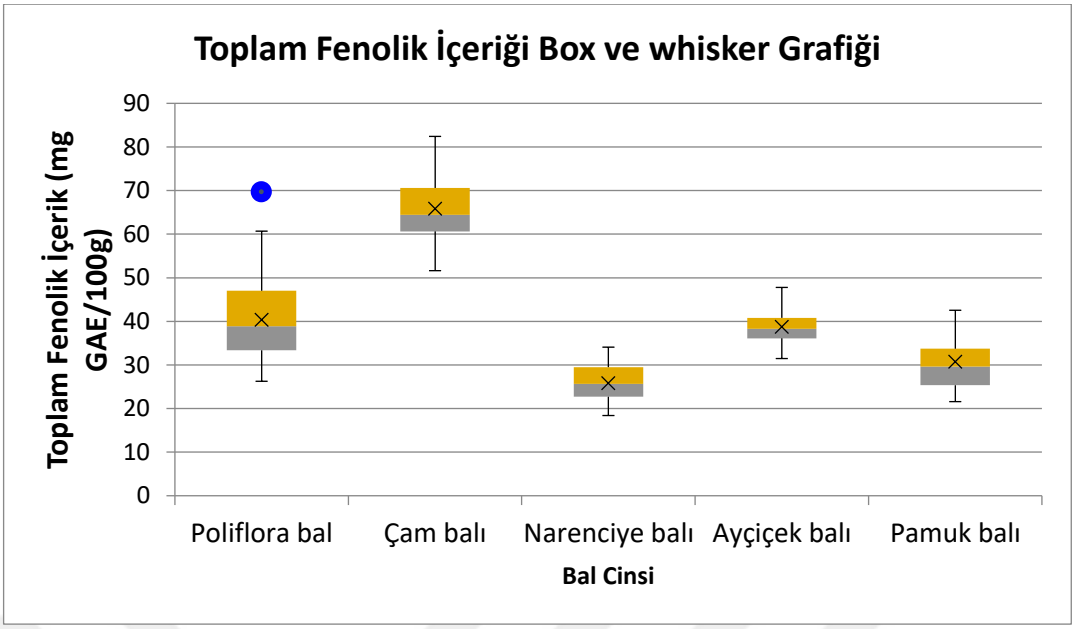
Farklı harfler bal cinsleri arasındaki farklılıkları göstermektedir (p<0,05)

Antiradikal aktivite değerleri açısından uygulanan Tukey/Kramer testi sonucunda Polifloral ballar ile ayçiçek balları arasında anlamlı bir fark tespit edilmemiştir. Bu iki bal cinsi dışındaki tüm ikili karşılaştırmalarda bal cinsleri birbirlerinden istatistiki olarak anlamlı derecede farklı tespit edilmiştir. Farklı bal cinslerinin antiradikal aktivite miktarlarını görselleştiren Box ve whisker grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu grafikte bir adet Ayçiçek balının uçdeğer olduğu görülmektedir. H160120.81 kayıt numaralı numune Tekirdağ'da üretilmiştir.

Toplam fenolik içerik değerleri açısından uygulanan Tukey/Kramer testi sonucunda Polifloral bal ile Ayçiçek Balı arasında anlamlı bir fark tespit edilmemiştir. Aynı şekilde Narenciye balı ile Pamuk Balı arasında da anlamlı bir fark tespit edilmemiştir. Bu bal cinsleri dışındaki tüm ikili karşılaştırmalarda bal cinsleri birbirlerinden istatistiki olarak anlamlı derecede farklı tespit edilmiştir. Farklı bal cinslerinin toplam fenolik içerik miktarlarını görselleştiren Box ve whisker grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu grafikte bir adet polifloral balın uçdeğer olduğu görülmektedir. H160223.17 kayıt numaralı numune Hakkari'de üretilmiştir.



Şekil 4.1 Farklı bal cinslerini antiradikal aktivite box ve whisker grafiği



Şekil 4.2 Farklı bal cinslerinin toplam fenolik içerik box ve whisker grafiği

Silici vd. tarafından [87] ve [88]'te yapılan araştırmalarda Türkiye'nin kuzeyinde üretilen orman gülü (*Rhododendron*) balları antioksidan aktivite, antiradikal aktivite, toplam fenolk içerik ve antimikrobiyal aktivite yönünden incelenmiştir. Bu balların DPPH süpürme aktivitelerinin % 2,30 ile %90,73 DPPH süpürme aktivitesi arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ancak çalışmaya dâhil edilen ballardan en yüksek DPPH süpürme aktivitesine sahip olan bal orman gülü poleni bakımından çok düşük (%3,8) değere sahip olan ve orman gülü balı olarak değerlendirilmemesi gereken bir bal olduğu görülmektedir. Çalışmada incelenen balların yaklaşık %52'sinin DPPH süpürme aktivitelerinin %50'nin altında olduğu da ayrıca tespit edilmiştir. Bu da orman gülü ballarında bu parametre açısından varyasyonun yüksek olduğunu göstermektedir.

Aynı çalışmada incelenen balların toplam fenolik içeriklerinin 0,24 mgGAE/100g ile 141,83 mgGAE/100g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Çalışmaya dâhil edilen 50 adet bal numunesinin toplam fenolik içerikleri, Zonguldak (n=5), Kastamonu (n=1) ve Giresun'dan (n=1) gelen 7 numune hariç bu tez çalışmasında çam balları için tespit edilen ortalama toplam fenolik değerinin altında kalmıştır. Bu çalışmada hem 0,24 mgGAE/100g hem de 141,83 mgGAE/100g seviyelerinde toplam fenolik içerik sonuçlarının tespit edilmiş olması orman gülü ballarında bu parametre açısından varyasyonun yüksek olduğunu göstermektedir.

Tornuk vd. [89], [90] tarafından yapılan araştırmada 20 adet bal numunesi çeşitli parametreler açısından incelenmiştir. Bu çalışma bünyesinde yapılan DPPH süpürme aktivitesi analizlerinde balların %54,11 ile %68,94 DPPH süpürme aktivitesi arasında değişen oranlarda aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada incelenen numunelerden on adedi iç Anadolu bölgesinde yerleşik arıcılardan geri kalan on adedi de yerel marketlerden satınalınmış numunelerdir. DPPH süpürme aktivitesi anlamında ortalama değer etrafından çok düzgün ve dar bir varyasyon ile dağılan numunelerdir.

Aynı çalışma bünyesinde yapılan toplam fenolik içerik analizlerinde balların 35,3±5,26 ile 1961,5±14,58 mgGAE/100g arasında değişen oranlarda toplam fenolik içerik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada incelenen numunelerden üç tanesinin toplam fenolik içerikleri geriye kalan on yedi numuneden çok farklı olarak 1806,5 mgGAE/100 g ile 1961,5 mgGAE/100g arasında tespit edilmiştir. Bu da numunelerin toplam fenolik içerik açısından geniş bir varyasyon gösterdiği anlamına gelmektedir. [89] ve [90]'da bu tez çalışmasında tespit edilen veriler ile korele olarak toplam fenolik içerik miktarı yüksek olan balların antioksidan kapasitelerinin de yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Sagdic vd. [91] tarafından yapılan çalışmada kestane, salgı balı, polifloral, kekik ve geven ballarından oluşan 35 numunenin toplam fenolik içerikleri ve DPPH süpürme aktiviteleri ölçülmüş ve en yüksek DPPH süpürme aktivitesinin %68±9 ile kestane balında olduğu ve toplam fenolik içeriklerinin sırasıyla 47±18, 24,2±0,6, 14±11, 11±6, ve 9±7 mg GAE / 100 g olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada incelenen bal türleri DPPH süpürme aktiviteleri açısından sıralandığında sıralamanın kestane, salgı, polifloral, kekik ve geven şeklinde olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ölçülen en düşük ve en yüksek DPPH süpürme aktiviteleri sırasıyla %14,23 ve %88,30 ve en düşük ve en yüksek toplam fenolik içerikleri sırasıyla 1,50 mg GAE / 100 g ile 108,21 mg GAE / 100 g olarak tespit edilmiştir. Sagdic vd. [91] tarafından incelenen tüm çam balları (salgı balları) bu tez çalışmasında incelenen numuneler gibi %50'nin üzerinde DPPH süpürme aktiviteleri göstermiş ancak bu çalışmada incelenen numunelerin aksine 50 mgGAE/100 g'dan düşük toplam fenolik içerik göstermiştir. Buna rağmen bu çalışmada da Amiot vd. [95]'de belirttiği gibi koyu renkli olarak bilinen balların açık renkli ballara göre daha yüksek toplam fenolik içerik gösterdiği tespit edilmiştir.

Ekici vd. [92] tarafından yapılan çalışmada incelen 20 adet Türk çam balı numunesinin DPPH süpürme aktiviteleri ve toplam fenolik içerikleri ölçülmüş ve DPPH süpürme aktivitelerinin %33,36 ile %87,24 ve toplam fenolik içeriklerinin 35,3 mg GAE / 100 g ile 92,87 mg GAE / 100 g arasında değiştiği görülmüştür. Bu değerler bu tez çalışmasında incelenen çam balları göz önüne alındığında daha geniş bir aralığa tekabül etmektedir. Aynı çalışmada numunelerin DPPH süpürme aktivitelerinin ve toplam fenolik içeriklerinin coğrafik orijinlerine göre farklılık gösterdiği belirtilmiştir.

Can vd. [93] tarafından yapılan bir araştırmada kestane, geven, püren, üçgül, lavanta, ıhlamur, şalba, tusi, hayıt, ormangülü, meşe, çam, akasya ve polifloral türü ballardan oluşan 62 adet bal numunesi kimyasal içerikleri, fenolik profilleri ve antioksidan özellikleri açısından incelenmiştir. Bu çalışmada incelenen ballardan Akasya balları literatürde yer alan tüm çalışmaların aksine 152,4 mg/mL $DPPH_{SC50}$ değeri ile en yüksek antioksidan kapasiteye sahip ballar olarak tespit edilmiştir. Ancak bu tespit çalışma içindeki diğer verilerle çelişmektedir. Zira aynı numunelerin FRAP metoduna göre antioksidan kapasite sonuçları çalışmaya katılan 62 numunede 0,64 µmol $FeSO_4.7H_2O$/g sonucu ile üçgül ballarından sonra sondan ikinci sıradadır. Toplam fenolik içeriği analizine göre de 62 numunede 16,2 mg GAE/100 g sonucu ile sonuncu sıradadır. Akasya balları için ölçülen DPPH süpürme aktivitesi sonuçlarının standart sapması da 62,0 mg/mL $DPPH_{SC50}$ olarak belirlenmiştir bu da %CV değerini %40,6'ya çıkarmaktadır.

Aynı çalışmada incelenen ballardan koyu renkli olarak bilinen meşe, püren, kestane ve çam balları sırasıyla 120,04±18,56, 105,46±26,08, 98,26±17,77 ve 61,42±5,59 mgGAE/100g ortalama toplam fenolik içerikleri ile çalışmada incelenen tüm bal çeşitleri açısından ilk dört sırayı almıştır. Bu çalışmada tespit edilen en düşük ortlama toplam fenolik içerik 16,02±2,70 mg GAE/100g değeri ile akasya balında tespit edilmiştir. Bu değerler Amiot vd. [95]'de yaptığı tanımlamayı doğrulamaktadır.

Everette vd. [94]'de yaptıkları çalışmada, seksenden fazla bileşik Folin-Ciocalteu reaktifine karşı olan aktiviteleri açısından incelenmiştir. Daha önce gerçekleştirmiş benzer çalışmalarda bulunanın aksine bu tez çalışmasında incelenen bal numuneleri düşünüldüğünde analizde sapma oluşturma ihtimali en yüksek olan bileşikler olan karbonidratların Folin-Ciocalteu reaktifine karşı aktivite göstermediği tespit edilmiştir.

4.2 Fenolik Profili Analizi

Farklı botanik kaynaklardan gelen bal numunelerinin kromtografik fenolik profilleri analizleri Trautvetter vd. [82]'da ve Kečkeš vd. [83]'te kullandıkları yöntem bazı değişiklikler ile uygulanmıştır. Bu tez çalışmasında uygulanan sıvı kromatografisi yönteminin fenolik bileşikler açısından tespit limiti 0,2 mg/kg olarak belirlenmiştir.

Çalışmada incelenen numunelerin kromatogramlarının bazıları EK-A'da verilmiştir. Cinsler bazında fenolik profili analiz sonuçları sırasıyla ayçiçek, narenciye, pamuk, polifloral ve çam balları için Çizelge 4.7, Çizelge 4.8, Çizelge 4.9, Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'de verilmiştir.

