

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TÜRKİYE’DE FARKLI BÖLGELERDEN TOPLANAN PROPOLİSLERİN
KİMYASAL KARAKTERİZASYONU VE AYÇİÇEĞİ YAĞININ OKSİDATİF
STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Berfin YAVAŞ
DANIŞMAN: Doç. Dr. Ayhan BAŞTÜRK

VAN-2021

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TÜRKİYE’DE FARKLI BÖLGELERDEN TOPLANAN PROPOLİSLERİN
KİMYASAL KARAKTERİZASYONU VE AYÇİÇEĞİ YAĞININ OKSİDATİF
STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Berfin YAVAŞ

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **FYL-2019-8281** nolu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2021

KABUL VE ONAY SAYFASI

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Ayhan BAŞTÜRK danışmanlığında, Berfin YAVAŞ tarafından sunulan “**Türkiye’de farklı bölgelerden toplanan propolislerin kimyasal karakterizasyonu ve ayçiçeği yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkilerinin belirlenmesi**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 17/02/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: **Prof. Dr. Seval ANDİÇ**

İmza:

Üye: **Doç. Dr. Ayhan Baştürk**

İmza:

Üye: **Dr. Öğr. Üyesi Murat CEYLAN**

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/....../2021 tarih ve
..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../2021

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Suat ŞENSOY

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Berfin YAVAŞ



ÖZET

TÜRKİYE’DE FARKLI BÖLGELERDEN TOPLANAN PROPOLİSLERİN KİMYASAL KARAKTERİZASYONU VE AYÇİÇEĞİ YAĞININ OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

YAVAŞ, Berfin

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayhan BAŞTÜRK

Şubat 2021, 95 sayfa

Bu çalışmada, Anadolu’nun farklı 16 ilinden temin edilen propolislerin uçucu bileşen profilleri, antioksidan aktiviteleri (DPPH, TEAC) ve toplam fenolik madde içerikleri belirlenmiştir. Ayrıca propolis ekstraktlarının ayçiçek yağında antioksidan etkileri araştırılmıştır. 13 propolis örneği (%28.1-92.5) BHT’den (%24.5) daha yüksek DPPH radikal temizleme aktivitesi göstermiştir. Propolislerde TEAC değerleri 193.8-1369.6 $\mu\text{Mol Trol./g}$ aralığında belirlenmiştir. Biri dışında tüm Propolislerde TEAC değerleri BHT’den yüksek bulunmuştur. Toplam fenolik içerikleri 5333.3-36966.7 mg GAE/100g aralığında varyasyon göstermiştir. DPPH, ABTS ve TFM sonuçları arasında güçlü pozitif korelasyon tespit edilmiştir. Propolis örneklerinde 34 terpen, 10 asit, 7 aldehit, 7 keton, 6 hidrokarbon ve 1 alkol olmak üzere, toplamda 65 farklı uçucu bileşik belirlenmiştir. Terpen grubunda öne çıkanlar; α -pinen, β -pinen, limonen, karyofilen, α -kopan, longifolen ve kamfen olmuştur. Hidrokarbonlardan örneklerde en çok bulunanlar ise m-cymene, styrene ve hekzan olmuştur. %0.1 konsantrasyonda ayçiçek yağına ilave edilen propolis metanol ekstraktlarının 13 tanesi, peroksit oluşumunu engellemede, 200 ppm BHT’den daha etkili olmuştur. Aynı şekilde p-anisidin oluşumuna karşı propolis ekstartlarının çoğu BHT’den daha yüksek antioksidatif etki göstermiştir. ΣSFA oranları propolis katkılı 8 yağ örneğinde artmıştır. ΣUFA içerikleri ise AYr (rafine ayçiçek yağı) örneğinde depolama süresince düşerken, diğer örneklerde önemli bir değişim tespit edilmemiştir. Sonuç olarak, propolislerin toplandığı bölgenin florasına bağlı olarak önemli düzeyde antioksidan aktiviteye sahip oldukları ve metanolik ekstraktlarının ayçiçek yağında etkili bir antioksidan olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Anahtar kelimeler: Antioksidan aktivite, Ayçiçeği yağı, Oksidatif stabilite, Propolis, Uçucu bileşen.



ABSTRACT

DETERMINATION OF THE CHEMICAL CHARACTERIZATION AND EFFECTS ON THE OXIDATIVE STABILITY OF SUNFLOWER OIL OF THE PROPOLIS COLLECTED FROM DIFFERENT REGIONS OF TURKEY.

YAVAŞ, Berfin

M. Sc. Thesis, Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayhan BAŞTÜRK

February 2021, 95 pages

In this study, volatile component profiles, antioxidant activities (DPPH, TEAC) and total phenolic substance contents of propolis obtained from 16 different provinces of Anatolia were determined. Additionally, the antioxidant effects of propolis extracts in sunflower oil were investigated. 13 propolis samples (28.1-92.5%) showed higher DPPH radical scavenging activity than BHT (24.5%). TEAC values in propolis were determined between 193.8-1369.6 $\mu\text{Mol Trolox/g}$. TEAC values were found higher than BHT in all Propolis except one. Total phenolic contents varied between 5333.3-36966.7 mg GAE / 100 g. A strong positive correlation was found between DPPH, ABTS and TFM results. A total of 65 different volatile compounds were determined in propolis samples, including 34 terpenes, 10 acids, 7 aldehydes, 7 ketones, 6 hydrocarbons and 1 alcohol. The prominent ones in the Terpen group; It has been α -pinene, β -pinene, limonene, caryophyllene, α -copaene, longifolene and camphene. The most common hydrocarbons in the samples were m-cymene, styrene and hexane. Thirteen of the propolis methanol extracts added to sunflower oil at a concentration of 0.1% were more effective than 200 ppm BHT in preventing peroxide formation. Likewise, most of propolis extracts showed higher antioxidative effect than BHT against p-anisidin formation. ΣSFA rates increased in 8 oil samples with propolis, during storage. ΣUFA contents decreased in AYr (refined sunflower oil) sample during storage, while no significant change was detected in other samples. As a result, it has been demonstrated that propolis has significant antioxidant activity depending on the flora of the area where it is collected and its methanolic extracts can be used as an effective antioxidant in sunflower oil.

Keywords: Antioxidant activity, Sunflower oil, Oxidative stability, Propolis, Volatile component.



ÖN SÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, bilgi ve tecrübelerini ne zaman danışsam benimle hiç esirgmeden paylaşan, katkı ve desteklerinden dolayı saygıdeğer danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayhan BAŞTÜRK'e sonsuz şükranlarımı sunup teşekkür ederim. Tez jürimde bulunan, Sayın Prof. Dr. Seval ANDİÇ'e, Sayın Dr. Öğretim Üyesi Murat CEYLAN'a ve GC/MS çalışmalarında bana yol gösteren ve çok yardımı olan kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Yusuf TUNÇTÜRK'e, Sayın Dr. Öğretim Üyesi Murat CEYLAN'a ve Sayın Arş. Gör. Neşe BADAK'a, ayrıca laboratuvar çalışmalarında yardımlarından dolayı, Sayın Dr. Öğretim Üyesi Yağmur ERİM KÖSE'ye, Sayın Dr. Öğretim Üyesi Şenol KÖSE'ye, yine laboratuvar çalışmalarında yardımlarından istifade ettiğim değerli arkadaşlarım Şebnem BADEM'e, Kevser ALACA'ya, Kübra SADIKSOY TUNÇAY'a ve kuzenim Dicle YILMAZ'a, ayrıca tez projemin maddi olarak desteklenmesini sağlayan Van Y. Y. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, çalışmamda kullandığım propolislerin, temin edilmesinde bana yardımcı olan Türkiye Arı Yetiştiricileri Merkez Birliği'ne ve Sayın Dr. Öğretim Üyesi Cengiz ERKAN'a yardımlarını asla unutmayıp sonsuz şükranlarımı sunarım. Tezimin ivedilikle bitmesinde emeği, katkısı sonsuz olan sevgili arkadaşım Veysel TÜRKAİ'a çok teşekkür ederim. Tüm çalışmam boyunca zerre kadar da olsa emeği ve yardımı olan herkese sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca ve hayatımın her anında bana her zaman destek olan, her daim yanımda olan ve yol gösteren sevgili ağabeyim Ömer YAVAŞ'a, bilginin sonsuz olduğunu ve her daim eğitimin devam ettirilmesi gerektiğini çocukluktan bu yana belirtip her konuda destek olup buralara gelmemde emeği olan çok değerli ve kıymetli annem Ayfer YAVAŞ'a, babam Naim YAVAŞ'a ve pozitifliğiyle yanımda olan kardeşim Baran YAVAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

2021

Berfin YAVAŞ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
EKLER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	9
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
3.1. Materyal	13
3.2. Yöntem.....	14
3.3. Propolislerin Yağlardan Arındırılması.....	14
3.4. Metanol Ekstraktlarının Hazırlanması	16
3.5. Ayçiçek Yağının Alüminyum Oksit Uygulaması ile Antioksidanlardan Arındırılması	16
3.6. Yağ Örneklerinin Hazırlanması ve Hızlandırılmış Oksidasyona Tabi Tutulması	17
3.7. Propolislerde Yapılan Analizler.....	19
3.7.1. DPPH radikali temizleme aktivitesinin belirlenmesi.....	19
3.7.2. Troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesinin (TEAK) belirlenmesi	19
3.7.3. Toplam fenolik madde (TMF) içeriğinin belirlenmesi	20
3.7.4. Uçucu bileşen analizi	21
3.8. Yağ Örneklerinde Yapılan Analizler	22
3.8.1. Serbest yağ asitliği (SYA) tayini	22
3.8.2. Peroksit sayısı (PS) tayini	23
3.8.3. Konjuge-dien (K ₂₃₂) ve konjuge-trien analizi (K ₂₇₀)	24
3.8.4. p-Anisidin (p-Ans.) analizi	24
3.8.5. Toplam oksidasyon değeri (totoks).....	25
3.8.6. Yağ asidi bileşimi tayini	25

3.9. İstatistiksel analiz.....	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
4.1. Propolislerde Belirlenen Antioksidan Aktiviteler.....	27
4.1.1. DPPH radikali temizleme aktiviteleri	27
4.1.2. Troloks eşdeğeri antioksidan kapasiteleri (TEAK)	29
4.2. Toplam Fenolik Madde (TFM) İçerikleri	30
4.3. Peroksit Sayıları	32
4.4. Konjuge Dien (K ₂₃₂) ve Konjuge Trien (K ₂₇₀).....	35
4.5. p-Anisidin Değerleri	39
4.6. Toplam Oksidasyon Değerleri (Totoks)	41
4.7. Serbest Yağ Asitliği	43
4.8. Yağ Asidi Bileşimleri	45
4.9. Propolislerde Belirlenen Uçucu Bileşenler	50
5. SONUÇ.....	63
KAYNAKLAR.....	67
EKLER	75
ÖZ GEÇMİŞ.....	95