2-Hidroksi sinnamik asit, 3-4 dimetoksi benzaldehit ve genistein çalışmada incelenen hiçbir bal numunesinde tespit edilmemiştir. İncelenen bal cinslerinin fenolik bileşikler içerikleri açısından farklı olup olmadıkları, herbir fenolik içerik için ayrı ayrı olmak üzere, tek yollu ANOVA analizi ile incelenmiştir. Tek yollu ANOVA analizi sonuçlarına göre apigenin, resveratrol ve trans-sinnamik asit içerikleri açısından hiçbir bal türü farklılık göstermemiştir. Haricinde kalan tüm fenolik bileşikler açısından en az iki bal türü arasında farklılık tespit edilmiştir. Hangi cins balın/balların farklı olduğunu tespit etmek için, herbir fenolik içerik için ayrı ayrı olmak üzere, Tukey/Kramer testi uygulanmıştır. Bu istatistiksel analizler neticesinde çalışmada analize konu edilen 31 farklı türdeki fenolik bileşikten çam ballarının protokateşuik asit, sirinjik asit ve taksifolin, ayçiçek ballarının 3-4 dimetoksi sinnamik asit, naringenin ve kuersetin, narenciye ballarının klorojenik asit , pamuk ballarının mirisetin ve polifloral balların yüksek gallik asit miktarı ile diğer bal cinslerinden anlamlı derecede farklı olduğu tespit edilmiştir. Bu fenolik bileşiklere ait Box ve whisker grafikleri Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir. Çalışmada incelenen hiçbir bal numunesinde tespit edilmemiş 3 fenolik bileşik (2-hidroksi sinnamik asit, 3-4 dimetoksi benzaldehit, genistein) ve ortalama değerleri tüm bal cinsleri için tespit limitinin altında kalan 4 fenolik bileşik (apigenin, CAPE (kafeik asit fenetil ester), hespersetin, *trans*-sinnamik asit) haricindeki 24 fenolik bileşik için bal cinslerine ait ortalama değerler Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Ayçiçek ballarının fenolik profili (mg/kg)

Numune No	3-4 Dimetoksi Sinnamik Asit	4 Hidroksi Benzoik Asit	Apigenin	Kafeik Asit	CAPE	Kateşin	Klorojenik Asit	Krisin	Epi-Kateşin	Ferulik Asit	Galangin	Gallik Asit	Hespersetin	Homogentisik Asit	Kampferol	m-Kumarik Asit	Mirisetin	Naringenin	p-Kumarik Asit	Pinosembrin	Protokateşuik Asit	Kersetin	Resveratrol	Rutin Hidrat	Sirinjik Asit	Taksifolin	trans Sinnamik Asit	Vanilik Asit
1	0,2	2,2	-	1	-	0,4	0,9	0,7	0,2	0,2	0,5	7,1	0,3	0,4	-	-	-	0,5	0,3	0,9	0,9	4	-	0,3	-	-	-	0,4
2	0,3	2,3	-	1,1	0,2	0,7	1	0,7	0,3	0,3	0,5	14	-	4,4	-	-	-	-	0,3	1,1	1,2	3,6	-	0,4	-	-	-	0,5
3	0,7	2,2	0,2	2	0,6	0,3	0,6	2	0,3	0,5	1,3	11,6	0,5	0,5	0,7	-	0,7	-	0,5	3,2	0,9	5,6	-	0,5	-	-	-	0,4
4	0,6	2,6	-	2	0,2	0,8	0,8	1,2	0,2	0,6	0,8	7,6	0,3	0,6	0,3	-	-	0,3	0,6	2,5	1,8	1,9	-	0,7	-	-	-	0,5
5	0,5	2,5	-	1,6	0,3	0,8	0,9	1,1	0,2	0,6	0,7	7,6	0,3	0,5	0,3	-	-	0,3	0,4	1,7	1,5	2,9	-	0,6	-	-	-	0,5
6	-	2,6	-	0,9	-	0,3	1	0,3	-	0,3	0,3	5,6	-	5,4	-	-	0,4	0,4	0,3	0,4	0,6	4,6	-	0,5	-	-	-	0,3
7	0,3	1,8	-	1,1	-	0,4	0,6	0,5	-	0,4	0,3	5,4	-	0,6	-	-	-	0,3	0,4	1,1	0,4	2,2	-	0,3	-	-	-	0,3
8	0,4	2,2	-	1,1	-	0,5	0,8	0,7	-	0,3	0,5	9,3	0,2	3,6	-	-	-	0,3	0,4	1	0,8	3,1	2,2	10,6	-	-	-	0,4
9	0,3	2,2	-	1,8	-	0,7	1,1	0,5	-	0,3	0,4	8,4	-	0,5	-	-	-	-	0,3	0,5	0,6	2,4	-	0,4	-	-	-	0,4
10	0,3	3,1	-	1,3	-	0,5	0,7	-	0,3	0,4	0,6	10,5	-	0,8	0,4	-	-	-	0,5	1,5	1,3	4,4	-	0,6	-	-	-	0,5
11	0,3	3	-	1,3	-	0,6	0,6	0,7	0,3	0,4	0,5	3,3	0,4	1,2	0,3	-	-	0,6	0,5	1,3	1,4	4,6	0,3	1,4	-	-	-	0,4
12	0,2	2,6	-	0,9	-	0,3	0,8	0,5	-	0,4	0,3	13,7	-	0,5	-	-	-	0,4	0,2	0,8	1,3	3,1	-	0,6	-	-	-	0,4
13	0,3	2	-	1,5	-	0,3	0,8	0,8	-	0,3	0,5	5,6	0,2	0,6	0,2	-	-	0,3	0,3	1,3	0,9	2,7	-	0,3	-	-	-	0,3
14	0,4	2,2	-	1,3	-	0,3	0,5	0,8	0,2	0,7	0,5	7,4	0,3	0,6	0,2	-	-	0,4	0,6	1,3	1,2	3,6	-	0,5	-	-	0,2	0,3
15	0,5	2,3	-	1,9	-	0,5	0,8	1	0,3	0,5	0,8	5,4	0,3	0,6	0,3	-	-	-	0,5	2,4	1,2	2,8	-	0,4	-	-	-	0,4
16	0,7	2,4	0,4	1,9	0,7	0,6	0,9	1,8	-	0,6	2,2	7,4	-	0,6	0,6	0,2	-	0,8	0,6	2,5	1,2	7,4	-	0,5	-	-	0,3	0,5
17	0,2	2,5	-	0,9	-	0,3	1,1	-	-	0,4	0,3	7,6	-	1,4	0,4	-	0,5	-	0,3	0,5	0,8	4,7	0,3	0,9	-	-	-	0,5
18	0,6	2,5	-	2	0,2	0,7	0,8	1	-	0,4	0,7	10,6	-	1,3	0,3	0,2	-	0,3	0,7	1,8	1,2	1,8	1	4,8	-	0,2	0,3	0,4
19	0,5	2,1	-	2	-	0,8	0,8	0,8	0,3	0,4	0,6	7	-	0,5	0,3	0,2	-	0,3	0,6	1,5	0,8	2,6	0,2	0,8	-	-	-	0,4
20	0,5	3,3	-	2,1	-	-	1,1	0,4	-	0,3	0,4	5,8	-	0,6	0,2	0,3	0,6	0,4	0,4	0,6	1,1	4,5	-	0,5	-	-	-	0,5

Çizelge 4.8 Narenciye ballarının fenolik profili (mg/kg)

Numune No	3-4 Dimetoksi Sinnamik Asit	4 Hidroksi Benzoik Asit	Apigenin	Kafeik Asit	CAPE	Kateşin	Klorojenik Asit	Krisin	Epi-Kateşin	Ferulik Asit	Galangin	Galik Asit	Hesperetin	Homogentisik Asit	Kamferol	m-Kumarik Asit	Mirisetin	Naringenin	p-Kumarik Asit	Pinosembrin	Protokateşuik Asit	Kersetin	Resveratrol	Rutin Hidrat	Sirinjik Asit	Taksifolin	trans Sinnamik Asit	Vanilik Asit
21	-	0,9	-	0,6	-	0,8	2,9	0,3	-	-	-	7,8	0,4	-	1	-	-	-	0,2	0,3	0,9	1,1	-	-	-	-	-	-
22	-	0,7	-	0,4	-	0,7	1,7	-	-	-	-	3,9	0,3	-	1	-	-	-	0,2	-	0,5	1	-	-	-	-	-	-
23	-	0,6	-	0,3	-	-	8,2	0,2	-	-	-	2,4	-	-	0,3	-	-	-	-	0,3	-	0,5	0,3	0,4	-	-	-	-
24	-	0,5	-	-	-	-	3,7	0,3	-	-	-	0,8	-	-	0,5	-	-	-	-	0,3	-	0,7	-	-	-	-	-	-
25	-	0,4	-	0,2	-	-	8,3	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-
26	-	0,7	-	-	-	-	5,6	0,3	-	-	-	1,4	-	-	0,3	-	-	-	-	0,3	-	0,4	-	-	-	-	-	-
27	-	0,4	-	-	-	-	6	-	-	-	-	1,1	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-
28	0,3	0,7	-	0,4	0,2	-	8,6	1	-	0,2	0,4	2,1	0,3	-	0,7	-	-	-	0,2	0,9	-	0,7	0,3	0,3	-	-	-	-
29	-	1,1	-	0,4	-	-	5,7	0,4	-	-	0,2	0,9	0,3	-	0,7	-	0,2	-	-	0,4	1	1,1	0,3	0,5	-	-	-	-
30	-	0,6	-	0,2	-	-	7,2	-	-	-	-	1,1	-	-	0,2	-	-	-	-	0,2	0,3	0,7	-	0,2	-	-	-	-
31	-	0,7	-	0,3	-	-	6,7	0,2	-	-	0,3	1	0,3	-	0,3	-	-	0,4	-	0,3	0,3	1,2	-	0,4	-	-	-	-
32	0,3	0,4	-	0,4	-	-	9,8	0,6	-	-	0,4	0,7	0,2	-	0,9	-	-	0,3	-	0,6	-	1,3	0,2	0,2	-	-	-	-
33	-	0,4	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	1,9	-	-	-	-	-	-
34	-	0,5	-	0,6	-	-	7,7	0,4	-	0,2	0,3	2	-	-	0,4	-	-	-	0,2	0,5	-	0,9	0,2	0,2	-	-	-	-
35	-	0,6	-	1	-	-	8,7	0,6	-	0,6	-	2,8	-	-	0,5	-	-	-	0,4	0,6	-	0,8	-	0,3	-	-	-	-
36	-	0,4	-	0,2	-	-	7,3	0,6	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	0,6	-	0,9	0,2	0,2	-	-	-	-
37	-	0,5	-	0,3	-	-	8,9	0,4	-	-	0,3	0,5	-	-	0,7	-	-	-	-	0,5	-	1	0,3	-	-	-	-	-
38	-	1	0,3	0,4	-	0,4	4,7	-	-	-	-	0,5	0,4	1,6	0,8	-	0,4	-	0,2	-	0,5	1,6	2	9,9	-	-	0,3	-
39	0,3	0,6	-	0,3	-	-	8,4	0,4	-	-	-	1	0,3	0,2	0,9	-	-	0,3	-	0,4	0,2	1,7	0,4	1,3	-	-	-	-
40	-	0,7	-	0,3	-	-	7,2	0,3	-	-	-	3	0,2	0,3	0,6	-	-	-	-	0,3	0,2	1,5	0,3	0,9	-	-	-	-
41	-	0,7	-	-	-	-	8,8	-	-	-	-	1,2	-	0,3	0,4	-	-	-	-	0,2	0,4	0,6	0,2	0,3	-	-	-	-
42	0,3	1,3	-	0,7	0,2	0,2	6,3	0,5	0,2	-	0,4	2,1	-	2,6	0,5	-	-	-	0,2	0,5	-	1,3	3,2	16,1	-	-	-	-

Çizelge 4.9 Pamuk ballarının fenolik profili (mg/kg)

Numune No	3-4 Dimetoksi Sinnamik Asit	4 Hidroksi Benzoik Asit	Apigenin	Kafeik Asit	CAPE	Kateşin	Klorojenik Asit	Krisin	Epi-Kateşin	Ferulik Asit	Galangin	Gallik Asit	Hespersetin	Homogentisik Asit	Kampferol	m-Kumarik Asit	Mirisetin	Naringenin	p-Kumarik Asit	Pinosembrin	Protokateşuik Asit	Kersetin	Resveratrol	Rutin Hidrat	Sirinjik Asit	Taksifolin	trans Sinnamik Asit	Vanilik Asit
43	-	1,6	-	0,5	-	-	-	-	0,3	-	-	11,7	-	-	-	-	-	-	0,3	-	3,2	0,6	-	0,5	-	0,4	-	0,5
44	-	0,9	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-
45	-	0,8	-	0,3	-	-	-	0,2	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-
46	-	1,9	0,3	0,3	-	0,3	-	-	-	0,3	-	5	0,3	0,8	4	-	0,7	-	0,8	-	0,3	1	0,7	1	-	-	0,3	-
47	-	1,2	-	0,3	-	0,2	-	0,3	-	0,4	-	5	-	0,3	-	-	0,4	-	0,4	0,2	0,3	1,6	0,5	0,8	-	-	-	-
48	-	1,1	-	0,7	-	-	-	0,2	-	0,3	-	1,3	0,2	-	-	-	0,3	-	0,4	0,2	0,2	1,1	-	0,2	-	-	-	-
49	0,4	2,6	-	1,4	-	0,4	0,9	0,7	0,3	0,3	0,6	7,7	0,2	1	0,4	-	0,4	0,3	0,7	0,8	0,5	1,6	0,3	0,3	-	-	-	0,3
50	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	0,4	0,3	-	-	0,8	-	0,3	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-
51	-	2	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	13,7	0,3	0,2	-	-	0,5	-	0,6	-	0,4	1,4	-	0,3	-	-	0,2	0,2
52	-	1	-	0,2	-	0,2	-	-	-	-	-	3,9	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	1	-	-	-	-	-	-
53	-	1,4	-	0,3	-	-	-	-	-	0,2	-	1,9	0,3	-	-	-	0,6	-	0,4	-	0,2	1,9	-	-	-	-	-	-
54	-	1,8	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	5,6	-	0,2	-	-	0,3	-	-	-	0,3	1,1	-	0,4	-	-	-	-
55	-	2,9	-	0,6	-	0,5	-	-	-	0,2	-	20,4	0,3	0,6	-	-	0,4	-	-	-	0,7	1,1	-	0,4	-	-	0,6	0,6
56	-	2,3	-	0,4	-	0,5	-	-	-	-	-	14,5	0,3	0,4	-	-	0,4	-	0,3	-	0,6	1,1	-	0,3	-	-	0,5	0,5
57	-	0,9	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	7,2	-	2,1	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	0,4	-	-	-	-
58	-	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,7	-	1	-	-	-	-	-	0,3	-	1	-	-	-	-	-	-
59	-	1	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	6,2	-	0,3	-	-	0,2	-	0,3	0,2	-	0,3	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.10 Polifloral balların fenolik profili (mg/kg)