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Ayçiçek yağının yağ asidi bileşimi	7
Çizelge 3.1. Propolislerin temin edildiği iller ve örnek kodları	13
Çizelge 3.2. Yağ örneği adları ve örnek kodları	18
Çizelge 3.3. Çalışma koşulları	22
Çizelge 3.4. Cihazın çalışma koşulları	26
Çizelge 4.1. Örneklerde belirlenen DPPH, ABTS ve TFM içerikleri.....	29
Çizelge 4.2. DPPH, ABTS ve TFM arasındaki korelasyon	32
Çizelge 4.3. Örneklerde belirlenen peroksit sayıları (meqO ₂ /kg yağ)	34
Çizelge 4.4. Örneklerde belirlenen K ₂₃₂ değerleri	36
Çizelge 4.5. Örneklerde belirlenen K ₂₇₀ değerleri	38
Çizelge 4.6. Örneklerde belirlenen p-Ans. değerleri.....	40
Çizelge 4.7. 60 °C’de depolama sürecinde örneklerde belirlenen Totoks değerleri	42
Çizelge 4.8. Depolama süresince örneklerde serbest yağ asitliği değişimi (%oleik asit).....	44
Çizelge 4.9. 60 °C’de örneklerin yağ asidi bileşimleri.....	47
Çizelge 4.10. Propolis örneklerinde belirlenen uçucu bileşenler (µg/kg).....	56
Çizelge 4.11. Propolis örneklerinde bileşik gruplarına göre toplam miktarlar ve oranlar	59
Çizelge 4.12. Propolis örneklerinde en yüksek oranda belirlenen uçucu bileşikler.....	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Ham propolis.	4
Şekil 3.1. Propolis örneklerinin temin edildiği iller.	14
Şekil 3.2. Toz haline getirilmiş propolis.	15
Şekil 3.3. Sokshelet düzeneği ile propolislerde yağ ekstraksiyonu.	15
Şekil 3.4. Propolislerden elde edilen metanol ekstraktları.	16
Şekil 3.5. Alüminyum oksit uygulaması.	17
Şekil 3.6. Hazırlanmış yağ örnekleri.	18
Şekil 3.7. TEAK yöntemine göre hazırlanan Troloks standart kurvesi.	20
Şekil 3.8. TFM analizi için gallik asit standart kurvesi.	21
Şekil 4.1. Propolis örnekleri ve BHT’de belirlenen DPHH (%inhibisyon) değerleri.	28
Şekil 4.2. Propolis örnekleri ve BHT’de belirlenen ABTS (μ Mol Trol./g) değerleri.	30
Şekil 4.3. Propolis örneklerinde belirlenen TFM (mg GAE/100g) içerikleri.	31
Şekil 4.4. Yağ örneklerinde 60 °C’de depolama süresi boyunca PS değişimleri.	34
Şekil 4.5. Örneklerdeki K ₂₃₂ değişimi.	36
Şekil 4.6. 60 °C’de depolanan örneklerde K ₂₃₂ değişimi.	37
Şekil 4.7. Örneklerdeki K ₂₇₀ değişimi.	38
Şekil 4.8. Yağ örneklerinde p-Ans. değişimleri.	41
Şekil 4.9. Yağ örneklerinde Totoks değeri değişimleri.	43
Şekil 4.10. Propolis örneklerinde uçucu bileşen gruplarının toplam uçucu bileşenler içindeki oranları (%).	60



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
g	Gram
mg	Miligram
dak	Dakika
nm	Nanometre
HCl	Hidroklorik
Totoks	Toplam Oksidasyon Değeri
°C	Santigrat derece
meq	Miliekivelan
ppm	Milyonda bir

Kısaltmalar	Açıklama
GC/MS	Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
PS	Peroksit Sayısı
K232	Konjuge Dien
K270	Konjuge Trien
p-Ans	Paraanisidin
SYA	Serbest Yağ Asitlik
DPPH	1.1-difenil-2-pikrilhidrazin
ABTS	2.2'-azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid
GAE	Gallik Asit Eş Değeri
TFM	Toplam fenolik madde
AYs	Saf ayçiçek yağı

AYr	Rafine ayçiçek yağı
Kısaltmalar	Açıklama
BHT	Butil hidroksi tolueen
P1	Afyonkarahisar propolisi
P2	Bitlis propolisi
P3	Hatay propolisi
P4	Kocaeli propolisi
P5	Aydın propolisi
P6	Balıkesir propolisi
P7	Çorum propolisi
P8	Ordu propolisi
P9	Ankara propolisi
P10	Giresun propolisi
P11	Kilis propolisi
P12	Antalya propolisi
P13	Van propolisi
P14	Karaman propolisi
P15	Adıyaman propolisi
P16	Rize propolisi

EKLER DİZİNİ

	Sayfa
Ek 1. P ₁ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	75
Ek 2. P ₂ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	76
Ek 3. P ₃ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	77
Ek 4. P ₄ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	78
Ek 5. P ₅ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	79
Ek 6. P ₆ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	80
Ek 7. P ₇ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	81
Ek 8. P ₈ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	82
Ek 9. P ₉ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	83
Ek 10. P ₁₀ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	84
Ek 11. P ₁₁ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	85
Ek 12. P ₁₂ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	86
Ek 13. P ₁₃ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	87
Ek 14. P ₁₄ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	88
Ek 15. P ₁₅ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	89
Ek 16. P ₁₆ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.	90
Ek 17. Propolislerde belirlenen uçucu bileşikler (%)	91



1. GİRİŞ

Yağ içeren gıdaların temel bozulma sebebi otooksidasyon ve hidroliz reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar ham ve rafine yağlarda kötü tat-koku ve ransidite gibi kalite kayıplarına, ayrıca fonksiyonel ve besleyici özelliklerinin bozulmasına yol açmaktadır. Yağların oksidatif stabilitesi ve bozulması başlangıç bileşimine, antioksidan veya prooksidan özelliklere sahip küçük bileşiklerin konsantrasyonuna, işlem derecesine ve saklama koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Doymamış lipidlerin otooksidasyonu, hidroperoksit oluşumu ve diğer oksidasyon, parçalanma ve polimerizasyon reaksiyonları ile bir serbest radikal zincir reaksiyon mekanizmasını içeren katalitik bir süreçtir (Warner ve Eskin, 1995; Angelo, 1996). Lipid oksidasyon reaksiyonları depolama sırasında triaçilgliserol moleküllerinin çift bağlarına oksijen saldırıları ile başlar. Oksidasyon, başlama, yayılma ve sonlanma olarak tanımlanan bir dizi reaksiyondan oluşur (Shahidi, 2005).

Lipid oksidasyonu genellikle çok hızlı bir reaksiyondur. Yavaş gelişen başlangıç aşamasında (Eş. 1.1), doymamış lipidler (RH), yağ ile temas halindeki bir katalizör (metaller, oksijen, ışık, vb.) tarafından serbest radikallere (R[•]) ayrışır. Serbest radikal oluşumu ısı ile hızlanır.

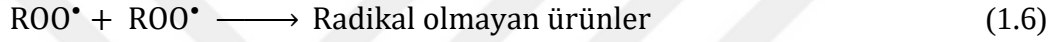


İlk serbest radikal (R[•]) oluşuktan sonra, bu radikal peroksi radikali (ROO[•]) oluşturmak için oksijenle birleşir (Eş. 1.2). Böylece yayılma aşaması başlar. İlk aşamada oksidasyon normal olarak yavaş ilerler, hidroperoksitler yavaş artar, oksidasyon hızında yüksek bir artışa ulaşmak için geçen süre indüksiyon süresi olarak adlandırılır (Velasco ve ark., 2004; Shahidi, 2005). Bu aşamada, serbest radikalın triasilgliserol (RH) üzerindeki zayıf C-H bağlarını parçalayan bir peroksi radikali (ROO[•]) üreten oksijen molekülü ile reaksiyona girmesiyle bir hidroperoksit (ROOH) ve başka bir serbest radikal oluşur. Bu serbest radikal oksijen ile reaksiyona girerek peroksi radikalini oluşturur. Zincirleme reaksiyonlar yoluyla daha fazla hidroperoksitler ve serbest radikaller üretilir (Eş. 1.3) (Shahidi, 2005).





İlk aşamada oluşan birincil oksidasyon ürünü (hidroperoksitler), aldehitler, ketonlar, alkoller gibi daha küçük uçucu bileşiklere ayrılabilir. Bu ikincil oksidasyon ürünleri, oksidatif zincir reaksiyonlarının daha stabil bir yapıya ilerlemesine ve dolayısıyla birçok hastalığa neden olabilmektedir (Yanishlieva ve Marinova, 2001). Serbest radikaller birbirleriyle reaksiyona girdiklerinde, aktif olmayan ve daha kararlı ürünler oluşturarak (Eş. 1.4-1.6), sonlanma aşamasına geçilmiş olur.



Antioksidanlar, lipid oksidasyon yolunun hangi kısmına müdahale ettiklerine bağlı olarak farklı şekillerde işlev görürler. Antioksidanlar genellikle birincil antioksidanlar, ikincil antioksidanlar, şelatörler, söndürücüler, oksijen temizleyiciler ve antioksidan rejeneratörler olarak sınıflandırılır. Birincil antioksidanlar, bir hidrojen atomunu veya bir elektronu bir köke verebilen ve böylece serbest radikal zincir yayılma sürecini sürdürme kabiliyetini bozan maddelerdir. BHT, propil gallat, tokoferol veya karnozik asit gibi fenolik antioksidanlar, ağırlıklı olarak birincil antioksidanlar olarak işlev görür. İkincil antioksidanlar, hidroperoksitler ile reaksiyona giren ve onları daha kararlı, radikal olmayan ürünlere dönüştüren maddelerdir. Şelatörler, metallere bağlanan ve radikal oluşumunu başlatmalarını engelleyen maddelerdir. Örnek olarak etilendiamin tetraasetik asit (EDTA), sitrik asit, fitik asit ve fosforik asit verilebilir. Söndürücüler, tekli oksijen gibi yüksek enerjili türleri devre dışı bırakan ve bu enerjiyi daha az zararlı yollara yönlendiren maddelerdir. Fenoller ve karotenoidler bunlara örnek verilebilir. Oksijen tutucular, stabilize edilmekte olan sistemden oksijeni uzaklaştıran ve reaksiyona giren maddelerdir. Askorbik asit ve metalik toz haline getirilmiş demir, bu şekilde çalışan antioksidanların örnekleridir. Antioksidan rejeneratörler (sinerjistler), birincil bir antioksidanın bir hidrojen atomunu veya elektronu bir serbest radikale bağışladığında oluşan radikalleri azaltan maddelerdir. Aktif bir birincil antioksidan olan tokoferol, tokoferil radikali askorbik asit ile indirgendiğinde yeniden üretilir (Berdahl ve ark., 2010).

Antioksidanlar ayrıca elde edildiği kaynağa göre sentetik ve doğal antioksidanlar olmak üzere iki gruba ayrılır. Sentetik antioksidanlar, ucuz, elde edilmesi kolay ve lipid oksidasyonunu geciktirme amaçlı yüksek performansları nedeniyle dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentetik antioksidanlar yasal limitler dahilinde miktara göre uygun sıvı ve katı yağ türleri ile karıştırılır. Sentetik antioksidanların uzun süreli kullanımı kanserojen etkiye neden olabilir. Sentetik antioksidanların örnekleri, butillenmiş hidroksitoluen (BHT), butillenmiş hidroksianisol (BHA), propil galat (PG) ve üçüncül butilhidrokinondur (TBHQ) (Akoh ve Min, 2002). Bunlar, genellikle koku giderme işleminden sonra yağa eklenen en yaygın sentetik antioksidanlardır. Son yıllarda, kullanılan bu kimyasalların yağlarda oksidasyonu önlemedeki etkin rollerine rağmen, kanserojen, mutajenik veya belirli koşullar altında insanlar üzerinde zararlı etkilerinin olduğu hakkında kaygılar artmıştır (Suja ve ark., 2004). Bu durum üretici ve tüketicileri doğal antioksidanlara yönlendirmiştir. Bu nedenle sentetik antioksidanlar yerine, yağların yüksek miktarda doğal antioksidan bileşik içeren maddelerle zenginleştirilmesi tercih edilmektedir.

Doğal antioksidanlar, bitkilerin yada canlı besin dokularının oksidatif stresten kurtulmak için geliştirdikleri, serbest radikalleri, yağ oksidasyon katalizörlerini, oksidasyon birincil ve ikincil yıkım ürünlerini kontrol eden bileşiklerdir. Bu antioksidan bileşikler, oksidasyonu inhibe edebilen, serbest radikalleri temizleyebilen ve indirgeyici olarak işlev gören flavonoidler, fenolik asitler, karotenoidler ve tokoferoller içerir (Khanduja ve Bhardwaj, 2003; Ozsoy ve ark., 2009). Pek çok bitki fenolik içeriği nedeniyle doğal antioksidan kaynağı olarak bilinir. Baharatlar, şifalı bitkiler, çaylar, yağlar, tohumlar, tahıllar, kakao kabuğu, tahıllar, meyveler ve sebzeler doğal antioksidanların kaynağı olarak tanımlanmaktadır (İnanç, 2012). Başlıca antioksidan bitki fenolikleri 4 genel gruba ayrılabilir: fenolik asitler (gallik, protochatechuic, kafeik ve rosmarinik asitler), fenolik diterpenler (karnosol ve karnosik asit), flavonoidler (kersetin ve kateşin) ve uçucu yağlar (öjenol, karvakrol, timol ve mentol) (Shan ve ark., 2005). Fenolik asitler genellikle serbest radikalleri hapsederek antioksidan görevi görürler; flavonoidler serbest radikalleri temizleyebilir ve aynı zamanda metalleri şelatlayabilir (Gheldof ve Engeseth, 2002).

Günümüzde, doğal antioksidan içeriğinden dolayı, arıların bitkilerden topladığı ve kısmen vücut salgılarını eklediği bir ürün olan propolise olan ilgi artmıştır. Son

zamanlarda yaşanan Covid-19 pandemisi sebebiyle bağışıklığı güçlendirmesi, antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerinden dolayı alternatif bir koruyucu ajan olarak toksik olmayan propolis kullanımı tüketiciler tarafından güvenli olarak kabul edilmektedir. Bu sebeple propolise olan ticari ilgi sürekli artmakta, gıda katkı maddeleri, kozmetikler ve tezgâh üstü preparatların bir bileşeni olarak kullanılmaktadır. Propolis, hem yapı malzemesi hem de savunma maddesi olarak en büyüleyici arı ürünlerinden biridir. Arılar, bu reçineli maddenin mekanik özelliklerini delik ve çatlakları tıkmak, petekleri onarmak, peteğin ince sınırlarını güçlendirmek için uygulayarak kullanırlar. Bununla birlikte arılar, kovan içerisine giren dışarı atılamayacak kadar büyük olan davetsiz misafirleri de propolis ile mumyalayarak kovan içerisinde mikroorganizma yükünün dış atmosferden daha düşük olmasını sağlar ve bir enfeksiyon kaynağı oluşmasını önlerler (Ghisalberti, 1979; Santos, 2012).

Enfeksiyonlara karşı etki, propolisin temel bir özelliğidir ve bu gerçek, eski zamanlardan beri insanlar tarafından kabul edilmiş ve kullanılmıştır. Modern bilim, 1960’lardan sonra, doğal ürünlere olan genel ilgiden esinlenerek propolise odaklanmıştır. Son 50 yılda, çok sayıda çalışma propolisin antibakteriyel, antifungal, antiviral, sitotoksik, antioksidan ve antiinflamatuvar gibi çok yönlü biyolojik aktivitelerini ortaya çıkarmıştır (Burdock, 1998; Banskota ve ark., 2001; Sforcin ve Bankova, 2011). Propolis, bal arıları tarafından bitkilerin farklı organellerinden toplanan çeşitli bileşiklerin (yağlar, polenler, reçinensi ve mumsu maddeler) karışımdan oluşan güçlü antimikrobiyal ve antioksidan etkiye sahip yapışkan bir maddedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Ham propolis.

Propolis ile ilgili yapılan farklı kimyasal analizler sonucunda günümüze kadar propolisin içeriğinde birçok kimyasal bileşen tanımlanmıştır. Propolisin kimyasal yapısında, aralarında flavonoidler, fenolikler, uçucu yağlar, aromatik aldehytler, alkoller ve terpenler gibi bileşiklerin olduğu 300' den fazla değişik bileşiğin bulunduğu, yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Graikou ve ark., 2016; Mehmetoğlu ve ark., 2017). Propolisteki bu biyoaktif bileşiklerin varlığı, arıların tutulduğu bölgedeki bitki örtüsü ve iklimden güçlü bir şekilde etkilenmektedir (Bankova, 2005; Cheng ve ark., 2013; Soltani ve ark., 2017). Bal arılarının yaprak tomurcuklarından ve çok sayıda ağaç türü kabuğundaki çatlaklardan topladığı reçineli bir malzeme olan propolis, flavonoid aglikonlar, fenolik asitler ve bunların esterleri, fenolik aldehytler, alkoller ve ketonlar, seskiterpenler, kinonlar, kumarinler, steroidler, aminoasitler ve inorganik bileşikler gibi çeşitli kimyasal bileşikler içeren son derece karmaşık bir doğal maddeler karışımıdır (Bankova ve ark., 2000). Polifenoller, indirgeyici maddeler, hidrojen vericiler, metal şelatlar ve ayrıca tekli oksijen söndürücüler olarak hareket etmelerine izin veren redoks özellikleri nedeniyle oksidasyon reaksiyonlarına karşı dikkate değer bir koruyucu etki sunmaktadır (Parr ve Bolwell, 2000). Propolis, açıkça tanımlanamayan ve numuneden numuneye değişen bir arı ürünüdür. Propolis toplayan arılar, çok çeşitli ağaçlardan ve diğer bitki türlerinden elde edilen reçineleri kullandığından, doğal olarak kalitatif ve kantitatif kimyasal bileşimlerinde farklılık göstermektedir. Bununla birlikte, farklı propolis örnekleri, fiziksel ve genel kimyasal yapılarında önemli benzerlikler gösterebilmektedir (Sahinler ve Kaftanoğlu, 2005). Anadolu, zengin subtropikal bitki çeşitliliğiyle muazzam bir coğrafi bölgedir. Anadolu'ya özgü 10.000'den fazla bitki türü bulunmaktadır (Davis, 1965; Gemici ve Şik, 1992). Bu coğrafik tür zenginliği, propolislerin kimyasal bileşikler açısından standart bir tanımının yapılamamasının doğal sonucudur.

Uçucu bileşikler propolislerde düşük miktarda bulunmasına rağmen, hoş aromaları ve önemli biyolojik aktiviteleri nedeniyle propolis karakterizasyonu için çok değerlidir (Bankova ve ark., 2000). Birkaç çalışma, propoliste tanımlanan uçucu bileşiklerin çok değişken olduğunu (Borcic ve ark., 1996; Pino ve ark., 2006; Melliou ve ark., 2007; Haile ve ark., 2012; Kaşkonien ve ark., 2014;) ve bu kimyasal bileşimlerin, propolislerin toplanma bölgesindeki yerel floranın özgüllüğüne ve dolayısıyla coğrafi ve iklimsel özelliklerine bağlı olduğunu bildirmiştir (Burdock, 1998). Bundan dolayı, farklı

bölgelere ait propolislerin kimyasal yapısı ve fonksiyonlarının araştırılması gerekmektedir.

Literatürde propolis ekstraktlarının içerikleri, antioksidan ve antimikrobiyel aktiviteleri üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak yağların oksidatif stabilitesi üzerine etkileri henüz yeterince araştırılmamıştır. Bu nedenle propolis ekstraktlarının yağların bozulmasını engelleme potansiyellerinin araştırılması gerekmektedir. Propolislerin içerdiği biyoaktif bileşenlerin belirlenmesinde farklı analitik yaklaşımlar kullanılmıştır. Propolis bileşiklerinin tanımlanmasında ve miktarının belirlenmesinde önemli bir rol, ekstraksiyon yöntemlerine atfedilir. En yüksek antioksidan bileşik içeriği, ekstraksiyon etanol ile yapıldığında elde edilir (Moise ve Bobiş, 2020). Bu yöntem, biyolojik olarak aktif bileşikler açısından zengin, düşük mum içeren propolis özütlerinin elde edilmesi için uygundur (Pietta ve ark., 2002).

Bu çalışmada, ülkemizde yaygın olarak tüketilmesi nedeniyle ayçiçek yağı tercih edilmiştir. Türkiye’de yenilebilir bitkisel yağlar içerisinde Ayçiçek yağının payı yaklaşık olarak %70’tir (Karakaş, 2020). Ayçiçek yağı, temel linoleik (9-cis, 12-cis-tetradecadienoic) asit kaynağı olarak beslenmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Normal ayçiçek yağı, yüksek konsantrasyonda linoleik asit ve ardından oleik asit ile karakterizedir. Doymuş yağ asitleri (esas olarak palmitik asit ve stearik asit), yağ asidi içeriğinin %15’inden fazlasını oluşturmaz. Ayçiçek yağının linoleik asitçe zengin olması ve diğer yağlara kıyasla kandaki LDL-C (düşük yoğunluklu lipoprotein) seviyesini arttırdığına inanılan palmitik yağ asidini düşük miktarda içermesi beslenme açısından dikkate değerdir (Grompone, 2005). Türk Gıda kodeksi (Anonim, 2012) ve Codex Alimentarius’a (Codex Stan, 2001) göre ayçiçek yağının yağ asidi kompozisyonu Çizelge 1’de verilmiştir. Doymamış yağ asidi içeriğinin yüksek olması ayçiçek yağının oksidasyona daha duyarlı hale getirmektedir.

Çizelge 1.1. Ayçiçek yağında yağ asidi dağılımı (Anonim, 2012; Codex Stan, 2001)

Yağ asitleri	Ayçiçek Yağı
Laurik asit C12:0	TED-0.1
Miristik asit C14:0	TED-0.2
Palmitik asit C16:0	5.0-7.6
Palmitoleik asit C16:1	TED-0.3
Margarik asit C17:0	TED-0.2
Heptadesenoik asit C17:1	TED-0.1
Stearik asit C18:0	2.7-6.5
Oleik asit C18:1	14.0-39.4
Linoleik asit C18:2	48.3-74.0
Linolenik asit C18:3	TED-0.3
Araşidik asit C20:0	0.1-0.5
Gadeloik asit C20:1	TED-0.5
Behenik asit C22:0	0.3-1.5
Erusik asit C22:1	TED-0.3
Dekosedienoik asit C22:2	TED-0.3
Lignoserik asit C24:0	TED-0.5

TED: Tespit Edilemeyen Değer.