Numune No	3-4 Dimetoksi Sinnamik Asit	4 Hidroksi Benzoik Asit	Apigenin	Kafeik Asit	CAPE	Kateşin	Klorojenik Asit	Krisin	Epi-Kateşin	Ferulik Asit	Galangin	Gallik Asit	Hespersetin	Homogentisik Asit	Kampferol	m-Kumarik Asit	Mirisetin	Naringenin	p-Kumarik Asit	Pinosembrin	Protokateşuik Asit	Kersetin	Resveratrol	Rutin Hidrat	Sirinjik Asit	Taksifolin	trans Sinnamik Asit	Vanilik Asit
60	-	1,0	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	8,6	-	0,4	-	-	-	-	-	0,3	-	0,4	-	-	-	-	-	-
61	-	2,0	-	0,7	-	0,4	0,2	0,3	0,3	-	0,3	15,1	-	0,6	0,2	-	0,2	-	0,7	0,4	1,7	1,1	-	0,4	-	0,3	-	0,4
62	-	1,2	-	0,9	-	0,3	0,2	0,2	-	-	-	4,6	-	0,3	-	-	-	-	0,2	0,4	0,3	0,7	-	0,4	-	-	-	-
63	-	0,9	-	0,9	-	0,3	-	0,3	0,5	0,6	0,2	6,6	-	0,3	0,2	-	-	-	0,2	0,5	0,3	0,5	-	0,6	-	-	-	0,2
64	-	1,0	-	1,1	-	0,2	-	0,3	0,4	0,3	0,2	5,7	-	0,5	0,3	-	-	-	0,3	0,4	0,3	0,6	-	0,4	-	-	-	0,2
65	-	0,9	-	1,7	-	-	0,5	0,5	0,3	-	0,3	13,9	-	0,8	0,2	-	-	-	0,3	0,7	0,2	0,5	-	0,2	-	-	-	-
66	0,3	1,1	0,4	1,2	-	0,3	0,5	0,7	-	-	0,4	8,9	0,4	1,6	0,5	-	0,2	0,5	0,3	0,9	0,4	2,5	0,2	0,5	-	-	-	0,3
67	-	1,1	0,2	0,6	0,2	0,5	1,3	0,6	0,2	-	0,5	2,0	-	-	0,6	-	0,7	-	0,2	0,8	0,3	0,7	0,5	0,7	-	0,7	-	0,3
68	0,2	1,7	-	0,6	-	1,0	-	0,4	0,5	0,3	0,2	10,1	-	0,6	0,3	-	-	0,2	0,4	0,4	0,5	1,0	5,8	9,6	-	0,2	0,9	0,2
69	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,7	-	1,3	-	-	0,2	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-
70	0,2	2,1	-	0,4	-	0,5	0,2	-	0,2	0,2	-	13,8	0,3	2,3	-	-	0,4	-	-	-	0,3	0,7	4,5	5,8	-	0,9	0,9	-
71	-	1,1	-	0,5	-	-	0,3	-	0,4	-	-	15,8	-	1,7	0,2	-	-	-	0,3	0,2	0,3	0,5	0,4	-	-	-	-	-
72	-	1,6	-	0,7	-	0,2	-	0,3	0,2	-	0,2	6,1	0,2	0,5	0,2	-	0,3	-	0,3	0,4	0,3	1,0	-	-	-	-	-	0,2
73	0,2	1,5	-	1,1	-	0,3	0,6	0,4	0,8	-	0,3	15,7	-	0,7	0,2	-	-	-	0,5	0,3	0,3	0,6	-	0,3	-	-	-	0,2
74	-	0,9	-	0,3	-	-	0,5	-	0,3	-	-	17,5	-	0,5	-	-	-	-	0,2	0,2	-	0,3	-	-	-	-	-	-
75	-	0,9	-	0,3	-	-	0,4	-	0,3	-	-	7,3	-	0,3	-	-	-	-	0,2	0,3	-	0,2	-	-	-	-	-	-
76	-	1,3	-	0,8	-	0,3	0,2	-	-	0,4	0,2	9,2	-	0,7	-	-	-	-	0,5	0,3	0,3	0,9	-	0,5	-	-	-	0,2
77	-	1,1	-	0,4	-	-	-	-	0,5	-	-	6,5	-	0,4	-	-	-	-	0,2	0,3	0,2	0,5	-	0,3	-	-	-	-
78	-	0,8	-	0,4	-	0,3	0,3	0,3	0,6	-	-	14,5	-	0,4	-	-	-	-	0,2	0,3	0,2	-	-	-	-	-	-	-
79	-	1,1	1,0	0,4	-	0,3	0,3	0,2	0,8	-	-	8,1	-	0,4	-	-	-	-	0,3	0,3	0,3	0,5	-	0,3	-	-	-	-
80	-	1,2	-	0,3	-	0,4	-	0,2	0,6	0,6	-	13,2	-	0,5	-	-	-	-	-	0,2	0,4	0,2	-	0,2	-	-	-	-

Çizelge 4.10 Polifloral balların fenolik profili (mg/kg) (devamı)

Numune No	3-4 Dimetoksi Sinnamik Asit	4 Hidroksi Benzoik Asit	Apigenin	Kafeik Asit	CAPE	Kateşin	Klorojenik Asit	Krisin	Epi-Kateşin	Ferulik Asit	Galangin	Gallik Asit	Hespersetin	Homogentisik Asit	Kampferol	m-Kumarik Asit	Mirisetin	Naringenin	p-Kumarik Asit	Pinosembrin	Protokateşuik Asit	Kersetin	Resveratrol	Rutin Hidrat	Sirinjik Asit	Taksifolin	trans Sinnamik Asit	Vanilik Asit
81	0,2	1,1	0,3	0,8	-	-	-	0,5	-	-	0,4	10,4	-	0,5	-	-	-	-	0,2	0,8	0,2	0,4	-	0,3	-	-	-	0,3
82	-	1,7	-	0,7	-	0,5	0,2	-	-	-	-	21,3	-	1,2	0,2	-	-	-	0,2	0,2	0,6	0,7	-	0,5	-	-	-	0,4
83	-	1,3	-	0,5	-	-	-	0,3	-	-	0,2	12,2	-	1,7	0,8	-	-	-	-	0,3	0,2	0,3	0,4	0,5	-	-	-	0,2
84	-	1,2	-	0,5	-	-	-	0,3	-	-	0,3	12,4	-	1,5	0,6	-	-	-	0,2	0,4	-	0,3	0,3	0,4	-	-	-	0,2
85	0,2	1,5	0,2	1,2	0,2	0,3	-	0,6	-	-	0,5	16,1	-	1,3	0,4	-	0,8	-	0,3	0,7	0,3	0,5	0,7	0,9	-	-	-	0,3
86	-	0,7	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	6,0	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-	0,4	-	-	-	-
87	-	1,1	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	11,3	-	0,8	-	-	-	-	-	-	0,2	0,4	0,3	0,5	-	-	-	0,3
88	-	1,1	-	0,8	-	0,3	-	0,4	-	-	0,4	11,9	-	0,5	0,3	-	0,2	-	-	0,3	0,2	1,2	0,6	0,7	-	-	-	0,4
89	-	0,9	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	9,1	-	0,4	-	-	-	-	0,2	-	-	0,3	0,2	0,4	-	-	-	-
90	0,2	1,2	0,2	0,7	-	0,2	-	0,5	-	-	0,4	10,3	-	0,6	1,3	-	-	-	0,3	0,7	0,2	1,1	0,9	1,1	-	-	-	0,2
91	-	1,4	0,2	0,5	-	0,3	-	0,2	-	-	0,2	6,1	-	0,4	0,5	-	0,4	-	0,3	0,3	0,3	0,5	2,7	3,7	-	-	-	-
92	-	1,3	-	0,6	-	0,3	-	-	-	-	-	10,8	-	1,2	0,7	-	-	-	0,2	0,3	0,3	0,7	1,0	1,4	-	-	-	-
93	0,2	2,1	0,2	0,6	-	0,9	0,5	-	0,4	-	-	24,7	-	5,6	0,5	-	0,2	0,3	0,3	0,2	0,5	1,9	1,6	2,4	0,2	-	-	0,6

Çizelge 4.11 Çam ballarının fenolik profili (mg/kg)

Numune No	3-4 Dimetoksi Sinnamik Asit	4 Hidroksi Benzoik Asit	Apigenin	Kafeik Asit	CAPE	Kateşin	Klorojenik Asit	Krisin	Epi-Kateşin	Ferulik Asit	Galangin	Gallik Asit	Hespersetin	Homogentisik Asit	Kampferol	m-Kumarik Asit	Mirisetin	Naringenin	p-Kumarik Asit	Pinosembrin	Protokateşuik Asit	Kersetin	Resveratrol	Rutin Hidrat	Sirinjik Asit	Taksifolin	trans Sinnamik Asit	Vanilik Asit
95	1,0	4,1	-	0,9	-	0,4	-	-	0,7	0,4	0,3	0,3	-	-	-	0,5	-	-	0,5	0,8	15,7	0,3	0,3	1,9	-	1,1	-	1,6
96	-	3,2	0,2	0,7	-	-	-	0,6	1,1	0,4	0,4	0,5	-	-	0,3	0,2	-	-	-	1,3	12,2	-	-	1,3	-	0,9	-	1,0
97	0,7	2,9	0,4	1,5	0,6	-	-	1,0	0,9	0,7	0,9	0,4	-	-	0,4	1,2	-	-	0,9	2,3	10,0	-	-	1,7	-	1,4	-	1,2
98	-	2,4	-	0,8	-	0,2	-	0,9	0,6	0,3	0,6	0,2	-	-	-	-	-	-	0,3	1,4	11,9	0,3	-	1,7	-	0,9	-	1,3
99	0,6	2,5	0,3	1,5	0,5	-	-	1,1	0,8	0,6	1,1	0,3	-	-	0,4	0,6	-	-	0,4	2,6	9,4	-	-	1,6	-	1,4	-	1,1
100	0,5	3,3	0,3	1,6	0,4	0,4	-	0,7	0,8	0,6	0,7	0,2	-	-	0,3	0,7	-	-	0,7	1,9	8,7	-	-	1,9	0,3	1,4	-	1,0
101	0,5	3,4	0,3	1,3	0,4	0,3	-	0,9	0,9	0,7	0,8	0,3	-	-	0,4	0,8	-	-	0,7	1,9	10,5	-	-	1,8	-	1,5	-	1,2
102	0,4	3,6	-	0,8	-	-	-	0,6	1,0	0,6	0,5	0,4	-	-	0,3	0,2	-	-	0,4	1,1	10,4	-	-	1,6	0,2	1,1	0,4	1,5
103	0,2	2,6	-	1,3	-	-	-	0,6	0,8	0,2	0,6	0,4	-	-	0,3	-	-	-	0,2	1,3	13,6	-	-	0,8	-	0,7	-	1,5
104	0,4	3,7	-	1,8	-	0,2	-	0,7	0,8	0,3	0,6	0,4	-	-	0,3	-	-	-	0,3	1,4	14,8	-	-	1	-	0,8	-	1,7
105	-	4,8	-	0,9	-	0,4	-	0,4	0,8	0,4	0,5	0,3	-	-	-	0,3	-	-	0,5	0,5	15,5	-	-	1,7	0,2	1,4	-	1,5
106	-	2,5	-	0,6	-	-	-	0,6	0,7	0,4	0,4	0,4	-	-	0,2	0,3	-	-	-	0,9	13,7	1,2	-	1,9	-	0,9	-	1,3
107	-	5,1	-	0,9	-	0,6	-	0,4	1	0,3	0,3	0,5	1	-	0,4	-	0,2	-	0,5	0,4	18,3	6,4	0,3	0,2	0,2	1,5	-	1,5
108	-	5,5	-	1	0,3	0,4	-	1,2	1,1	0,5	0,8	0,5	-	-	0,3	-	-	-	0,4	1,8	12,7	0,5	-	1,6	0,3	1,2	0,7	1,9
109	-	4,8	-	0,7	-	0,3	-	-	1,6	0,5	-	0,4	-	-	-	-	0,2	-	0,2	0,2	16,1	0,2	-	2,5	0,3	1,5	-	1,9
110	-	5,4	-	0,7	-	-	-	0,3	1,5	0,4	-	0,4	-	-	-	-	-	-	0,3	0,4	15	-	-	2,5	0,3	1,3	-	1,8
111	-	4,2	-	0,7	-	0,4	-	0,3	1,2	0,4	0,2	0,6	-	-	0,2	-	-	-	0,3	0,5	15,5	0,5	-	13,1	0,3	1,2	-	1,3
112	-	3,4	-	0,5	-	0,3	-	0,3	1	0,3	-	0,5	-	-	-	-	-	-	0,2	0,5	13,7	0,4	-	15,7	0,2	1,1	-	1,2
113	-	3,5	-	0,5	-	0,2	-	0,2	1	0,4	-	0,4	-	-	-	-	-	-	0,2	0,4	13,5	0,3	-	8,1	0,2	1,1	-	1,3
114	-	4,2	-	0,6	-	0,2	-	0,5	1	0,4	0,4	0,4	-	-	-	-	-	-	0,3	0,9	15,1	-	-	1,7	0,2	1	-	1,5
115	-	3,8	-	0,5	-	0,3	-	0,6	1	0,2	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	0,2	1,1	14,7	0,3	-	1,4	0,2	0,7	-	1,4

Çizelge 4.11 Çam ballarının fenolik profili (mg/kg) (devamı)

Numune No	3-4 Dimetoksi Sinnamik Asit	4 Hidroksi Benzoik Asit	Apigenin	Kafeik Asit	CAPE	Kateşin	Klorojenik Asit	Krisin	Epi-Kateşin	Ferulik Asit	Galangin	Gallik Asit	Hespersetin	Homogentisik Asit	Kampferol	m-Kumarik Asit	Mirisetin	Naringenin	p-Kumarik Asit	Pinosembrin	Protokateşuik Asit	Kersetin	Resveratrol	Rutin Hidrat	Sirinjik Asit	Taksifolin	*trans* Sinnamik Asit	Vanilik Asit
116	-	3,4	-	0,7	-	0,2	-	0,4	0,9	2,5	0,4	0,4	-	-	-	-	-	-	1,9	0,7	12,6	-	-	1,7	0,6	1,6	-	1,2
117	-	3,5	-	0,4	-	0,2	-	-	1,2	0,5	-	0,4	-	-	-	-	-	-	0,3	-	15	-	-	2,9	0,3	1,5	-	1,5
118	-	7,1	-	0,9	-	0,8	-	-	1,5	0,5	-	0,6	-	-	-	-	-	-	0,7	0,3	22,2	0,2	0,4	1,1	0,3	2,1	-	1,9
119	-	4,8	-	0,7	-	0,4	-	0,3	1,8	0,6	-	0,6	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	20,4	-	-	3	0,3	1,5	0,3	2,3
120	0,2	3	-	1,3	0,4	0,2	-	0,7	1	0,7	0,7	0,4	-	-	0,2	-	-	-	0,4	1	18	-	0,3	1,7	0,2	1,1	-	1,2
121	-	5	-	0,4	-	0,4	-	-	1,4	0,4	-	0,4	-	-	-	-	-	-	0,3	-	14,8	-	-	2	0,3	1,1	0,4	1,7
122	1,5	7,1	0,3	4,4	1	0,4	-	1,6	1	0,8	1,9	0,5	-	-	0,7	0,9	-	-	0,7	4,3	17,4	0,2	0,4	2,3	0,3	1,4	-	2
123	-	4,6	-	0,7	-	0,4	-	0,2	1,2	0,5	-	0,3	-	-	-	-	-	-	0,4	0,4	10,2	0,2	-	2,1	0,3	1,6	-	1,3
124	0,4	2,4	-	1,6	-	0,2	-	0,7	0,8	0,7	0,5	0,3	-	-	-	-	-	-	0,5	1,8	15,3	0,6	0,3	2,4	0,3	0,9	0,2	1,1
125	-	5,4	-	0,7	-	0,5	-	-	0,9	0,4	-	0,3	-	-	0,5	-	0,6	-	0,5	0,3	9,0	1,0	-	4,7	0,3	0,7	-	0,9
126	-	5,4	-	0,9	-	0,5	-	0,3	1,0	0,3	0,2	0,6	-	-	0,3	-	-	-	0,4	0,6	20,7	0,2	-	1,4	0,2	0,9	-	1,9
127	-	6,6	-	0,9	-	0,7	-	0,3	1,7	0,4	0,2	0,5	-	-	-	-	-	-	0,4	0,3	11,2	0,4	0,2	6,9	0,3	3,1	0,3	2,3
128	-	6,6	-	0,8	-	0,7	-	0,2	1,3	0,5	-	0,4	-	-	-	-	-	-	0,7	0,3	12,5	0,3	-	0,8	0,3	0,9	0,4	1,0

Çizelge 4.12 Balların ortalama fenolik profilleri (mg/kg)

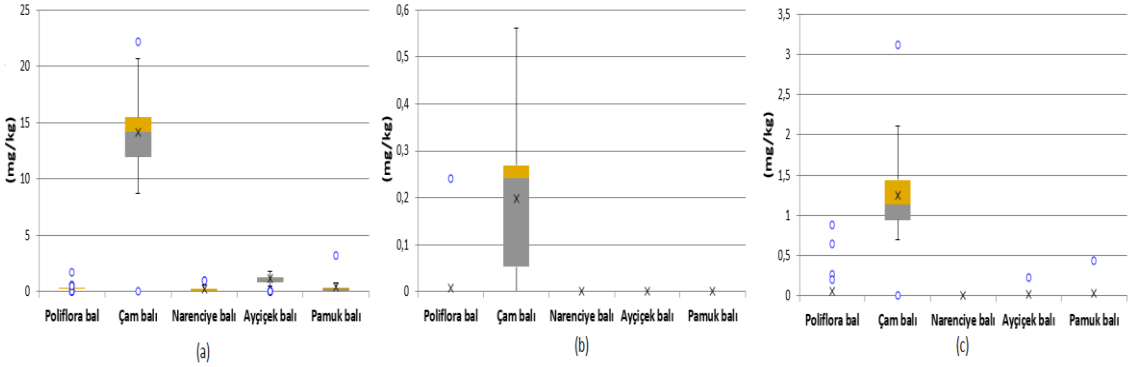
Bal cinsi	3-4 Dimetoksi Sinnamik Asit	4 Hidroksi Benzoik Asit	Kafeik Asit	Kateşin	Klorojenik Asit	Krisin	Epi-Kateşin	Ferulik Asit
Ayçiçek	0,4 ± 0,18^{a}	2,4 ± 0,37^{a}	1,5 ± 0,45^{a}	0,5 ± 0,21^{a}	0,8 ± 0,17^{a}	0,8 ± 0,5^{a}	-	0,4 ± 0,11^{a}
Narenciye	-	0,7 ± 0,24^{b}	0,3 ± 0,25^{b}	-	6,7 ± 2,11^{b}	0,3 ± 0,28^{bc}	-	-
Pamuk	-	1,5 ± 0,64^{c}	0,4 ± 0,31^{b}	-	-	-	-	-
Polifloral	-	1,2 ± 0,36^{bc}	0,6 ± 0,33^{b}	0,2 ± 0,24^{b}	0,2 ± 0,27^{c}	0,2 ± 0,21^{b}	0,2 ± 0,26^{a}	-
Çam	0,2 ± 0,34 ^{b}	4,2 ± 1,35^{d}	1 ± 0,7^{a}	0,3 ± 0,22^{c}	-	0,5 ± 0,39^{c}	1,1 ± 0,29^{b}	0,5 ± 0,38^{a}

Çizelge 4.12 Balların ortalama fenolik profilleri (mg/kg) (devamı)

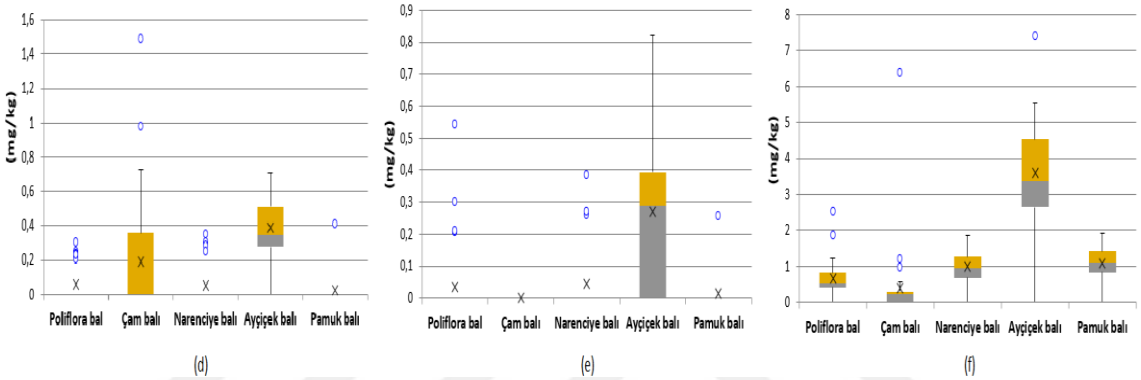
Bal cinsi	Galangin	Gallik Asit	Homogentisik Asit	Kampferol	m-Kumarik Asit	Mirisetin	Naringenin	p-Kumarik Asit
Ayçiçek	0,6 ± 0,43^{a}	8 ± 2,82^{a}	1,2 ± 1,44^{a}	0,2 ± 0,2^{ab}	-	-	0,3 ± 0,22^{a}	0,4 ± 0,13^{a}
Narenciye	-	1,6 ± 1,73^{b}	0,2 ± 0,63^{bc}	0,6 ± 0,25^{b}	-	-	-	-
Pamuk	-	7,1 ± 5,28^{a}	0,4 ± 0,55^{c}	0,3 ± 0,97^{ab}	-	0,3 ± 0,27^{a}	-	0,3 ± 0,26^{ab}
Polifloral	0,2 ± 0,17^{b}	11,1 ± 4,75^{c}	1 ± 1,06^{ac}	0,3 ± 0,3^{ab}	-	-	-	0,2 ± 0,16^{b}
Çam	0,4 ± 0,41^{a}	0,4 ± 0,1^{b}	-	0,2 ± 0,2^{a}	0,2 ± 0,31^{a}	-	-	0,4 ± 0,32^{a}

Çizelge 4.12 Balların ortalama fenolik profilleri (mg/kg) (devamı)

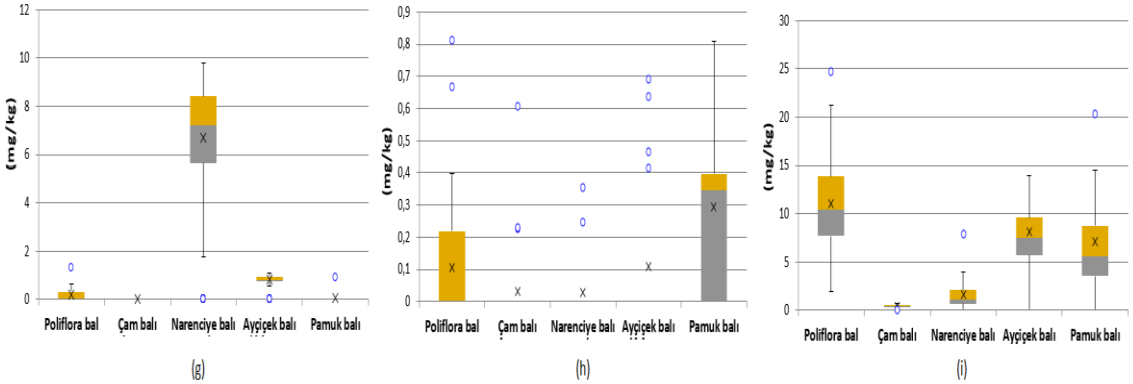
Bal cinsi	Pinosembrin	Protokateşuik Asit	Kersetin	Resveratrol	Rutin Hidrat	Sirinjik Asit	Taksifolin	Vanilik Asit
Ayçiçek	1,4 ± 0,76^{a}	1,1 ± 0,34^{a}	3,6 ± 1,37^{a}	0,2 ± 0,53^{a}	1,3 ± 2,41^{ab}	-	-	0,4 ± 0,07^{a}
Narenciye	0,3 ± 0,24^{b}	0,2 ± 0,29^{a}	1 ± 0,41^{b}	0,4 ± 0,76^{a}	1,4 ± 3,89^{ab}	-	-	-
Pamuk	-	0,4 ± 0,77^{a}	1,1 ± 0,47^{b}	-	0,3 ± 0,3^{a}	-	-	-
Polifloral	0,4 ± 0,23^{b}	0,3 ± 0,29^{a}	0,7 ± 0,49^{b}	0,6 ± 1,28^{b}	1 ± 1,89^{a}	-	-	0,2 ± 0,16^{b}
Çam	1 ± 0,89^{a}	14,1 ± 3,34^{b}	0,4 ± 1,09^{b}	-	2,9 ± 3,33^{b}	0,2 ± 0,13^{a}	1,2 ± 0,46^{a}	1,5 ± 0,36^{c}



Şekil 4.3 Farklı bal cinslerinin fenolik bileşik içeriği box ve whisker grafiği (a) protokateşuik asit, (b) sirinjik asit ve (c) taksifolin



Şekil 4.4 Farklı bal cinslerinin fenolik bileşik içeriği box ve whisker grafiği (d) 3-4 dimetoksi sinnamik asit, (e) naringenin ve (f) kersetin



Şekil 4.5 Farklı bal cinslerinin fenolik bileşik içeriği box ve whisker grafiği (g) klorojenik asit, (h) mirisetin ve (i) gallik asit

Bu tez çalışması için yapılan literatür taramalarında karşılaşılan çalışmalarda birçok farklı metot ile ballardaki fenolik profillerin incelendiği ve farklı profillerin ortaya konulduğu gözlenmiştir. Çam balları ve ayçiçek ballarında tespit edilen karakterize fenolik bileşikler Haroun [21] tarafından yapılan doktora tezinde olduğu gibi sırasıyla protokateşuik asit ve kersetin olarak tespit edilmiştir. Ancak narenciye ballarında Haroun [21] tarafından

tespit edilen profil ile bu tez çalışmasında öne çıkan belirgin fenolik bilşen farklılık göstermektedir. Zira [21]'de Haroun incelemelerinde klorojenik asit tanımlanmamıştır. Benzer şekilde polifloral ballara özgü yüksek gallik asit miktarı da Haroun [21] tarafından yapılan incelemelerde dikkate alınmadığı için tespit edilememiştir.

Ferreres vd. [96] tarafından geliştirilen bir ekstraksiyon yönteminde balın yapısında bulunan flavonoidler, önce asidik ortamda iyonik olmayan polimer yapısındaki Amberlite XAD-2 reçineden geçirilip akabinde etil eter ile sıvı sıvı ekstraksiyona tabii tutulmalarından meydana gelen bir yöntemler dizisi ile zenginleştirilmiştir. Ayrıca aynı çalışmada HPLC koşullarını da geliştirerek, kendilerinden önce yapılan çalışmalarda ulaşılan ekstraksiyon verimi ve tekrarlanabilirlik değerlerini geliştirmişlerdir. Bu çalışmada geliştirilen metot ispanyada üretilmiş 27 ayrı bal numunesinin 18 ayrı tür flavonoid açısından incelenmesi içinde kullanılmıştır. Bu çalışmada incelenen örneklerde tespit edilen başlıca flavonoidler flavanon sınıfından pinosembrin ve pinobanksin ile flavon sınıfından krisin olmuştur.

Can vd. [93] yaptıkları bir çalışmada Türkiye'de üretilmiş farklı botanik orijinlerden 62 adet bal numunesi fizikokimyasal içerikleri ve biyokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada fenolik profillerinin incelenmesi için ters fazlı yüksek basınçlı sıvı kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada dedektör olarak UV bölgede tarama yapan bir dedektör sabit olarak nm dalga boyunda ölçüm yapmıştır. Bu tez çalışmasındaki sonuca benzer şekilde Can vd. [93] çalışmalarında incelenen kestane, geven, püren, üçgül, lavanta, ıhlamur, şalba, tusi ,hayıt, ormangülü, meşe, çam, akasya ve polifloral türü balların tümünde az ya da çok değişen oranlarda 4-hidroksi benzoik asit tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra kafeik ve p-kumarik asitte incelenen tüm ballarda tespit edilmiştir. Çalışmada araştırılan fenolik bileşiklerden biriside klorojenik asit tir fakat klorojenik asit bu çalışmada incelenen hiçbir bal numunesinde tespit edilmemiştir. Bu sonuç bu tez çalışmasında orataya çıkan klorojenik asidin narenciye ballarına özgü olduğu savını güçlendirmektedir zira Can vd. [93] çalışmalarında narenciye balı incelenen numuneler arasında yer almamaktadır. Bu çalışmada da protokateşuik asidin en yüksek miktarda tespit edildiği bal cinsi çam balı olarak tespit edilmiştir.