Bu tez çalışmasında, Türkiye Arı Yetiştiricileri Merkez Birliğinin destekleriyle, Afyon, Bitlis, Hatay, Kocaeli, Aydın, Balıkesir, Çorum, Ordu, Ankara, Giresun, Kilis, Antalya, Van, Karaman, Adıyaman ve Rize illerinden propolis örnekleri temin edilmiştir. Anadolu'nun farklı 16 ilinden temin edilen propolislerin uçucu bileşen profilleri, antioksidan aktiviteleri ve toplam fenolik madde içerikleri belirlenerek kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca propolis örneklerinden elde edilen metanol ekstraktları ayçiçek yağına ilave edilerek hızlı oksidasyona tabii tutulmuş ve belli periyotlarda bu yağ örneklerinde, oksidasyon birincil ürünleri olarak peroksit sayısı (PS), konjuge dien (K_{232}), konjuge trien (K_{270}), ikincil oksidasyon ürünleri olarak para-anisidin (p-Ans), toplam oksidasyon değeri olarak totoks ve hidrolitik reaksiyonların göstergesi olarak serbest yağ asitliği (SYA) değerleri belirlenmiştir. Elde edilen verilerin karşılaştırılması yapılarak farklı bölgelerden ve floralardan elde edilen propolislerin bölgelere göre nasıl değişiklik gösterdiği araştırılmıştır. Yenilebilir yağların diyetlerdeki önemli rolü ve sentetik antioksidanların insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle, bu çalışmada propolis ekstraktlarının ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkileri incelenmiştir.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Literatürde farklı bölgelere ait propolislerin antimikrobiyal, antioksidan aktiviteleri ve biyoaktif bileşenlerinin araştırıldığı birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Ancak propolis ekstraktlarının yağların oksidatif stabilitesi üzerine etkilerinin araştırıldığı kısıtlı sayıda çalışma bulunmuştur.

Özcan (2000) yaptığı çalışmada, %0.06 ve %0.08 konsantrasyonlarda propolis metanol ekstraktlarının antioksidan aktivitelerini 60 °C’de saklanan doğal zeytinyağında test etmiştir. Ekstraktların, %0.01 seviyelerinde BHA ve BHT’ye kıyasla daha iyi antioksidan aktiviteye gösterdiğini bildirmiştir. En yüksek antioksidan aktiviteyi %0.08 konsantrasyondaki propolis ekstraktı göstermiştir. Konsantrasyon ile propolisin antioksidan aktivitesinin arttığını ve propolis ekstraktlarının doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabileceğini rapor etmiştir.

Esfandiarifard ve Ziaolhagh (2021) tarafından yapılan çalışmada, propolis ekstraktlarının ayçiçek yağına farklı konsantrasyonlarda metanolik ekstraktı (%0.5 ve 1) ilave edilerek, 25 °C’de 60 gün inkübe edilmiştir. Peroksit değerleri (PV), asitlik indeksi ve tiyobarbitürik asitle reaktif maddeler (TBARS) seviyeleri ölçülmüştür. Sonuçlar, ayçiçek yağına antioksidan ilavesinin numunelerin PV, TBARS ve asitlik değerlerinde düşüşe neden olduğunu, propolisin %1 konsantrasyondaki metanolik ekstraktının, %0.5 konsantrasyondaki ekstraktan ve TBHQ sentetik antioksidanından daha etkili olduğu göstermiştir.

Balık yağlarında doğal antioksidan olarak propolis ekstraktının kullanıldığı çalışmada, farklı konsantrasyonlarda 100, 500 ve 1000 mg/kg konsantrasyonlarda propolis ekstraktı ve BHT (100 mg/kg) balık yağı örneklerine eklenerek oksidasyon düzeyleri belirlenmiştir. Depolama boyunca PS, K₂₃₂ ve K₂₇₀, TBARS ve p-Ans parametreleri belirlenmiştir. Bu değerler, depolama süresince kontrol ve BHT içeren gruptan daha düşük seviyelerde bulunmuştur. Sonuçlar, 1000 mg/kg düzeyinin en etkili konsantrasyon olduğunu göstermiştir (Uçak, 2018).

Azerbaycan’ın 15 değişik bölgesine ait etanolik propolis örneklerinin antioksidan özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada; toplam fenolik madde içerikleri 10.94-79.23 mg GAE/g arasında bulunmuştur. Örneklerin FRAP testi sonuçları 170- 438 µM Troloks/g

propolis arasında değişim gösterirken, DPPH değerlerinin 18-128 µg/mL arasında dağılım gösterdiği bulunmuştur (Maden alışkol, 2013).

Karakaş (2012) tez çalışmasında, Türkiyede çeşitli bölgelerden toplanan propolislerin ticari bitkisel yağlarda çözünürlüğünün incelemiştir. Propolisin en iyi zeytin yağında çözündüğü, daha sonra sırasıyla mısır, fındık ve ayçiçek yağlarında çözündüğü sonucuna varmıştır.

Yavuz (2011) yaptığı çalışmada, Van, Erzurum, Gümüşhane, Ordu, Rize ve Muğla şehirlerinden toplanan propolis etanolik ekstraktlarının antimikrobiyal, antioksidan aktivitelerini ve biyoaktif bileşenlerini belirlemiştir. Etanolik propolis ekstraktlarının, mevcut sentetik antimikrobiyal ve antioksidan ajanlara alternatif olarak kullanılabileceğini bildirmiştir.

Sicili ve Kutluca (2005) yaptıkları çalışmada Erzurum civarından temin edilen 3 farklı propolis rneğinde GC-MS ile yaptıkları analizlerde, 48 bileşik belirlemişlerdir. Ayrıca propolislerin etanolik ekstraktlarının bazı bakteriler üzerine önemli antimikrobiyal etkilerinin olduğunu bildirmişlerdir.

Uygur Türk (2017) yaptığı çalışmada Ege Bölgesi illerinde üretilen propolislerin kimyasal yapısı ve antifungal aktivitelerini araştırmıştır. Propolis rnekleri Ege bölgesi (Uşak, Afyon, Manisa, Denizli, Muğla, İzmir, Aydın ve Kütahya) illerinin, sabit arıcılık yapan işletmelerden temin edilmiş ve her ilin farklı iki bölgesinden olacak şekilde toplam 16 örnek toplanmıştır. Tüm illerden toplanan propolislerde farklı oranlarda ve farklı çeşitte hidrokarbonlar, fenolik bileşikler, terpenler ve terpenoidler, karboksilik asitler, karbonhidratlar, yağ asitleri, aromatik bileşikler, alkoller, steroidler, vitaminler, amino asitler ve enzimler belirlenmiştir. Sonuç olarak Muğla ilinden toplanan propolis örneğinin en yüksek antifungal aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Ecem Bayram (2015) tarafından yapılan çalışmada, Hakkari ilinin ukurca, Merkez, Yüksekova ve şemdinli ilçelerinden temin edilen propolis örneklerinde, uçucu bileşikler farklı oranlarda tespit edilmiştir. En baskın bulunanlar, flavonoidler ile kumarin ve türevlerine ait olan bileşikler grubunda yüksek oranlarda saptanmıştır. Biyoaktif özelliğe sahip olan kumarin ve türevleri, Yüksekova ve şemdinli propolislerinde belirlenmiştir. Bu propolis örneklerinde Apiaceae, Fabaceae ve Asteraceae polenleri oldukça yoğun olarak bulunmuştur. Propolis rneklerinde Alkol ve terpenler en az düzeyde bulunmuştur.

Kayseri civarından temin edilen propolislerin çeşitli özelliklerinin belirlenmesinin amaçlandığı bir çalışmada, propolislerin kuru madde, kül miktarı, oksidasyon davranışları, pH ve toplam flavanoid miktarları tespit edilmiştir. Bu bulgular literatürle karşılaştırılmış ülke ekonomisi açısından değerlendirilmiştir (Engür, 2007).

Sahinler ve Kaftanoğlu (2005) yapmış oldukları çalışmalarında GC-MS ile ana bileşiklerin belirlenmesi için Doğu Akdeniz'den (Hatay, Adana, Mersin) elde edilen propolislerin kimyasal bileşimini incelemişlerdir. Çalışmada 1900 ml %70' lik etanol ve 100 g propolis karıştırılarak hazırlanan propolisin etanolik özütü kullanılmıştır. GC-MS gerçekleştirilen analizlerde, Hatay yöresi propolislerine yüksek konsantrasyonlarında aromatik asitler, esterler ve diğer türevleri tespit edilmiştir. Propolis ekstraktlarının kimyasal analizi, propolis örneklerinin, anti-bakteriyel, anti-fungal, anti-viral, anti-inflamatuar ve anti-kanser özelliklerinden sorumlu olan aromatik asitler, esterler ve diğer türevlerin yüksek konsantrasyonlarına sahip olduğunu göstermiştir. Propolislerin yağ asidi, terpenoidler, esterler, alkoller, hidrokarbonlar ve aromatik asitler gibi en yaygın bileşiklerin yanı sıra benzil sinamat, metil sinamat, kafeik asit, sinnamil sinamat ve sinamoilglisin gibi bileşikler de içerdiği bildirilmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan propolisler Mayıs-Ekim 2019 döneminde, Türkiye Arı Yetiştiricileri Merkez Birliğinin destekleriyle, Afyon, Bitlis, Hatay, Kocaeli, Aydın, Balıkesir, Çorum, Ordu, Ankara, Giresun, Kilis, Antalya, Van, Karaman, Adıyaman ve Rize illeri olmak üzere 16 bölgeden temin edilmiştir (Şekil 3.1). Propolis örnekleri Çizelge 3.1.'de verildiği gibi kodlanmıştır ve kullanılıncaya kadar -18 °C'de tutulmuştur. Antioksidan aktivitesi tayini için gerekli olan Butillenmiş hidroksitoluen (BHT), Folin-Ciocalteu belirteci, 2,2-difenilpikrilhidrazil (DPPH), 2,2-azinobis (3- etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit) diamonyum tuzu (ABTS) kimyasalları Sigma–Aldrich (St. Lousi, MO, ABD) firmasından temin edilmiştir. Analizlerde kullanılan diğer tüm kimyasalların analitik saflıkta olmasına dikkat edilmiştir.

Çizelge 3.1. Propolislerin temin edildiği iller ve örnek kodları

Propolis örneği (Temin edildiği Bölge)	Kodu
Afyonkarahisar	P ₁
Bitlis	P ₂
Hatay	P ₃
Kocaeli	P ₄
Aydın	P ₅
Balıkesir	P ₆
Çorum	P ₇
Ordu	P ₈
Ankara	P ₉
Giresun	P ₁₀
Kilis	P ₁₁
Antalya	P ₁₂
Van	P ₁₃
Karaman	P ₁₄
Adıyaman	P ₁₅
Rize	P ₁₆



Şekil 3.1. Propolis örneklerinin temin edildiği iller.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada Anadolu’da 16 farklı ilden temin edilen propolislerin antioksidan aktiviteleri (DPPH, TEAK), toplam fenolik madde içerikleri (TFM), GC-MS cihazı ile uçucu bileşenleri belirlenmiştir. Daha sonra bu propolislerin metanol ekstraktları 1000 ppm konsantrasyonda, alüminyum oksit uygulamasıyla antioksidanlardan arındırılmış saf ayçiçek yağına (AYs) eklenerek, rafine ayçiçek yağı ve BHT eklemiş AYs ile 60 °C’de 28 gün süreyle hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulmuştur. 0, 7., 14., 21. ve 28. günlerde alınan örneklerde peroksit sayısı (PS), konjuge-dien (K₂₃₂), konjuge-trien (K₂₇₀), para-anisidin (p-Ans.), toplam oksidasyon değeri (totoks) ve serbest yağ asitliği (SYA) analizleri yapılmıştır. Ayrıca 0., 14. ve 28. günlerde alınan örneklerde yağ asidi bileşimleri belirlenmiştir. Yapılan bu analizlere propolislerin özelliklerinin ve ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkilerinin belirlenerek, karşılaştırılması amaçlanmıştır.

3.3. Propolislerin Yağlardan Arındırılması

Dondurucudan (-18 °C) alınan propolis örnekleri toz haline getirilerek (Şekil 3.2) sokshalet düzeneğinde (Şekil 3.3) n-hekzan ile ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Böylece propolisteki yağ ve mumsu maddeler uzaklaştırılmıştır. Yağsızlaştırılmış olan propolis örnekleri kurutularak, metanol ekstraktında kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.



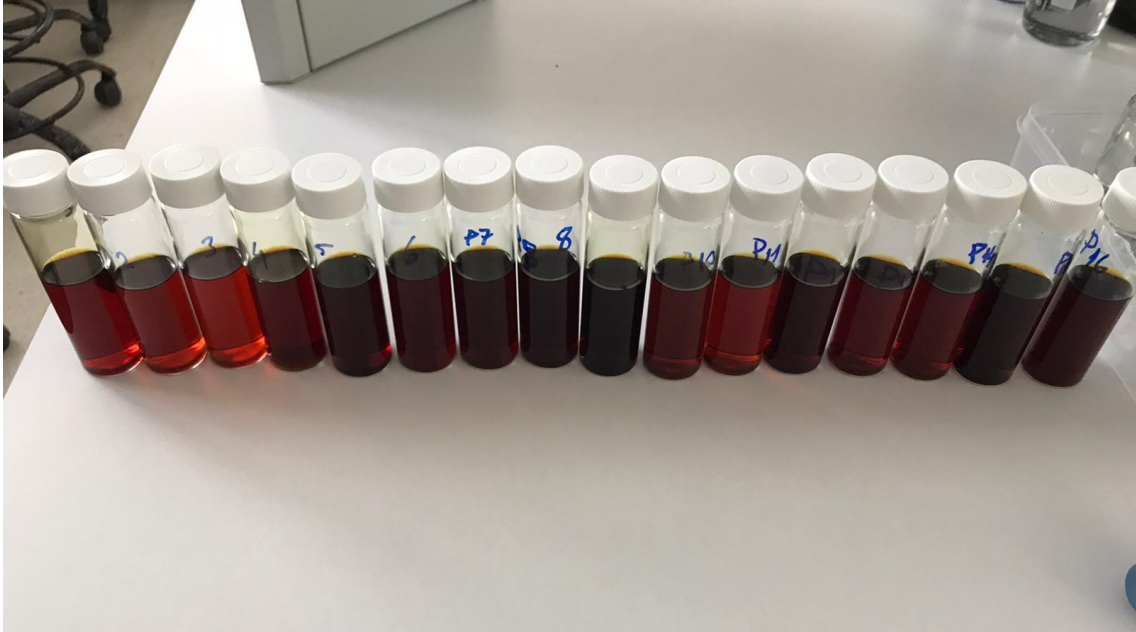
Şekil 3.2. Toz haline getirilmiş propolis.



Şekil 3.3. Sokshelet düzeneği ile propolislerde yağ ekstraksiyonu.

3.4. Metanol Ekstraktlarının Hazırlanması

Yağı alınmış toz halindeki propolis örneğinden 10 gr tartılarak, 50 mL metanolde homojenize edilmiştir. 5 μ L HCl ilave edildikten sonra 3 saat oda sıcaklığında dairesel çalkalayıcıda 200 rpm’de çalkalanmıştır. Sonra whatman filtre kağı (No:4) ile süzülerek, süzüntü falkon tüplerine alınmış ve 8000 g’de 20 dak. (4 °C) santrifüjlenmiştir. Tekrar whatman filtre kağıdında süzüldükten sonra süpernatant ayrı kaba alınmıştır. Santrifüj sonrası falkon tüpü dip kısmında kalan tortuya 10 mL metanol eklenerek aynı işlemler tekrarlanmıştır. Elde edilen üst kısımlar (süpernatant) birleştirilerek, metanol içerikleri rotary evaporatörde 50 °C’de uzaklaştırılmıştır. Elde edilen toz ekstraktların bir kısmı tartılarak, 25 mL’ye metanol ile tamamlanmıştır (Şekil 3.4). Diğer toz kısmı ise ayçiçek yağına 1000 ppm düzeyinde eklenmek üzere ayrılmıştır.



Şekil 3.4. Propolislerden elde edilen metanol ekstraktları.

3.5. Ayçiçek Yağının Alüminyum Oksit Uygulaması ile Antioksidanlardan Arındırılması

Ayçiçek yağı örneklerine eklenecek propolis ekstraktları ve diğer antioksidan maddelerin etkilerinin belirlenebilmesi için başlangıçta yağlarda mevcut olan tokoferol homologlarının uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için 100 °C’de 8 saat, 200 °C’de

10 saat ısıtılarak aktif hale getirilen 65gr alüminyum oksit 3x45 cm ebatlarındaki kolona yerleştirilmiştir. Başlangıçta 65ml n-hekzan kolondan geçirilmiş, sonra 65gr rafine ayçiçek yağı 65ml n-hekzan ile karıştırılarak vakum altında kolondan geçişi sağlanmıştır (Şekil 3.5). Kolondan geçirilen yağdaki çözücü madde vakum altında, 40 °C sıcaklık ve 65 rpm devirde çalıştırılan rotary evaporatörde uzaklaştırılmıştır. İşlem Yoshida ve ark. (1992)'nın tanımladığı prosedüre göre bazı modifikasyonlar (Baştürk ve ark., 2018) yapılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Alüminyum oksit uygulaması.

3.6. Yağ Örneklerinin Hazırlanması ve Hızlandırılmış Oksidasyona Tabi Tutulması

Farklı propolis ekstraktları 1000 ppm konsantrasyonda antioksidanlardan arındırılmış ayçiçek yağı (AYs) örneklerine eklenmiştir. Kontrol grubu olarak AYs, rafine ayçiçek yağı (AYr) ve 200 ppm konsantrasyonda BHT eklenmiş AYs örnekleri kullanılmıştır. Hazırlanan 19 yağ örneği 60 °C'de 28 gün süreyle depolanarak hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulmuştur. 0. 7., 14., 21. ve 28 günlerde örnekler alınarak analizleri yapılncaya kadar ağzı kapalı şişelerde, buzdolabında depolanmıştır (Şekil 3.6). Yağ örnekleri Çizelge 3.2'de gösterildiği şekilde kodlandırılmıştır.



Şekil 3.6. Hazırlanmış yağ örnekleri.

Çizelge 3.2. Yağ örneği adları ve örnek kodları

Yağ örneği adı	Örnek kodu
Rafine ayçiçek yağı	AYr
Aluminyum oksit uygulamasıyla antioksidanlardan arındırılmış ayçiçek yağı (saf ayçiçek yağı)	AYs
200 ppm BHT eklenmiş saf ayçiçek yağı	AYs+BHT
1000 ppm P ₁ eklenmiş AYs (saf ayçiçek yağı)	AYs+P ₁
1000 ppm P ₂ eklenmiş AYs	AYs+P ₂
1000 ppm P ₃ eklenmiş AYs	AYs+P ₃
1000 ppm P ₄ eklenmiş AYs	AYs+P ₄
1000 ppm P ₅ eklenmiş AYs	AYs+P ₅
1000 ppm P ₆ eklenmiş AYs	AYs+P ₆
1000 ppm P ₇ eklenmiş AYs	AYs+P ₇
1000 ppm P ₈ eklenmiş AYs	AYs+P ₈
1000 ppm P ₉ eklenmiş AYs	AYs+P ₉
1000 ppm P ₁₀ eklenmiş AYs	AYs+P ₁₀
1000 ppm P ₁₁ eklenmiş AYs	AYs+P ₁₁
1000 ppm P ₁₂ eklenmiş AYs	AYs+P ₁₂
1000 ppm P ₁₃ eklenmiş AYs	AYs+P ₁₃
1000 ppm P ₁₄ eklenmiş AYs	AYs+P ₁₄
1000 ppm P ₁₅ eklenmiş AYs	AYs+P ₁₅
1000 ppm P ₁₆ eklenmiş AYs	AYs+P ₁₆

3.7. Propolislerde Yapılan Analizler

3.7.1. DPPH radikali temizleme aktivitesinin belirlenmesi

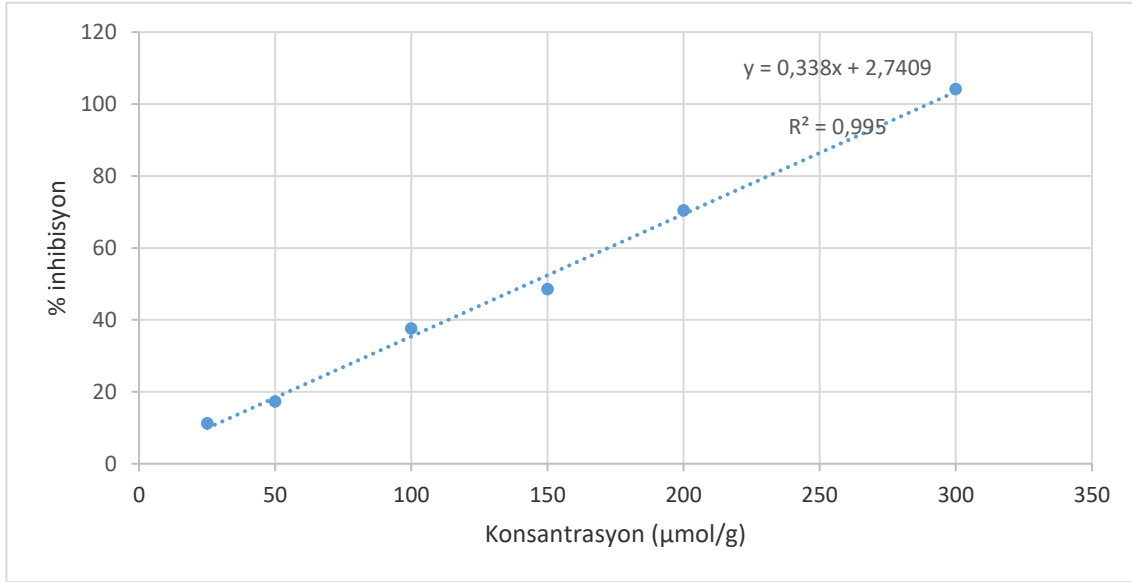
Serbest radikal süpürme aktivitesi (DPPH) analizi, Huang ve ark. (2005)'nın önerdiği yöntemde bazı değişiklikler yapılarak uygulanmıştır. Bu yöntem, mor renkli stabil bir bileşik olan DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) radikalinin yok edilmesi sonucu, renkte meydana gelen azalmanın spektrofotometrik olarak ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Buna göre, uygun oranda seyreltilmiş 0.1 mL propolis metanolik ekstraktı 3.9 mL DPPH solüsyonu (0.025 g/L metanol) ile karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 60 dakika boyunca bekletilmiştir. Süre sonunda örnek absorbansları 515 nm'de kör numuneye karşı ölçülmüştür. Kör numune, 0.1mL metanol üzerine 3.9 mL DPPH çözeltisi ilave edilerek, örneğe uygulanan prosedürün aynen uygulanmasıyla hazırlanmıştır. DPPH radikalinin inhibisyon oranı aşağıdaki "Eş. 3.1"e göre hesaplanmıştır. Sonuçlar % inhibisyon olarak verilmiştir.

$$\%Inhibisyon = \frac{(Abs_{kontrol} - Abs_{örnek})}{Abs_{kontrol}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.7.2. Troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesinin (TEAK) belirlenmesi