Trautvetter vd. [82]'de ve Kečkeš vd. [83]'da fenolik asitler ve flavonoidlerin kromatografik analizi için ufak değişikliklerle aynı metodu kullanmışlardır. Kullandıkları

metot %2'lik sodyum klorür çözeltisi ile bal numunelerinin çözülmesinin ardından etil asetat ile 5 kez sıvı sıvı ekstraksiyona tabii tutulması, aynı kapta birleştirilen organik fazların kuruluğa kadar uçurulmasının ardından kromatografik koşullara uygun çözgende çözülüp, ultra yüksek basınçlı sıvı kromatografisi sistemine enjekte edilmesi ve dedektör olarak tandem kütle spektrometresi kullanılmasına dayanmaktadır. Trautvetter vd. [82]'da 10 g bal numunesini 10 ml %2'lik sodyum klorür çözeltisinde çözdükten sonra herbir sıvı sıvı ekstraksiyon adımında 20 ml etil asetat kullanmış ve bu çalışmada incelenen ballar 36 farklı fenolik bileşik içerikleri açısından incelemiştir. Buna karşın Kečkeš vd. [83]'te 50 g bal numunesini 50 ml %2'lik sodyum klorür çözeltisinde çözdükten sonra herbir sıvı - sıvı ekstraksiyon adımında 50 ml etil asetat kullanmış ve bu çalışmada incelenen ballar 43 farklı fenolik bileşik açısından incelemiştir.

Trautvetter vd. [82]'da akasya (*Robinia pseudoacacia*), ayçiçek (*Helianthus annuus*), ıhlamur (*Tilia cordata*), fesleğen (*Ocimum basilicum*), karabuğday (*Fagopyrum esculentum*), kolza (*Brassica napus*), ve altınbaşak (*Solidago virgaurea*) ballarının fenolik profillerini incelemiştir. Bu inceleme sonucunda gallik asit ayçiçek balı hariç hiçbir balda tespit edilmemiştir. Krisin, pinosembrin ve galangin bu çalışmada incelenen tüm bal türlerinde görülmüştür. Bu çalışmada akasya ve ıhlamur gibi çok yıllık bitkilerden elde edilen balların fenolik profillerinin birbirine benzediği ve aynı şekilde ayçiçek, fesleğen, karabuğday, kolza ve altınbaşak gibi tek yıllık bitkilerinde fenolik profillerinin birbirine benzediği sonucuna varılmıştır. Çok yıllık bitkiler ile ilgili tespit çam balı düşünüldüğünde benzerlik göstermemektedir. Bunun sebebinin çam balının nektar kaynaklı değil salgı kaynaklı bir bal olması ve balın arıdan hariç başka bir böceğin (*Marchalina hellenica*) salgısından kaynaklanması olabileceği düşünülmektedir.

Kečkeš vd. [83]'te ayçiçek, ıhlamur, üçgül, kolza ve salgı ballarından oluşan toplamda 19 adet bal numunesini fenolik profilleri açısından incelemiştir. Çalışmada incelenen balların tümünde benzer oranlarda 4-hidroksi benzoik asit tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasının aksine klorojenik asit düşük miktarlarda da olsa salgı balı, ayçiçek balı ve ıhlamur balında tespit edilmiştir. Salgı balları fenolik bileşik çeşitliliği açısından en zengin ballar olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada protokateşuik asit dışında absisik asidin de salgı ballarında karakteristik bir fenolik bileşik olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bal şifa kaynağı olarak bilinen en eski gıdalardan biridir. Balların şifa kaynağı olmasının sebepleri olan biyoaktif içerikleri 5 farklı Türk balı için bu tez çalışmasında incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında 5 farklı orijinden (ayçiçek, narenciye, pamuk, polifloral ve çam) Türk balları antiradikal aktiviteleri, toplam fenolik içerikleri ve fenolik bileşik profilleri açısından incelenmiş ve aşağıdaki bulgular elde edilmiştir:

1. Türk ballarının % antiradikal aktiviteler %9,7 ile %81,5 aralığında tespit edilmiştir. Ortalama antiradikal aktivitesi en yüksek olan bal cinsi %68,2±6,51 ile çam balı olarak bulunmuştur.
2. Antiradikal aktiviteleri açısından; çam ballarının diğer tüm bal cinslerinden istatistiksel olarak anlamlı derecede yüksek olduğu tespit edilmiştir (p<0,05).
3. Türk ballarının toplam fenolik içerikleri 18,4-82,4 mg GAE/100 g aralığında değişmektedir. Yine ortalama toplam fenolik içeriği en yüksek olan bal cinsi 65,8±7,63 mg GAE/100 g ile çam balı olarak bulunmuştur.
4. Toplam fenolik içerikleri açısından; çam ballarının diğer tüm bal cinslerinden istatistiksel olarak anlamlı derecede yüksek olduğu tespit edilmiştir (p<0,05).
5. Fenolik profilleri sıvı kromatografisi yardımıyla analiz edildiğinde çam ballarının protokateşuik asit, sirinjik asit ve taksifolin, ayçiçek ballarının 3-4 dimetoksi sinnamik asit, naringenin ve kersetin, narenciye ballarının klorojenik asit , pamuk ballarının mirisetin ve polifloral balların yüksek gallik asit miktarının istatistiki olarak anlamlı derecede diğer ballardan farklı olduğu tespit edilmiştir.

6. Tez çalışmasının başlangıcındaki varsayım bu analiz sonuçları ile doğrulanmış ve incelen Türk ballarından çam balının en yüksek bioaktif içeriğe sahip olduğu anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasının devamı olarak ülkemizde büyük miktarlarda üretilen ballar arasında en yüksek biyoaktif içeriğe sahip olduğu tespit edilmiş çam balının Dünya'da üretilen diğer önemli ballarla biyoaktif içerik anlamında karşılaştırılmasının önemli sonuçlar vereceği düşünülmekte ve bu tür bir çalışma yapılması önerilmektedir.

Dünya'da üretilen ve sağlık faydası öne sürülerek dünya bal fiyatlarının çok üstünde fiyatlar ile satılan bal cinsi sadece Yeni Zelanda'da üretilen manuka (*Leptospermum scoparium*) balıdır. Deadman'ın 2009 yılında [13] yaptığı araştırmada fenolik bileşik açısından incelenen 31 manuka balı numunesinin toplam fenolik bileşik içeriği 5,9 ile 22,4 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında incelenen 34 adet çam balı numunesinde ise toplam fenolik bileşik içeriği 23,7 ile 51,0 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Bu sonuç Dünya üretiminin %90'ı ülkemizde gerçekleşen ve bu sebeple ülkemize ait bir değer olan çam balının Dünya pazarlarındaki değerinin daha yüksek olabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmanın bir sonucu olarak tüketicilerin daha yüksek miktarda biyoaktif bileşen almaları için bal tercihlerini çam balında yana yapmaları önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] T.C. Resmi Gazete, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği. (No: 2012/58), 27.5.2012.

[2] Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü, FAOSTAT, http://www.fao.org/faostat/en/#data/QL, 3 Kasım 2017.

[3] Melliou, E. ve Chinou, I., (2011). "Chemical constituents of selected unifloral Greek bee-honeyswith antimicrobial activity", Food Chemistry, 129:284–290

[4] Suver, M., (2008). Arıcılık ve Organik Bal Üretimi El Kitabı, Marmara Grubu Vakfı, İstanbul.

[5] Gül, A. ve Şahinler, N., (2004). "Balın yapısına ve kalitesine etki eden faktörler", IV. Ulusal Zooteknik Bilim Kongresi. 1-3 Eylül 2004. Isparta.

[6] Jaganathan, S. K. ve Mandal, M., (2009). "Antiproliferative effects of honey and of its polyphenols: a review", Journal of Biomedicine and Biotechnology, 1-13.

[7] D'Arcy, B., (2005). Antioxidants in Australian Floral Honeys: Identification of Health-enhancing Nutrient Components : a Report for the Rural Industries Research and Development Corporation, RIRDC Publication No 05/040, Rural Industries Research and Development Corporation, Wagga Wagga, Avusturalya.

[8] Boyacıoğlu, D., (2012). "Arıcılık Ürünlerinin Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri", Bal ve Diğer Arı Ürünleri ile Sağlıklı Yaşam Platformu, 5 Mayıs 2012 ,İstanbul

[9] Joshi, S.R., Pechhacker, H., William, A. ve Ohe, W., (2000). "Physico-chemical characteristics of Apis dorsata, A. cerana and A. mellifera honey from Chitwan district, central Nepal", Apidologie, 31: 367–375.

[10] Anklam, E., (1998). "A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey", Food Chemistry, 63(4): 549–562.

[11] Jasicka-Misiak, I., Poliwoda, A., Deren, M., ve Kafarski, P. (2012). "Phenolic compounds and abscisic acid as potential markers for the floral origin of two Polish unifloral honeys", Food Chemistry, 131: 1149–1156.

[12] Khalil, M.I., Alam, N., Moniruzzaman, M., Sulaiman, S.A. ve Gan, S.H. (2011). "Phenolic acid composition and antioxidant properties of Malaysian honeys", Journal of Food Science, 76(6): 921-928.

[13] Deadman, B., J., (2009). The Flavonoid Profile of New Zealand Manuka Honey, Yüksek Lisans Tezi, The University of Waikato, Waikato.

[14] Rowland, C.Y., Blackman, A.J., D'Arcy, B.R. & Rintoul, G.B. (1995). "Comparison of organic extractives found in leatherwood (Eucryphia lucida) honey and leatherwood flowers and leaves", J. Agric. Food Chem. 43(3):753-763. Derleyen: D'Arcy, B., R., (2005). Antioxidants in Australian floral honeys: Identification of health-enhancing nutrient components: a report for the Rural Industries Research and Development Corporation. Barton, A.C.T: Rural Industries Research and Development Corporation, Kingston.

[15] Gojmerac, W., L., (198). Bees, beekeeping, honey and pollination, AVI Publishing Company, INC, Connecticut. Derleyen: D'Arcy, B., R., (2005). Antioxidants in Australian floral honeys: Identification of health-enhancing nutrient components: a report for the Rural Industries Research and Development Corporation. Barton, A.C.T: Rural Industries Research and Development Corporation, Kingston.

[16] Bogdanov, S., (1989). "Determination of pinosembrin in honey using HPLC", J. Apic. Res. 28 (1): 55-57. Derleyen: D'Arcy, B., R., (2005). Antioxidants in Australian floral honeys: Identification of health-enhancing nutrient components: a report for the Rural Industries Research and Development Corporation. Barton, A.C.T: Rural Industries Research and Development Corporation, Kingston.

[17] Anklam, E., (1998). "A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey", Food Chemistry, 63 (4):549-562. Derleyen: D'Arcy, B., R., (2005). Antioxidants in Australian floral honeys: Identification of health-enhancing nutrient components: a report for the Rural Industries Research and Development Corporation. Barton, A.C.T: Rural Industries Research and Development Corporation, Kingston.

[18] Joerg, E., Sontag, G., (1992). "Determination of phenolic acids in honey by HPLC using coulometric dual electrode detection", Deuts. Lebensm. Runds. 80 (6):179-183. Derleyen: D'Arcy, B., R., (2005). Antioxidants in Australian floral honeys: Identification of health-enhancing nutrient components: a report for the Rural Industries Research and Development Corporation. Barton, A.C.T: Rural Industries Research and Development Corporation, Kingston.

[19] Steeg, E., Montag, A., (1987). "Aromatic carboxylic acids of honey", Z. Lebensm. Unters. Forsch. 184:17-19. Derleyen: D'Arcy, B., R., (2005). Antioxidants in Australian floral honeys: Identification of health-enhancing nutrient components: a report for the Rural Industries Research and Development Corporation. Barton, A.C.T: Rural Industries Research and Development Corporation, Kingston.

[20] Steeg, E., Montag, A., (1988). "Quantitative determination of aromatic carboxylic acids in honey", Z Lebensm. Unters. Forsch. 187:115-120. Derleyen: D'Arcy, B., R., (2005). Antioxidants in Australian floral honeys: Identification of health-enhancing nutrient components: a report for the Rural Industries

Research and Development Corporation. Barton, A.C.T: Rural Industries Research and Development Corporation, Kingston.

[21] Haroun, M. I. (2006). Türkiye'de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarının fenolik asit ve flavonoid profilinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[22] Bogdanov, S., Jurendic, T., Sieber, R., ve Gallmann, P., (2009). "Honey for Nutrition and Health: A Review", Journal of the American College of Nutrition. 27. 677-689.

[23] Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü, Value-added Products of Beekeeping, http://www.fao.org/docrep/w0076e/w0076e04.htm#2.1, 21 Nisan 2017

[24] Orak, H., (1986). Yurdumuzun Değişik Yöre Ballarının Bileşimi ve Kristallenme Nedenlerinin Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[25] Crane, E., (1975). Honey, a comprehensive survey, William Heinemann, Londra; Derleyen: Bal ve Diğer Arı Ürünleri ile Sağlıklı Yaşam Platformu (BALDER), (2012). Arı Ürünleri ve Sağlığımız, İstanbul.

[26] Munn, P. ve Jones, R., (2001). Honey and healing, International Bee Research Association IBRA, Cardiff; Derleyen: Bal ve Diğer Arı Ürünleri ile Sağlıklı Yaşam Platformu (BALDER), (2012). Arı Ürünleri ve Sağlığımız, İstanbul.

[27] Crane, E., (1999). The world history of beekeeping and honey hunting, Gerald Duckworth & Co Ltd, Londra; Derleyen: Bal ve Diğer Arı Ürünleri ile Sağlıklı Yaşam Platformu (BALDER), (2012). Arı Ürünleri ve Sağlığımız, İstanbul.

[28] de-Miguel, S., Pukkala, T., Yeşil, A., (2014). "Integrating pine honeydew honey production into forest management optimization", Eur. J. Forest Res. 133:423–432

[29] White, J. W., Riethof, M. L. ve Kushnir, I. (1961). "Composition of Honey. VI. The Effect of Storage on Carbohydrates, Acidity and Diastase Content", Journal of Food Science, 26: 63–71.

[30] Türkçe Sözlük, Türk Dil Kurumu Yayınları, Ankara 2011

[31] T.C. Resmi Gazete, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği. (No: 2000/39), 22.10.2000.

[32] Öztürk, O., (2012), Arı Ürünlerinin Sağlık Üzerine Etkileri, http://www.balder.org.tr/sunumlar/AUSUE_Semineri_Prof_Dr_Oguz_Ozturk_sunumu_(No_13).pdf, 25 Nisan 2017.

[33] Skiadas, P. K., ve Lascaratos, J. G. (2001). "Dietetics in ancient Greek philosophy: Plato's concepts of healthy diet", European Journal of Clinical Nutrition, 55(7), 532–537. ; Derleyen: Bal ve Diğer Arı Ürünleri ile Sağlıklı Yaşam Platformu (BALDER), (2012). Arı Ürünleri ve Sağlığımız, İstanbul.

[34] On Medicine, Volume I — Celsus | Harvard University Press, (1935). Heinemann, Londra; Derleyen: Bal ve Diğer Arı Ürünleri ile Sağlıklı Yaşam Platformu (BALDER), (2012). Arı Ürünleri ve Sağlığımız, İstanbul.

[35] Uzatmacıyan, A., (2004). Bal Endüstrisinde Prestij Fiyatlandırmayla Prestijli Marka Yaratma Koşulları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[36] da Silva, P.M., Gauche, C., Gonzaga, L.V., Oliveira Costa, A.C. ve Fett, R., (2016). "Honey: Chemical Composition, Stability and Authenticity", Food Chemistry 196:309–323.

[37] Crane, E., (1991). "Honey from Honeybees and Other Insects", Ethology Ecology & Evolution, 3:(1)100-105.

[38] White, J.W. Jr., Riethof, M.L., Subers, M.H. ve Kushnir, I. (1962). "Composition of American honeys", Tech. Bull. IU.S. Dept. Agric. 1261. 124.

[39] Escuredo, O., Míguez, M., Fernández-González, M., ve Carmen Seijo, M. (2013). "Nutritional Value and Antioxidant Activity of Honeys Produced in a European Atlantic Area", Food Chemistry, 138(2–3):851–856.

[40] Alvarez, L. M. (2010). Honey proteins and their interacitons with polyphenols. Yüksek Lisans Tezi, Brock Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, St. Catharines, Ontario; Derleyen: Bal ve Diğer Arı Ürünleri ile Sağlıklı Yaşam Platformu (BALDER), (2012). Arı Ürünleri ve Sağlığımız, İstanbul.

[41] Ebadi, M. (2006). Pharmacodynamic Basis of Herbal Medicine, 2. Baskı. CRC Press, A.B.D.; Derleyen: Bal ve Diğer Arı Ürünleri ile Sağlıklı Yaşam Platformu (BALDER), (2012). Arı Ürünleri ve Sağlığımız, İstanbul.

[42] Stefova, M., Stafilov, T. ve Kulevanova, S. (2010). Falvonoids: HPLC Analysis Encyclopedia of Chromatography, 2. Baskı, CRC Press, A.B.D.; Derleyen: Bal ve Diğer Arı Ürünleri ile Sağlıklı Yaşam Platformu (BALDER), (2012). Arı Ürünleri ve Sağlığımız, İstanbul.

[43] Tezcan, F., Kolayli, S., Ulusoy, H., ve Erim, F. B. (2011). "Evaluation of organic acid, saccharide composition and antioxidant properties of some authentic Turkish honeys", Journal of Food and Nutrition Research, 50(1):33–40.

[44] Protti, M., Gualandi, I., Mandrioli, R., Zappoli, S., Tonelli, D. ve Mercolini, D., (2017). "Analytical profiling of selected antioxidants and total antioxidant capacity of goji (Lycium spp.) berries", Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 143:252-260

[45] Ekici, L. ve Sağdıç, O. (2008). "Serbest radikaller ve antioksidan gıdalarla inhibasyonu", GIDA, 33(5):251-260

[46] Huang, D., Ou, B. ve Prior, R. L. (2005). "The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays", Journal of Agricultural and Food Chemistry 53 (6), 1841-1856

[47] Ardağ, A., (2008). Antioksidan Kapasite Tayin Yöntemlerinin Analitik Açıdan Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.

[48] Pisoschi, A. M. ve Negulescu, G.P., (2011). "Methods for Total Antioxidant Activity Determination: A Review", Biochem & Anal Biochem 1:106.

[49] Vermerris, W. ve Nicholson, R., (2006). Phenolic Compund Biochemistry, Springer Science+Business Media, Dordrecht.

[50] Kühnau, J., (1976). "The Flavonoids. A Class of Semi-Essential Food Components: Their Role in Human Nutrition", Wld Rev. Nutr. Diet., 24:117-191.

[51] Singleton, V., L., Orthofer, R. ve Lamuela-Raventós, R. M., (1999) "Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent", Methods in Enzymology, 299:152-178.

[52] Lamuela-Raventós R., M. ve Waterhouse A., L., (1994). "A Direct HPLC Separation of Wine Phenolics", Am J Enol Vitic. 45:1-5.

[53] Özkan, G. ve Göktürk Baydar N., (2006). "A Direct RP-HPLC Determination of Phenolic Compounds in Turkish Red Wines", Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 19(2):229-234.

[54] McMurrough, I. ve McDowell, J., (1978). "Chromatographic separation and automated analysis of flavonols.", Anal. Biochem. 91:92-100.

[55] Lorrain, B., Ky, I., Pechamat, L. ve Teissedre, P., L., (2013). "Evolution of Analysis of Polyhenols from Grapes, Wines, and Extracts", Molecules 18:1076-1100.

[56] El Rayess, Y., Barbar, R., Wilson, E., ve Bouajila, J., (2014). Wine: Phenolic Composition, Classification and Health Benefits, Department Food Industry and Technology, INP-ENSAT, Touluse, Fransa.

[57] Folin, O., ve Denis, W., (1912). "On Phosphotungstic-Phosphomolybdic Compounds As Color Reagents", J. Biol. Chem., 12:239-243.

[58] Folin, O., ve Ciocalteu, V., (1927). "On Tyrosine and Tryptophane Determinations in Proteins", J. Biol. Chem., 73:627-650.

[59] Margraf, T. , Karnopp, A. R., Rosso, N. D. ve Granato, D. (2015). "Comparison between Folin-Ciocalteu and Prussian Blue Assays to Estimate The Total Phenolic Content of Juices and Teas Using 96-Well Microplates", Journal of Food Science, 80:2397-2403

[60] Price, M., L. ve Butler, L., G., (1977). "Rapid visual estimation and spectrophotometric determination of tannin content of sorghum grain", J. Agric. Food Chem., 26:1268–1272.

[61] Graham, H., D., (1992). "Stabilization of the Prussian Blue color in the determination of polyphenols", J. Agric. Food Chem., 40:801–805.

[62] Pueyo, I., U. ve Calvo, M.,I., (2009). "Assay conditions and validation of a new UV spectrophotometric method using microplates for the determination of polyphenol content", Fitoterapia, 80:465–467.

[63] P. Vit, C. Soler ve F.A. Tomas-Barberan, (1997). "Profiles of phenolic compounds of Apis mellifera and Melipona spp. honeys from Venezuela", Z. Lebensm, Unters. Forsch. A., 204:43–47.

[64] K. Inoue, S. Murayama, F. Seshimo, K. Takeba, Y. Yoshimura ve H. Nakazawa, (2005). "Identification of phenolic compound in manuka honey as specific superoxide anion radical scavenger using electron spin resonance (ESR) and

liquid chromatography with coulometric array detection", J. Sci. Food Agric., 85:872–878.

[65] Tomás-Barberán F., A., Blázquez M. A., Garcia-Viguera C., Ferreres F., ve Tomás-Lorente F., (2007). "A comparative study of different amberlite XAD resins in flavonoid analysis.", Phytochemical Analysis, 3(4):178–181.

[66] L. Yao, N. Datta, F.A. Tomas-Barberan, F. Ferreres, I. Martos ve R. Singanusong, (2003). "Flavonoids, phenolic acids and abscisic acid in Australian and New Zealand Leptospermum honeys", Food Chem., 81:159–168.

[67] F.A. Tomas-Barberan, I. Martos, F. Ferreres, B.S. Radovic ve E. Anklam, (2001). "HPLC flavonoid profiles as markers for the botanical origin of European unifloral honeys", J. Sci. Food Agric., 81:485–496.

[68] F. Ferreres, P. Andrade ve F.A. Tomas-Barberan, (1996). "Natural Occurrence of Abscisic Acid in Heather Honey and Floral Nectar", J. Agric. Food Chem., 44:2053–2056.

[69] M.I. Gil, F. Ferreres, A. Ortiz, E. Subra ve F.A. Tomas-Barberan, (1995). "Plant Phenolic Metabolites and Floral Origin of Rosemary Honey", J. Agric. Food Chem., 43:2833–2838.

[70] Martos, I., Cossentini, M., Ferreres, F., Tomás-Barberán ve F., A., (1997). "Flavonoid Composition of Tunisian Honeys and Propolis", J. Agric. Food Chem., 45:2824–2829.

[71] Vit, P. ve Tomás-Barberán, F. A. (1998). "Flavonoids in Meliponinae honeys from Venezuela related to their botanical, geographical and entomological origin to assess their putative anticataract activity", Zeitschrift Für Lebensmitteluntersuchung Und Forschung A., 206(4):288–293.

[72] Weston, R.J., Mitchell, K.R. ve Allen, K.L., (1999). "Antibacterial phenolic components of New Zealand manuka honey", Food Chemistry, 64(3):295-301.

[73] Martos, I., Ferreres, F. ve Tomas-Barberan, F.A., (2000). "Identification of Flavonoid Markers for the Botanical Origin of Eucalyptus Honey", J. Agric. Food Chem., 48:1498–1502.

[74] Martos, I., Ferreres, D'Arcy, B., Caffin, N., F., Yao, L. ve Tomas-Barberan, F.A., (2000). "Flavonoids in Monospecific Eucalyptus Honeys from Australia", J. Agric. Food Chem., 48:4744–4748.

[75] L. Yao, Y. Jiang, R. Singanusong, N. Datta ve K. Raymont, (2004). "Phenolic acids and abscisic acid in Australian Eucalyptus honeys and their potential for floral authentication", Food Chemistry, 86(2):169-177.

[76] L. Yao, Y. Jiang, R. Singanusong, B. D'Arcy, N. Datta, N. Caffin ve K. Raymont, (2004). "Flavonoids in Australian Melaleuca, Guioa, Lophostemon, Banksia and Helianthus honeys and their potential for floral authentication", Food Research International, 37(2):166-174.

[77] L. Yao, Y. Jiang, B. D'Arcy, R. Singanusong, N. Datta, N. Caffin ve K. Raymont, (2004). "Quantitative High-Performance Liquid Chromatography Analyses of

Flavonoids in Australian Eucalyptus Honeys", J. Agric. Food Chem., 52(2):210–214.

[78] L. Yao, Y. Jiang, R. Singanusong, N. Datta ve K. Raymont, (2005). "Phenolic acids in Australian Melaleuca, Guioa, Lophostemon, Banksia and Helianthus honeys and their potential for floral authentication", Food Research International, 38(6):651-658.

[79] A.M. Aljadi ve K.M. Yusoff, (2003). "Isolation and Identification of Phenolic Acids in Malaysian Honey with Antibacterial Properties", Turk. J. Med. Sci., 33:229–236.

[80] P. Cabras, A. Angioni, C. Tuberoso, I. Froris, F. Reniero, C. Guillou ve S. Ghelli, (1999). "Homogentisic Acid: A Phenolic Acid as a Marker of Strawberry-Tree (Arbutus unedo) Honey", J. Agric. Food Chem., 47:4064–4067.

[81] Akyuz, E., Şahin, H., Islamoglu, F., Kolayli, S. ve Sandra, P. (2014). "Evaluation of Phenolic Compounds in Tilia rubra Subsp. caucasica by HPLC-UV and HPLC-UV-MS/MS", International Journal of Food Properties, 17(2):331–343.

[82] Trautvetter, S., Koelling-Speer, I. ve Speer, K. (2009). "Confirmation of phenolic acids and flavonoids in honeys by UPLC-MS", Apidologie, 40(2):140–150.

[83] Kečkeš, S., Gašić, U., Veličković, T.Ć., Milojković-Opsenica, D., Natić, M. ve Tešić, Ž., (2013). "The determination of phenolic profiles of Serbian unifloral honeys using ultra-high-performance liquid chromatography/high resolution accurate mass spectrometry", Food Chemistry, 138(1):32-40.

[84] Albayrak, S., Sağdıç, O. ve Aksoy, A., (2010). "Bitkisel ürünlerin ve gıdaların antioksidan kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26(4):401-409.

[85] ResearchGate, Antioxidant Assays, https://www.researchgate.net/profile/Rafik_Karaman/post/somebody_could_please_provide_me_Hydroxyl_radical_scavenging_activity_protocol/attachment/59d6404379197b807799c862/AS:430272920461312@1479596466503/download/Antioxidant+assays.pdf 28 Mart 2018.

[86] Fersahoğlu H., (2016). Farkli Renklerdeki Gülhatmi Çiçeklerinin Biyoaktif Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[87] Silici, S., Sagdic, O. ve Ekici, L., (2010). "Total phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of Rhododendron honeys", Food Chemistry, 121:238-243.

[88] Silici, S., Sagdic, O. ve Ekici, L., (2007). “Biological activity of Rhododendron honeys”, 2nd International Congress on Food and Nutrition, 24–26 Ekim 2007, İstanbul.

[89] Tornuk, F., S. Karaman, I. Ozturk, O.S. Toker, B. Tastemur, O. Sagdic, M. Dogan ve A. Kayacier, (2013). "Quality characterization of artisanal and retail Turkish blossom honeys: Determination of physicochemical, microbiological, bioactive properties and aroma profile", Industrial Crops and Products, 46:124-131.