Troloks eşiti antioksidan kapasitesi analizi Re ve ark. (1999), yaptığı çalışmada bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, ABTS+(2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit) radikal katyonu tarafından tutulan antioksidatif maddelerin miktarının, sentetik bir antioksidan olan troloks'un (suda çözünen E vitamini analogu) standart miktarlarıyla kıyaslanarak bağıl ölçümünü sağlamaktadır. Ölçümler, mavi/yeşil renkli stabil bir bileşik olan ABTS radikalinin kayboluşunun spektrofotometrik olarak belirlenmesiyle yapılmaktadır. Mavi/yeşil ABTS^{•+} kromoforu oluşturmak için ABTS ve potasyum persülfat arasında gerçekleşen reaksiyondan yararlanılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda 2.45 mM potasyum persülfat içeren 7 mM'lık ABTS çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti karanlıkta oda sıcaklığında 12-16 saat bekletilerek stok ABTS^{•+} radikal çözeltisinin oluşması sağlanmıştır. ABTS^{•+} çalışma çözeltisi elde etmek amacıyla stok radikal çözeltisi su:etanol (1:1, v/v) karışımı ile seyreltilecek ve ABTS^{•+} çalışma çözeltisinin absorbansı 734 nm de 0.70 ± 0.02 olacak

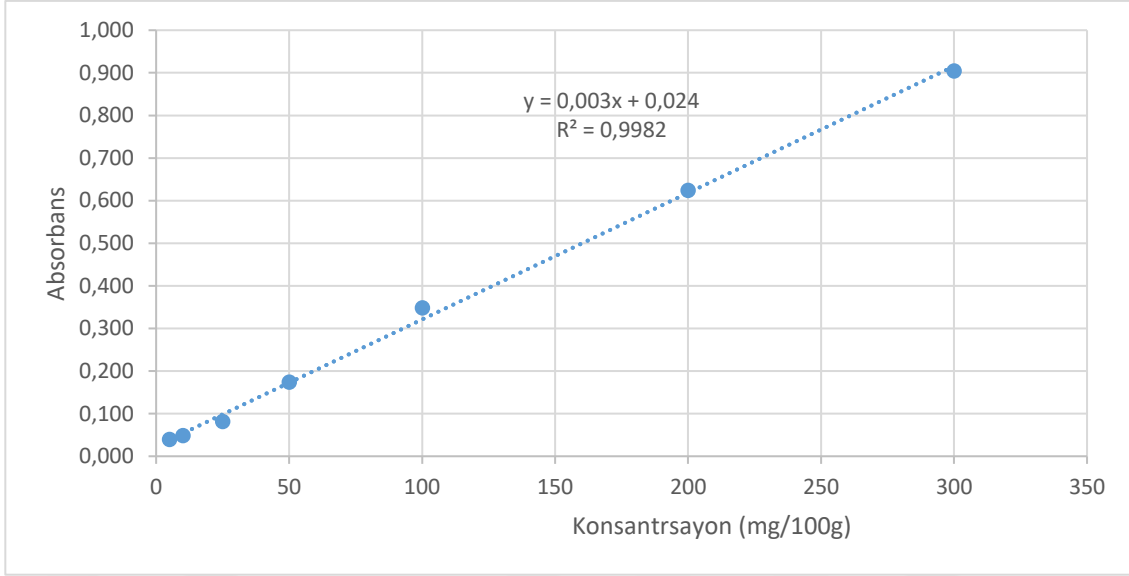
şekilde ayarlanmıştır. 20 µL ekstrakt 1980 µL ABTS^{•+} çalışma çözeltisi ile reaksiyona sokularak ve 6 dakika sonunda 734 nm’de absorbansları belirlenmiştir. Sonuçların hesaplanmasında troloks standart kurvesinden (Şekil 3.7) yararlanılmış ve sonuçlar troloks eşdeğeri (µmol Trol. Eş./g KM) olarak ifade edilmiştir



Şekil 3.7. TEAK yöntemine göre hazırlanan Troloks standart kurvesi.

3.7.3. Toplam fenolik madde (TMF) içeriğinin belirlenmesi

Toplam fenolik madde analizleri Singleton ve Rossi (1965)’e göre yapılmıştır. Propolis ekstraktları, uygun oranda metanol ile seyreltildikten sonra 0.4 mL alınarak, üzerine 2 mL 1/10 oranında su ile seyreltilmiş Folin-Ciocalteu ajanı ve 1.6 mL %7.5 sodyum karbonat çözeltisi eklenerek karıştırılmıştır. Tüpler oda sıcaklığında, karanlıkta 1 saat süreyle inkübasyona bırakılmıştır. Sonra spektrofotometrede 760 nm’de okuma yapılmıştır. TFM konsantrasyonu gallik asit ile oluşturulan kalibrasyon grafiğinden (Şekil 3.8) hesaplanmış ve sonuçlar, gallik asit eşdeğeri (mg GAE/100g KM) olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.8. TFM analizi için gallik asit standart kurvesi.

3.7.4. Uçucu bileşen analizi

Propolis örneklerinde uçucu bileşen analizi Krist ve ark. (2006), uyguladığı yöntemde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Analizde internal standart olarak 5-metil 2 hekzanon (Merck-Schuchadl, ABD) kullanılmıştır. Standart sıvısından 0.2 g tartılmış, 20 g'a metanol ile tamamlanmış ve çalışma süresi boyunca -18 °C'de muhafaza edilmiştir. Her gün analize başlanmadan önce bu çözeltiden 0.1 g tartılmış, 10 g'a önceden kaynatılmış-soğutulmuş saf su tamamlanarak buzdolabında muhafaza edilmiştir. Örnek üzerine hazırlanan bu çözeltiden katılmıştır. Toz haline getirilmiş ham propolis örneğinden 3 gram tartılarak, önceden hazırlanmış olan kaynatılıp soğutulmuş saf sudan 10 mL aktararak homojenizatörde (Heidolph Silent Crusher M, Schwabach, Germany) 13000 rpm de homojen hale getirilmiştir. Üzerine 20 µL buzdolabında muhafaza edilen standart çözeltiden eklenerek vial içine manyetik balık bırakılmıştır. 40 °C ve 250 rpm dönüş hızına ayarlanmış ısıtma bloğu içerisine yerleştirilen vial burada 5 dk. boyunca bekletilerek şartlandırılmıştır. Süre sonunda fiber (adsorbant olarak 50/30 µm kalınlığında, DVB/CAR/PDMS) vial içine daldırılarak 30 dk boyunca tepe boşluğundaki uçucu bileşenlerin adsorbe edilmesi sağlanmıştır. Daha sonra fiber vialden çıkarılarak GC/MS cihazının enjeksiyon portunda 5 dk süre bekletilerek adsorbe edilen uçucu bileşenlerin cihaz kolonuna geçişi sağlanmıştır. Çalışmada RTX-5MS (30m

uzunluğunda, 0.25 mm iç çap, 0.25µm film kalınlığı olan) kapiler kolon kullanılmıştır. Çalışma koşulları şu şekilde ayarlanmıştır;

Çizelge 3.3. Çalışma koşulları

Column Oven Temp	: 40 °C
Injection Temp	: 250 °C
Injection Mode	: Split
Total Flow	: 20.7 mL/min.
Column Flow	: 1.61 mL/min.
Oven Prog.	: 40 °C (2dk), 40°C-230 °C'ye 4°C/dk (3 dk)
<u>MS şartları;</u>	
Ion Source Temp	: 200 °C
Interface Temp	: 250 °C
Solvent Cut Time	: 1 min.
EI	: 70 eV

Kromatogramda tespit edilen bileşenlerin tanımlanmasında cihazda yüklü olan W9N11 kütüphanesinden yararlanılmıştır. Ayrıca tespit edilen bileşenlerin kütle spektrumları ile internal standardın kütle spektrumlarından yararlanılarak miktarlar (µg/kg) hesaplanmıştır.

3.8. Yağ Örneklerinde Yapılan Analizler

3.8.1. Serbest yağ asitliği (SYA) tayini

Alınan yağ örneklerinin yüzde serbest yağ asitliği, AOCS Official Method Ca 5a-40'a göre yapılmıştır (AOCS, 2004). Analiz için yağ numunesinden 5 gram, 0.01 g duyarlılıkta tartılmış, üzerine 50 ml etanol-dietileter (1:1, v/v) karışımı ile çalkalanıp, yağın tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Çözünmenin ardından üzerine fenolftaleyn (%1) çözeltisinden 5-6 damla damlatılıp, karıştırılmıştır. Son olarak 0.02 N etanollü sodyum hidroksit çözeltisi ile pembe renk oluşuncaya kadar titrasyon yapılmış ve sarfiyat not edilmiştir. Aşağıda gösterilen formül (Eş. 3.2) ile serbest yağ asitliği, %oleik asit cinsinden hesaplanmıştır. Bu analiz iki tekerrürlü olarak yapılmıştır.

$$\%SYA \text{ (oleik asit olarak)} = \frac{V \times T \times Ma \times 100}{m \times 1000} = \frac{V \times T \times 28.2}{m} \quad (3.2)$$

%SYA: Yüzde serbest yağ asitliği

V : Harcanan etanollü sodyum hidroksit çözeltisi, ml

- m : Örnek ağırlığı, g
 Ma : Oleik asitin molekül ağırlığı (282 g)
 T : Etanollü sodyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

3.8.2. Peroksit sayısı (PS) tayini

Peroksit sayıları AOCS Official Method Cd 8-53'e göre belirlenmiştir (AOCS, 1989a). PS, yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup, 1 g yağdaki aktif oksijenin mikrogram olarak miktarıdır. PS tayini ile lipit oksidasyonunun başlangıç aşamasında oluşan bu primer ürünlerin miktarının belirlenmesi mümkündür. PS; kloroform-asetik asit çözeltisinde çözülen ve potasyum iyodür içeren yağın nişasta belirteci kullanılarak sodyum tiyosülfat ile titrasyonu sonucu harcanan kısım dikkate alınarak saptanan bir değerdir. Erlenlere tartılan 2 g yağ örneği üzerine 25 ml asetik asit/kloroform (3/2. v/v) çözeltisinden ilave edilmiş ve iyice karıştırılmıştır. Daha sonra karışım üzerine 1 ml doygun potasyum iyodür (KI) çözeltisi katılmış ve kapakları kapatılan erlenler 1 dakika çalkalanıp 10 dakika süresince karanlıkta bekletilmiştir. Bu sürenin bitiminde 50 ml saf su ve 1 ml nişasta çözeltisi ilave edilen örnek, 0.01 N sodyum tiyosülfat ile (kloroform fazındaki iyot tamamen yok oluncaya kadar) titre edilmiştir. Titrasyonda harcanan tiyosülfat miktarı kaydedilmiştir. Tüm numunelere iki tekerrürlü analiz uygulanmıştır. Beklenen peroksit sayısı az ise sodyum tiyosülfat 0.01 N; beklenen peroksit sayısı çok ise 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi hazırlanmıştır. Her iki konsantrasyonda hazırlanan sodyum tiyosülfat çözeltisi 1 hafta karanlık ortamda bekletildikten sonra kullanılmıştır. PS aşağıda verilen formül (Eş. 3.3) hesaplanmıştır.

$$PS = \frac{V \times T \times 1000}{m} \quad (3.3)$$

- PS : Peroksit sayısı (meq g O₂/kg yağ)
 V : Harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisi, ml
 T : Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi
 m : Örnek ağırlığı, g