[90] Tornuk, F., I. Ozturk, S. Karaman ve O. Sagdic, (2012). "Some physicochemical and microbiological quality characteristics of Turkish honeys", The First Turkish Congress, Expo and Workshops on Honey and Honeybee Products, 1-4 Şubat 2012, Kayseri.

[91] Sagdic, O., Silici, S. ve Ekici, L., (2013). "Evaluation of the phenolic content and antiradical, antioxidant, antimicrobial activities of different floral sources of honey", International Journal of Food Properties, 16:658-666.

[92] Ekici, L., Sagdic, O., Silici ve S., Ozturk, I., (2014). "Determination of phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of Turkish Pine Honeys", Quality Assurance and Safety of Crops & Foods, 6:439-444.

[93] Can, Z., Yildiz, O., Sahin, H., Turumtay, E., A., Silici, S. ve Kolayli, S., (2015). "An investigation of Turkish honeys: Their physico-chemical properties, antioxidant capacities and phenolic profiles", Food Chemistry, 180:133-141.

[94] Everette, J.D., Bryant, Q.M., Green, A.M., Abbey Y.A., Wangila, G.W. ve Walker, R.B., (2010). "Thorough Study of Reactivity of Various Compound Classes toward the Folin−Ciocalteu Reagent", Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58(14):8139-8144

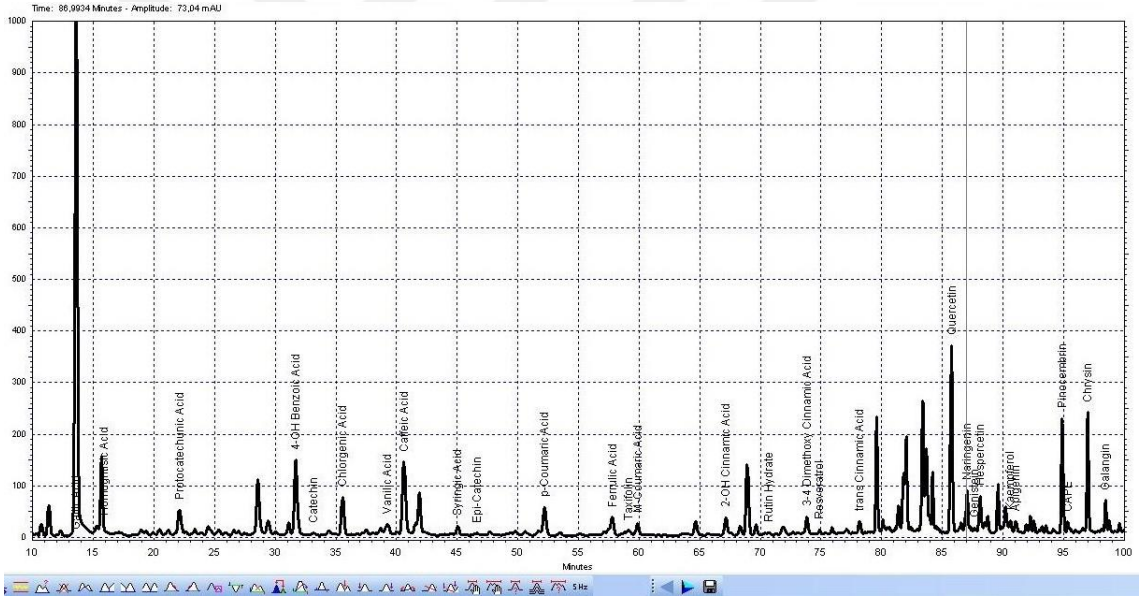
[95] Amiot, M. J., Aubert, S., Gonnet, M. ve Tacchini, M., (1989). "Les composés phénoliques des miels : étude préliminaire sur l'identification et la quantification par familles", Apidologie 20(2):115-125

[96] Ferreresa, F., Tomás-Barberána, F., A., Solera, C., García-Vigueraa, C., Ortizb A. ve Tomás-Lorentea, F., (1994). "A simple extractive technique for honey flavonoid HPLC analysis", Apidologie, 25:21-30.

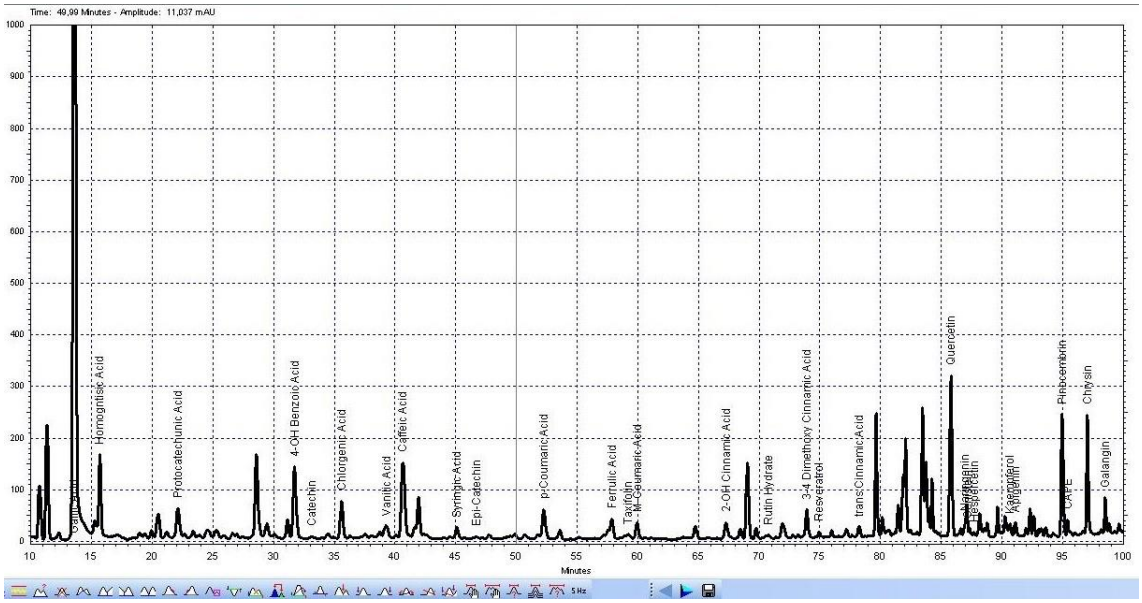
EK-A

ÖRNEK UPLC KROMATORGRAMLARI

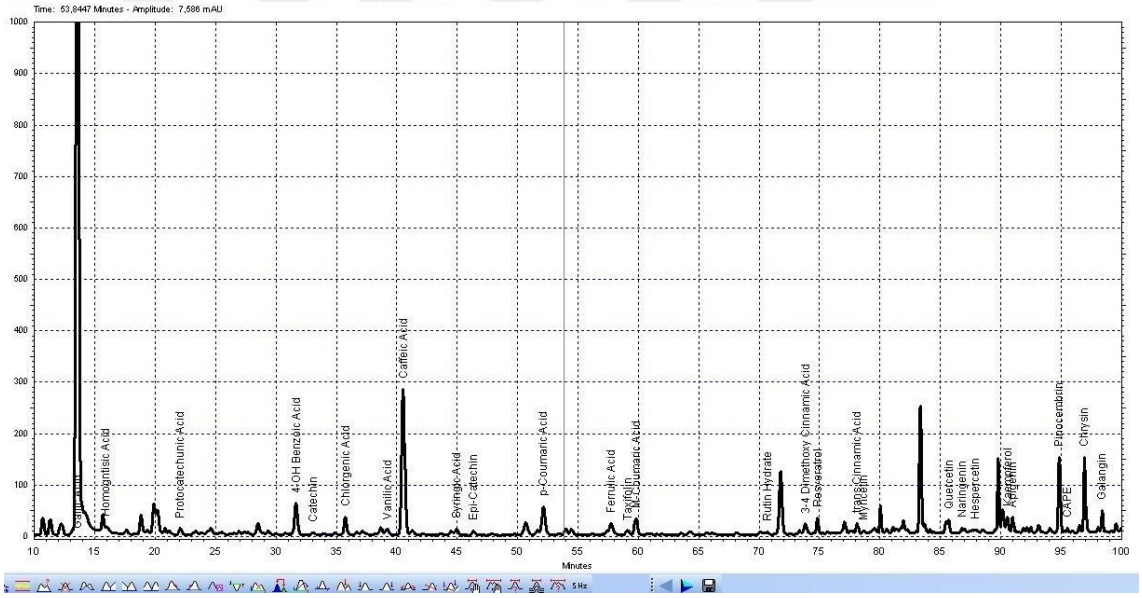
Bu tez çalışmasında fenolik bileşik profili incelenen 128 numuneden, her bir cin sbaldan ikişer adet olmak üzere toplam 10 adet UPLC kromatogramı örnek olarak verilmiştir.



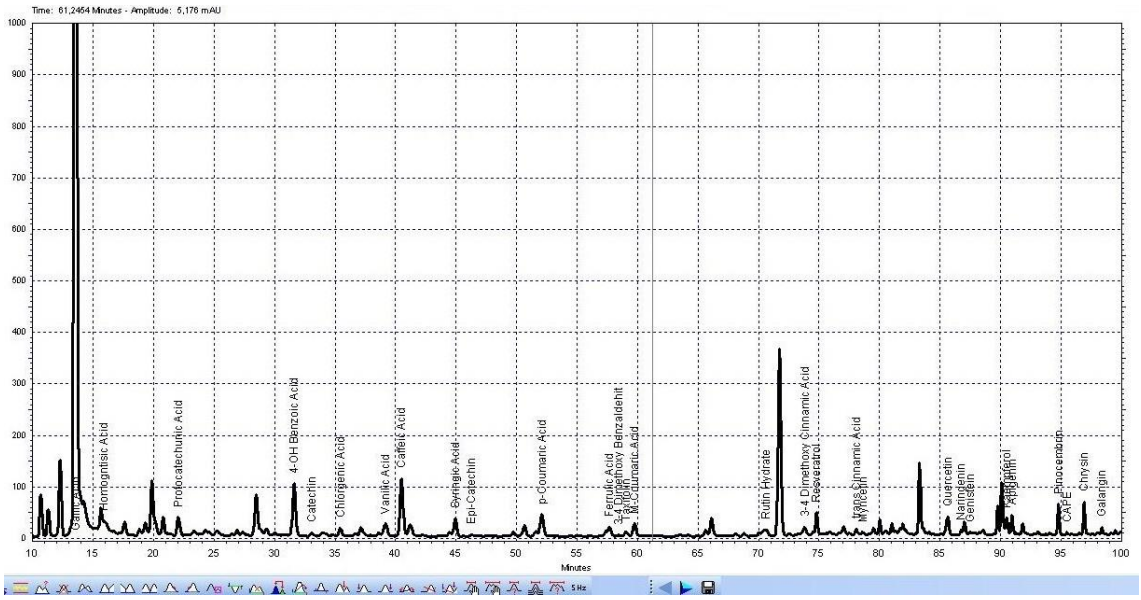
Şekil A1. H160084.51 numune numaralı ayçiçek balının fenolik bileşik profili analizi kromatogramı



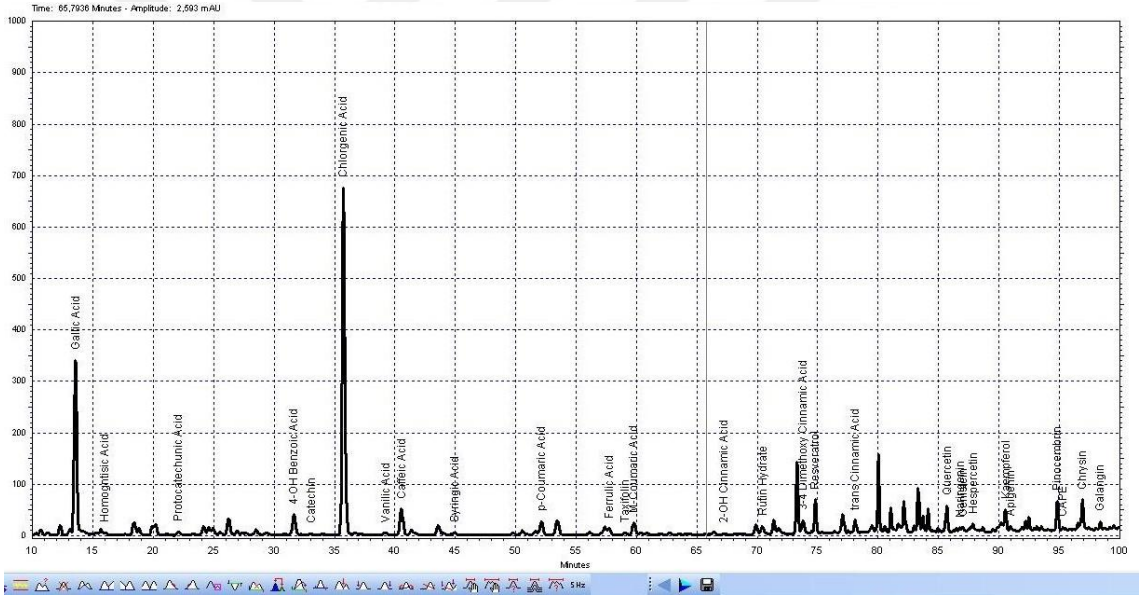
Şekil A2. H160084.61 numune numaralı ayçiçek balının fenolik bileşik profili analizi kromatogramı