3.8.3. Konjuge-dien (K₂₃₂) ve konjuge-trien analizi (K₂₇₀)

Yağ asitlerinde oluşan konjugasyon, AOCS Official Method Ch 5-91'e göre gerçekleştirilmiştir (AOCS, 1989b). Çoklu doymamış yağ asitlerinden hidroperoksitlerin oluşması konjugasyonun oluşmasına yol açar. Bu oluşum, UV spektrumunda belirlenir. Konjuge dien oluşumu arttıkça 232 nm'deki özgül soğurma değeri peroksitlere paralel olarak artış göstermekteyken; 270 nm'de özgül soğurma değeri ise aldehit ve ketonların oluşumuna (acılık, istenmeyen lezzet bileşikleri) paralel olarak artış göstermektedir. 0.25 gram yağ örneği 25 mL'lik balon jojeye hassas terazi ile tartılmıştır. Spektrofotometre (Agilent Technologies, Cary 60, UV-Vis, USA) analiz için uygun dalga boyuna ayarlanıp, hazır hale getirilmiştir. Tartımı yapılan yağ örneği üzerine 25 mL'ye kadar iso-oktan ile doldurulmuş ve yağın çözünmesi için iyice karıştırılmıştır. Berrak bir görüntü elde edilmesinin ardından örnekler sırasıyla 232-270 nm dalga boyunda referansa karşı okunmuştur. Referans olarak örneksiz saf iso-oktan kullanılmıştır. Özgül soğurma değerleri Eş. 3.4 ile hesaplanmıştır.

$$E_{1\text{cm}}^{\%1} = K_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{c \times l} \quad (3.4)$$

K_{λ} =Okunan dalga boyundaki özgül soğurma değeri

A_{λ} =Okunan dalga boyundaki absorbans değeri

c = Çözeltinin konsantrasyonu (g/100mL)

l = Kuartz küvet uzunluğu (cm)

3.8.4. p-Anisidin (p-Ans.) analizi

p-Ans., lipidlerde meydana gelen oksidasyon sonucunda oluşan birincil bozulma ürünleri olan peroksitlerin tekrardan bozulmasıyla açığa çıkan ikincil ürünlerin (aldehit, keton vb. gibi) miktarını belirlemede yararlanılan bir yöntemdir. Analiz, 100 ml p-Ans. veya çözücü ile 1 gram yağın reaksiyonu sonucu 350 nm dalga boyunda oluşan absorbansın 100 katı olarak tanımlanır ve reaksiyon ürünü spektrofotometre cihazı ile ölçülür. Bunun için, 0.5 g yağ örneği, 25 ml'lik balon jojeye tartılmış, ölçü çizgisine kadar hekzan ile tamamlanmıştır. Spektrofotometre 350 nm dalga boyuna hazır hale getirilmiştir. Örneksiz hekzanla doldurulan referans hücrenin absorbansına karşı 350

nm’de absorbandsı (A_1) okunmuştur. 5 ml yağ (m) test tüpüne alınmıştır. 1 ml p-Ans. (0.25g/100 ml glasiyel asetik asit) test tüpüne eklenmiştir. 10 dakika sonra örneğin absorbandsı (A_2), örneksiz hekzan ve p-Ans. ile hazırlanan referans hücreye karşı 350 nm’de okunmuş ve aşağıdaki formül ile p-Ans. değeri hesaplanmıştır (AOCS, 1998). Değerlerin yüksekliğine göre uygun seyretmeler yapılmıştır. p-Ans. değerleri, absorbands değerleri ve örnek miktarı kullanılarak, Eş. 3.5 ile hesaplanmıştır.

$$p\text{-Ans.} = \frac{25 \times (1.2 A_2 - A_1)}{m} \quad (3.5)$$

p-Ans. : p-anisidin değeri

m : Tartılan örnek miktarı (g)

A_1 : 0.5 g yağ örneği, 25 ml’lik balon jojeye hekzanla tamamlanmış örneğin köre karşı 350 nm’de okunan absorbandsı

A_2 : A_1 deki hekzanlı örnekten 5 ml + 1 ml p-Ans. karışımının 10 dak sonra 350 nm’de okunan absorbandsı

3.8.5. Toplam oksidasyon değeri (totoks)

Toplam oksidasyon değeri (Totoks) Eş. 3.6’da görüldüğü gibi p-Ans. değeri ile PS’nin 2 katının toplanmasıyla hesaplanmıştır (Stauffer, 1996).

$$\text{Totoks} = (2 \times \text{PS}) + p\text{-Ans.} \quad (3.6)$$

3.8.6. Yağ asidi bileşimi tayini

Yağ asidi kompozisyonu analizi yağ asidi metil esterleri oluşturularak (IUPAC, 1992) GC/MS (Shimadzu GC/MS QP 2010, Japonya) cihazı ile belirlenmiştir. Bunun için her yağ örneğinin metil esterleri oluşturulmuştur. 0.4 gram yağ örneği hassas terazide tartılıp üzerine 4mL iso-oktan ilave edilmiştir. Karışım iyice karıştırılarak 0.2 mL metanolde hazırlanmış potasyum hidroksit (KOH) ilave edilmiştir. Oluşan karışım tekrardan karıştırılmış ve 6 dk. süre boyunca karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda karışım üzerine 2-3 damla metil oranj damlatılmış ve 0.5 mL 1 normallik HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Son olarak tüm karışım 30 dk. süre boyunca karanlıkta bekletilerek üst kısımda oluşan berrak sıvı viallere alınmıştır. Çalışmada Agilent DB-23 (30m

uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında, 0.25 µm film kalınlığında) kapiler kolon kullanılmıştır. Cihazın çalışma koşulları şu şekilde ayarlanmıştır;

Çizelge 3.4. Cihazın çalışma koşulları

Kolon	: DB-23 (60m x 0.25mm, 0.25 µm)
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Toplam akış	: 36.6 mL/min
Kolon akış	: 0.66 mL/min
Doğrusal hız	: 21.2 cm/sec
Split oranı	: 50
Başlangıç sıcaklığı	: 80 °C
Sıcaklık programı	: 10 °C/min
Son sıcaklık	: 220 °C
İnjektör sıcaklığı	: 250 °C
Dedektör sıcaklığı	: 250 °C
İyon kaynağı sıcaklığı	: 200 °C
Toplam analiz süresi	: 34 dak.

Kromatogramda tespit edilen bileşenlerin tanımlanmasında cihazda yüklü olan W9N11 kütüphanesinden yararlanılmıştır.

3.9. İstatistiksel analiz

Çalışmada elde edilen sonuçların değerlendirmesinde SPSS (version 20.0 for Windows, SPSS Inc., Chicago, Illinois) paket programı kullanılmıştır. Grup ortalamaları arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir farkın olup olmadığı tek yönlü varyans analizi (One-Way ANOVA) ile incelenmiştir. Farklılığın önem derecesi Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılarak tespit edilmiştir.

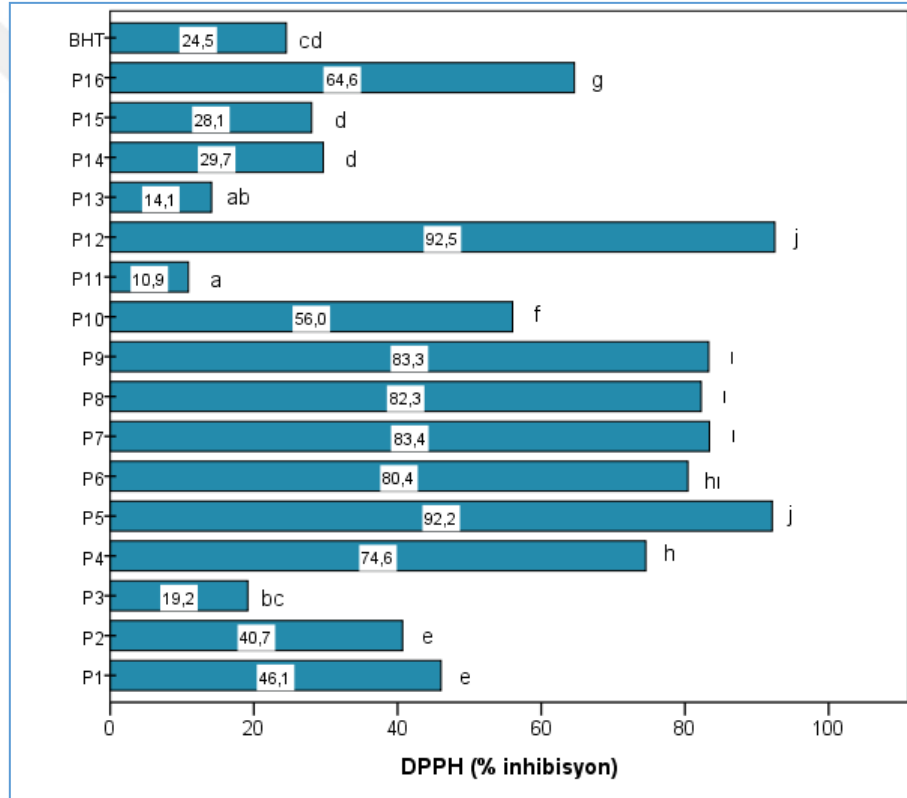
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Propolislerde Belirlenen Antioksidan Aktiviteler

4.1.1. DPPH radikali temizleme aktiviteleri

Doğal ve yapay bileşiklerin radikal temizleme kapasitelerini değerlendirmek için çok sayıda yöntem vardır. Bunlardan kararlı DPPH ve ABTS radikallerini kullanan yöntemler, basit olmaları ve diğer yöntemlere kıyasla nispeten daha kısa süre gerektirmeleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Wang ve ark., 2004). Propolislerin metanolik ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri, kontrol olarak BHT'nin kullanıldığı, DPPH yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. 16 farklı bölgeden temin edilen propolis örneklerinde belirlenen DPPH değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. DPPH inhibisyon değerlerinin (%) 10.9-92.5 aralığında değiştiği görülmektedir ($p < 0.05$). P₁₂ (%92.5) ve P₅ (%92.2) örnekleri en yüksek antioksidan aktiviteyi gösteren örneklerdir. Bunları sırasıyla P₇ (%83.4), P₉ (%83.3), P₈ (%82.3) ve P₆ (%80.4) takip etmektedir (Şekil 4.1). Bu değerler BHT ile kıyaslandığında BHT'den yaklaşık 3-4 kat daha etkili oldukları anlaşılmaktadır. Christov ve ark. (2006) Kanada propolisleri etanolik ekstraktlarında DPPH inhibisyon oranlarını %65 ve 79 olarak bulmuşlardır. Chaillou ve Nazareno, (2009) Arjantin'deki Santiago del Estero bölgesi farklı propolis örneklerini değerlendirdikleri çalışmalarında DPPH değerlerini %49.5-65.7 aralığında belirlemişlerdir. Farklı coğrafik bölge propolislerinin değerlendirildiği diğer çalışmalarda da benzer bulgular rapor edilmiştir (Kumazawa ve ark., 2004; Choi ve ark., 2006; Kalogeropoulos ve ark., 2009). Ceylan, (2020) yaptığı tez çalışmasında Antalya Finike bölgesinden temin edilen propolis ekstraktında DPPH inhibisyon değerini %65.67 olarak belirlemiştir. Mohdaly ve ark. (2015) Mısırda farklı konsantrasyonlarda (5-25 µg/mL) propolis ekstraktlarında DPPH %inhibisyon değerlerini %25-85 aralığında tespit etmişlerdir. Yapılan başka bir çalışmada, Korede farklı bölgelerden toplanan propolislerde DPPH %inhibisyon değerleri %65-94 aralığında tespit edilmiştir. Aynı çalışmada referans olarak kullanılan BHT'de bu değer %60 olarak belirlenmiştir (Ahn ve ark., 2004). Şilide farklı bölgelerden temin edilen 19 propolis örneğinde DPPH inhibisyon değerleri %7.82-91.84 aralığında belirlenmiştir (Nina ve ark., 2015). Yapılan bu

çalışmalarda elde edilen veriler bizim bulgularımızla büyük ölçüde paralellik göstermektedir. P₃, P₁₁, P₁₃ örneklerinin %inhibisyon değerlerinin BHT'den daha düşük olduğu görölmektedir. P₉ ve P₇ DPPH değerleri arasında önemli bir fark bulunmazken, diğer örnekler arasında istatistiki olarak önemli fark bulunmuştur ($p < 0.05$). Propolis örnekleri Türkiye'de farklı lokasyonlardan toplandığı için buna bağlı olarak kimyasal bileşikler de farklılık göstermektedir. Bu bileşenler propolisin botanik ve coğrafik orjinine göre değişiklik gösterebilir. Ülkemizin farklı fitocoğrafik bölgelerinden elde edilen propolislerin çok farklı kimyasal profiller sergilediği düşünöldüğünde, örnekler arasında tespit edilen DPPH varyasyonları ($p > 0.05$) zaten beklenen bir durumdur.