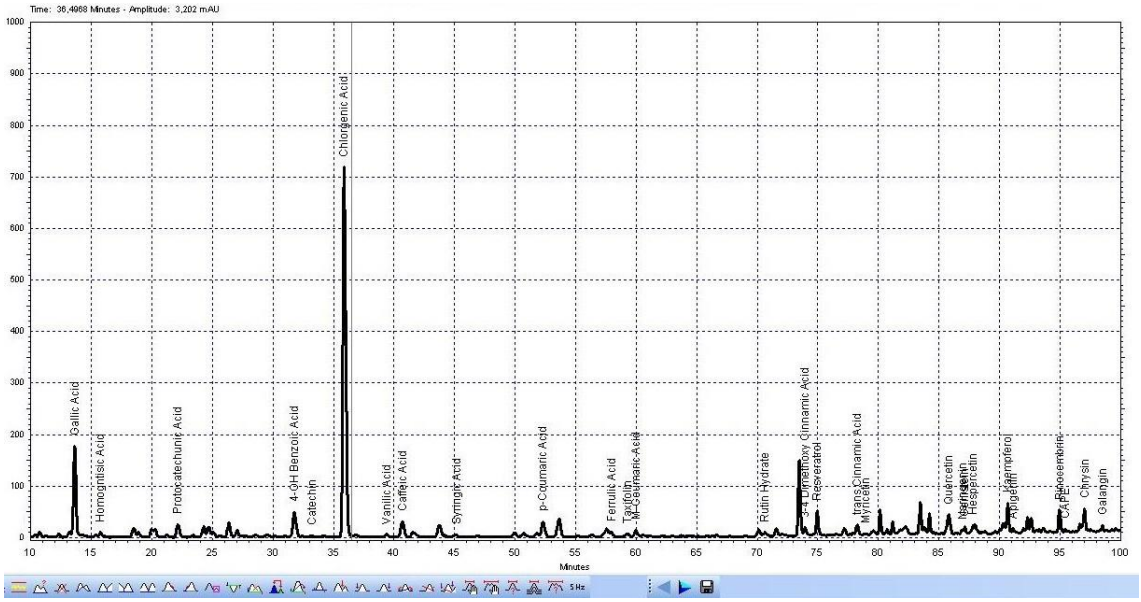
Şekil A3. H160172.41 numune numaralı polifloral balın fenolik bileşik profili analizi kromatogramı



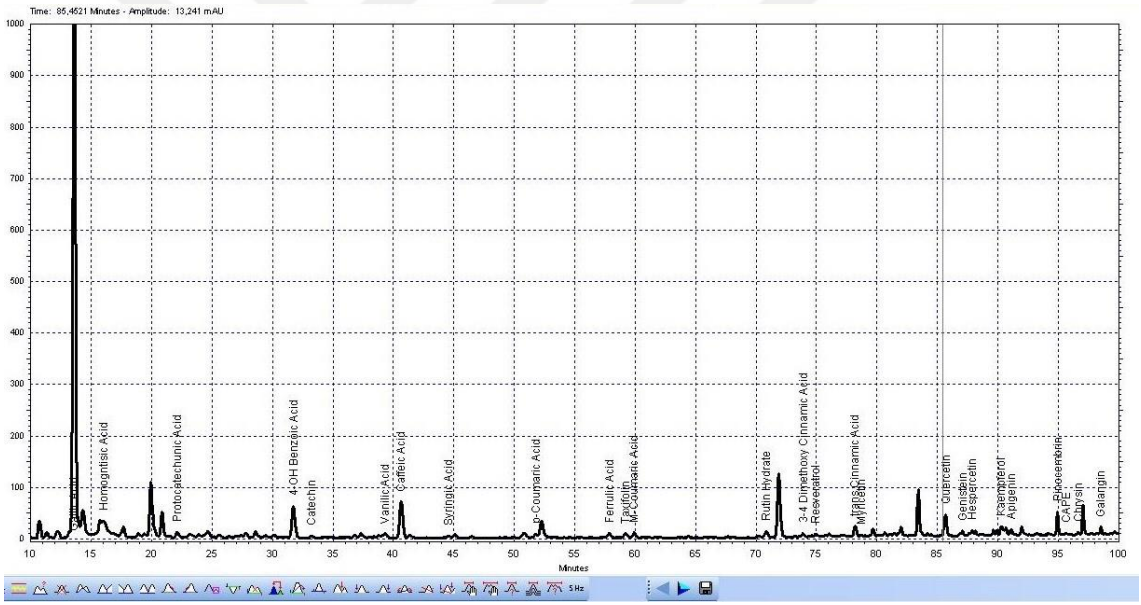
Şekil A4. H160191.41 numune numaralı polifloral balın fenolik bileşik profili analizi kromatogramı



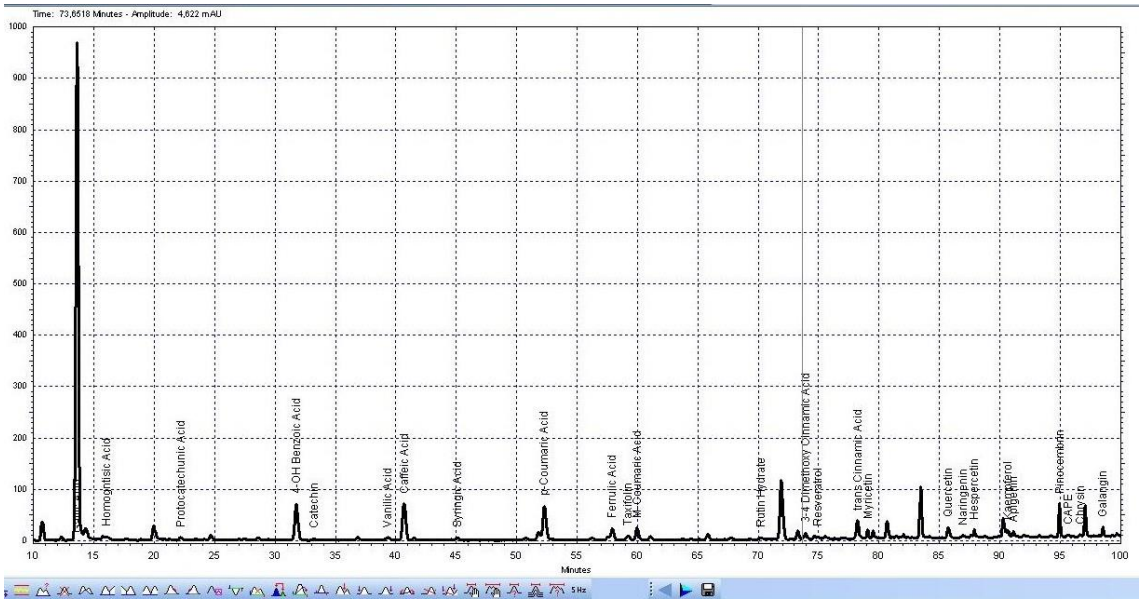
Şeki A5.H170064.82 numune numaralı narenciye balının fenolik bileşik profili analizi kromatogramı



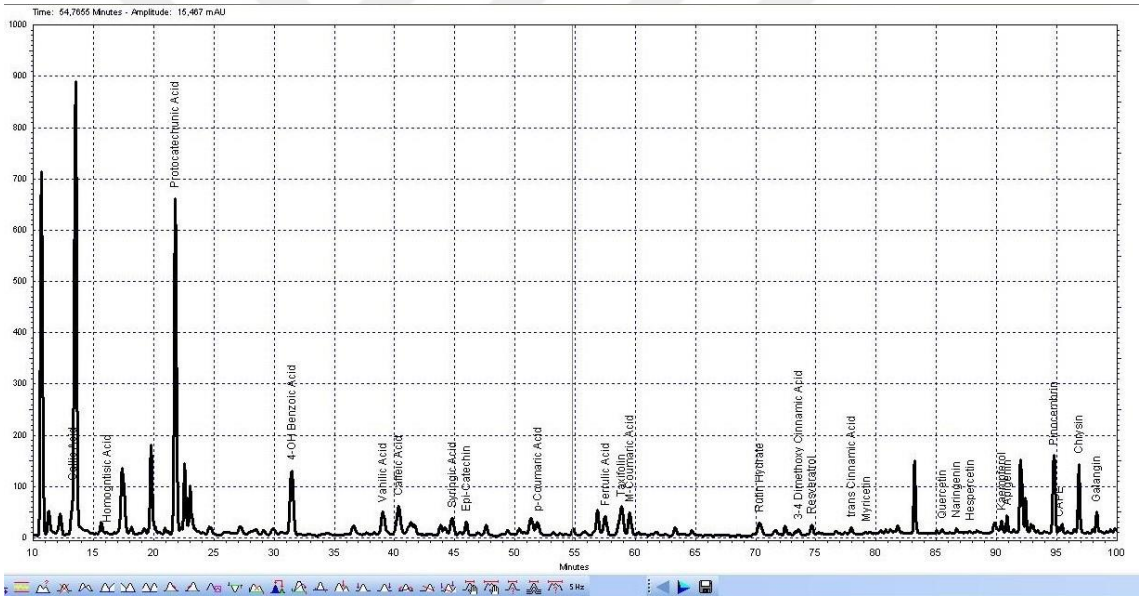
Şeki A6.H170069.41 numune numaralı narenciye balının fenolik bileşik profili analizi kromatogramı



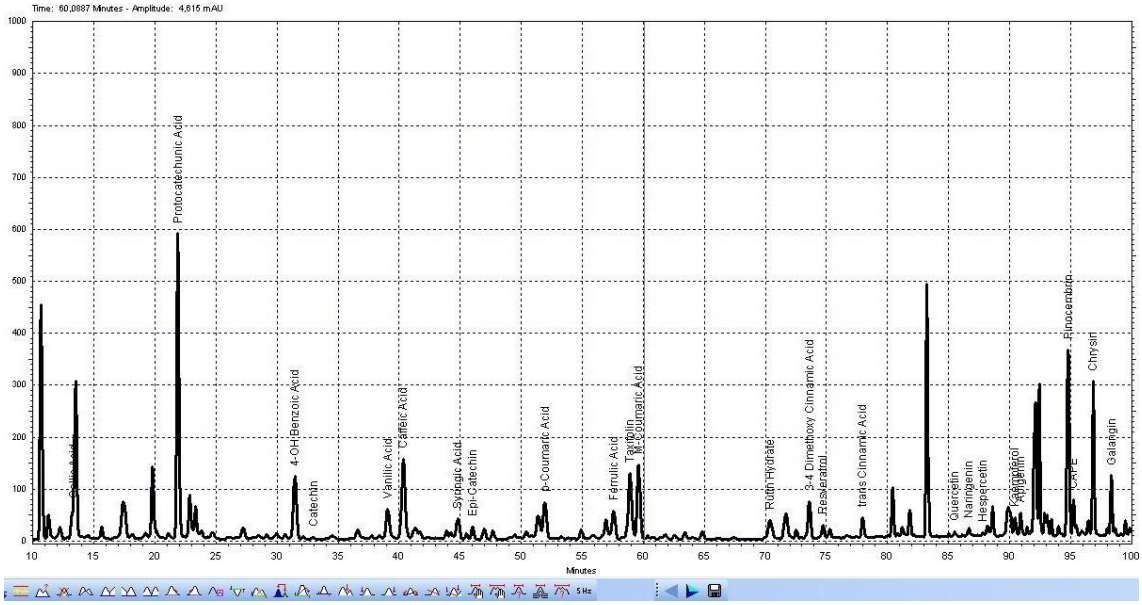
Şekil A7. L16.200966 numune numaralı pamuk balının fenolik bileşik profili analizi kromatogramı



Şekil A8. L16.201308 numune numaralı pamuk balının fenolik bileşik profili analizi kromatogramı



Şekil A9. R16.020345 numune numaralı çam balının fenolik bileşik profili analizi kromatogramı



Şekil A10. R16.020368 numune numaralı çam balının fenolik bileşik profili analizi kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Ufuk ALPAT

Doğum Tarihi ve Yeri :11.11.1978, Almanya

Yabancı Dili :İngilizce

E-posta :ufuk.alpat@balparmak.com.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Yüksek Lisans	Gıda Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	-
Lisans	Gıda Mühendisliği	Ege Üniversitesi	2001
Lise	Fen Bilimleri	Üsküdar Anadolu Lisesi	1996

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2005- Halen	Altıparmak Gıda San. ve Tic. A.Ş.	Laboratuvar Teknik Müdürü

YAYINLARI

Bildiri

1. Alpat, U., Coşkun, İ., Erdem, Ö., Önder, E.Y., (2007). "Current Situation Of Residues Of Naphthalene In Honey From Turkey", 2. Uluslararası Gıda ve Beslenme Kongresi 24-26 Ekim 2007, İstanbul.
2. Sunay A. E. ve Alpat, U., (2007). "A Three Year Programme for Monitoring Residues of Naphthalene in Pine Honey in Turkey", 1.World Honeydew Honey Symposia, 1 Ağustos 2008, Tzarevo/Bulgaristan.
3. Alpat, U., Damarlı, E., Coşkun, İ., Daştan, T., Erdem, Ö., Önder, E.Y., (2015). "Functional And Physicochemical Properties of Pine Honeys Collected Between 2010 and 2014 From Turkey", 44. Uluslararası Arıcılık Kongresi Apimondia, 15-20 Eylül 2015, Daejeon/Güney Kore.
4. Alpat, U., Akyıldız, İ. E., Erdem, Ö., Acar, S., (2017). "Comparison of flavonoid fingerprints and antioxidant capacities of pine bark extract and honeys from different origins", 45. Uluslararası Arıcılık Kongresi Apimondia, 29 Eylül-4 Ekim 2017, İstanbul.
5. Sağdıç, O., Alpat, U., (2018). "Bioactivities and Flavonoid Profiles of Turkish Honeys from Different Floral Origins", Uluslararası Mühendislik ve Yaşam Bilimleri Kongresi, 26-29 Nisan 2018, Kastamonu.

Proje

1. Balda Yörelere göre Hile, Kalıntı ve Orijin Tespiti Projesi (2005-2007 TÜBİTAK-TEYDEB)
2. Farklı Bitkisel Orijinli Balların Kristalleşme Özelliklerinin Tespit Edilerek Krem Bal Olarak Değerlendirilmesi (2007-2009 TÜBİTAK-TEYDEB)
3. Ulusal Propolis Karakter Haritasının Çıkarılması ve Propolis Ekstraksiyon Sisteminin Prototipinin Geliştirilmesi (2015-2016 TÜBİTAK-TEYDEB)
4. Arı Poleninin Kalite Özelliklerinin İyileştirilip, Standardize Edilerek Yardımcı Malzeme Olarak Kullanımının Sağlanması (2015-2017 TÜBİTAK-TEYDEB)