şekil 4.1. Propolis örnekleri ve BHT'de belirlenen DPPH (%inhibisyon) değerleri.

Çizelge 4.1. Örneklerde belirlenen DPPH, ABTS ve TFM içerikleri

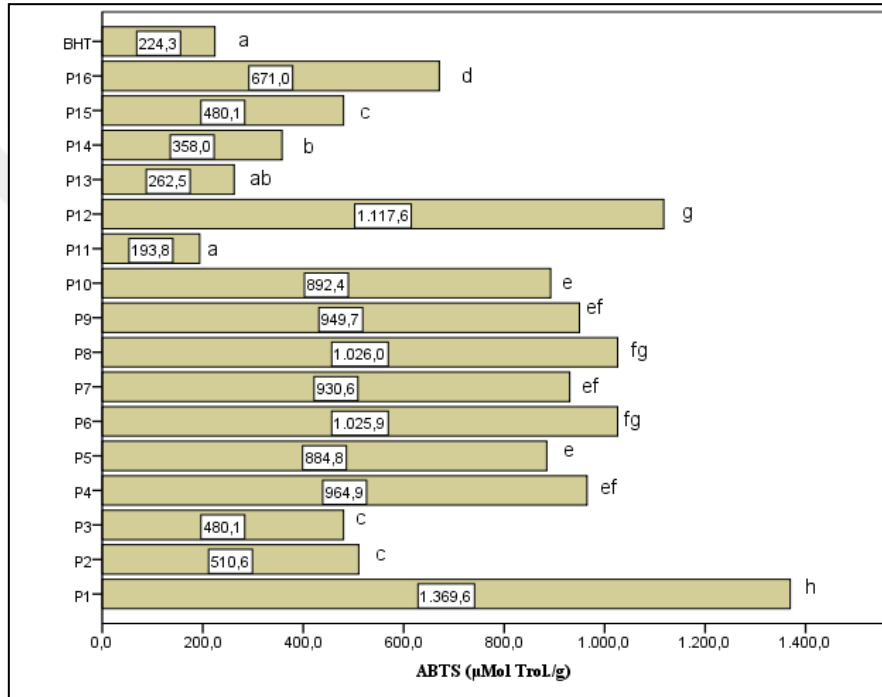
Örnek	DPPH (%inhibisyon)	ABTS ($\mu\text{Mol Trol./g}$)	TFM (mg GAE/100g)
P1	46.1 $\pm$ 2.6 ^e	1369.6 $\pm$ 76.4 ^h	20033.3 $\pm$ 2988 ^c
P2	40.7 $\pm$ 3.0 ^e	510.6 $\pm$ 28.5 ^c	20683.3 $\pm$ 2731.9 ^c
P3	19.2 $\pm$ 2.5 ^{bc}	480.1 $\pm$ 31.4 ^c	10900.0 $\pm$ 1365 ^b
P4	74.6 $\pm$ 4.2 ^h	964.9 $\pm$ 61.7 ^{ef}	32600.0 $\pm$ 3595.2 ^{ef}
P5	92.2 $\pm$ 3.0 ^j	884.7 $\pm$ 28.9 ^e	28533.3 $\pm$ 1149.6 ^{de}
P6	80.4 $\pm$ 3.7 ^{hi}	1025.9 $\pm$ 79.4 ^{fg}	28683.3 $\pm$ 3843.7 ^{de}
P7	83.4 $\pm$ 2.4 ⁱ	930.5 $\pm$ 63.4 ^{ef}	29133.3 $\pm$ 1810.4 ^{de}
P8	82.3 $\pm$ 5.6 ⁱ	1025.9 $\pm$ 39.9 ^{fg}	36966.7 $\pm$ 1801 ^f
P9	83.3 $\pm$ 3.1 ⁱ	949.6 $\pm$ 55.4 ^{ef}	28766.7 $\pm$ 2560.1 ^{de}
P10	56.0 $\pm$ 3.4 ^f	892.3 $\pm$ 70.3 ^e	24633.3 $\pm$ 1726.5 ^{cd}
P11	10.9 $\pm$ 2.0 ^a	193.7 $\pm$ 8.8 ^a	5333.3 $\pm$ 796.2 ^a
P12	92.5 $\pm$ 3.7 ^j	1117.6 $\pm$ 80.1 ^g	34033.3 $\pm$ 2110.2 ^f
P13	14.1 $\pm$ 3.0 ^{ab}	262.4 $\pm$ 35.4 ^{ab}	8450.0 $\pm$ 1004.4 ^{ab}
P14	29.7 $\pm$ 2.5 ^d	357.9 $\pm$ 41.6 ^b	13100.0 $\pm$ 961.4 ^b
P15	28.1 $\pm$ 3.7 ^d	480.1 $\pm$ 34.1 ^c	11700.0 $\pm$ 1378.7 ^b
P16	64.6 $\pm$ 3.8 ^g	670.9 $\pm$ 31.7 ^d	25733.3 $\pm$ 1402.7 ^d
BHT	24.5 $\pm$ 2.4 ^{cd}	224.3 $\pm$ 31.3 ^a	

Aynı sütunda üs olarak verilen farklı küçük harfler ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

4.1.2. Troloks eşdeğeri antioksidan kapasiteleri (TEAK)

Propolis örneklerinde tespit edilen ABTS değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. ABTS değerleri 193.7-1369.6 $\mu\text{mol trol./g}$ (48.5-342.8 mg trol./g) olarak değişim göstermiştir ($p<0.05$). P₂, P₃ ve P₁₅ örneklerinde ABTS değerleri arasında önemli fark bulunmamıştır. En yüksek ABTS değeri P₁ ve P₁₂ örneğinde, en düşük değer ise P₁₁ örneğinde tespit edilmiştir (Şekil 4. 2). Oses ve ark. (2016) İspanyada 2014 yılında temin ettikleri propolislerde ABTS değerlerini 1184.66 ila 1400.86 $\mu\text{mol Trolox/g}$ aralığında belirlemişlerdir. Mohtar ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, Venezuela, Arjantin ve Brezilya propolislerinde antiradikal aktiviteler (ABTS) sırasıyla; 52-409, 429-431.5 ve 420.9 $\mu\text{mol Trolox/g}$ olarak tespit edilmiştir. Skaba ve ark. (2013) Brezilya yeşil propolis ekstraktında ABTS değerini 1223.06 $\mu\text{mol Trolox/g}$ olarak belirlemişlerdir. Diğer bir çalışmada, sonbaharda toplanan Brezilya propolislerinde ABTS değerleri 99.78 - 384.60 mg Trolox/g aralığında tespit edilmiştir (Cristina ve ark., 2016). Bingöl, Rize, Tekirdağ ve Van gibi Anadolu’nun önemli bal üretim yerlerinden temin edilen propolislerden basınçlı sıvı ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktlarda ABTS değerleri

sırasıyla; 497.8, 503.7, 448.9 ve 409.6 mg Trol./g olarak belirlenmiştir (Erdogan ve ark., 2011). Degirmencioglu ve ark. (2019) Türkiye'nin beş farklı bölgesinden (Ege, Karadeniz, İç Anadolu, Marmara, Akdeniz Bölgeleri) toplanan 19 farklı ham propolis örneğinde ABTS değerlerini 24.94-309.81 mg Trolox/g olarak tespit etmişlerdir. Bizim bulgularımız bu verilere büyük oranda paralellik göstermiştir. (1 mol trolox= 250.290g'dır. Buna göre P1 için $1369.6 \mu\text{molTrol.} = 0.0013696\text{molTrol.} \rightarrow 0.0013696\text{mol} \times 250.29 = 0.34279 \text{ gTrol.} \rightarrow 342.8 \text{ mg Trol./g propolis olur}$).

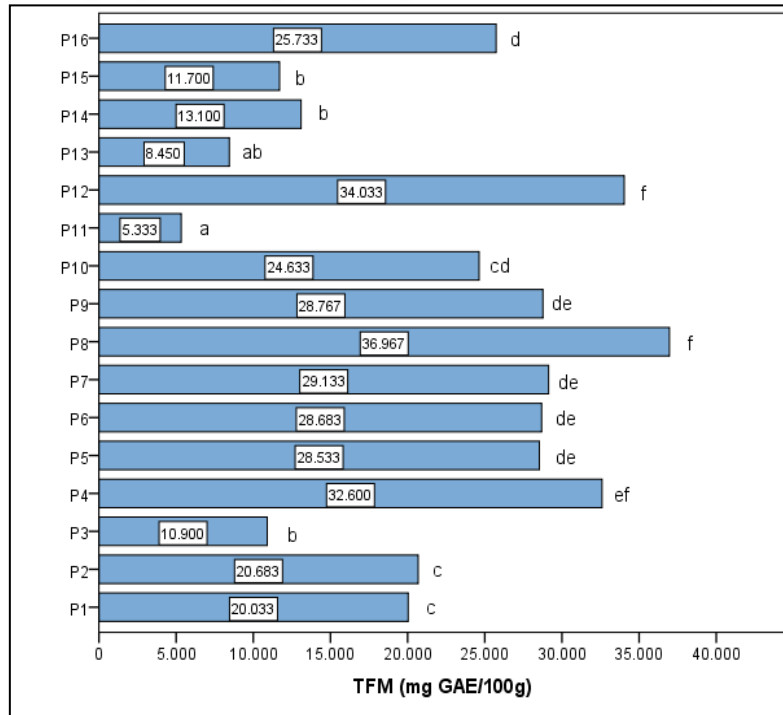


Şekil 4.2. Propolis örnekleri ve BHT’de belirlenen ABTS ($\mu\text{Mol Trol./g}$) değerleri.

4.2. Toplam Fenolik Madde (TFM) İçerikleri

Antioksidan aktiviteye katkı sağlayan faktörlerden biri olarak kabul edilen toplam fenolik madde (TFM) içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. TFM içerikleri 5333.3-36966.7 mg GAE/100g aralığında bulunmuştur ($p < 0.05$). TFM içeriği en düşük örnek P₁₁ iken, en yüksek P₈ örneğinde tespit edilmiştir (Şekil 4.3). P₅, P₆, P₇ ve P₉ örneklerinin TFM’leri arasında istatistiki olarak önemli bir fark bulunmazken, diğer örnekler arasında anlamlı fark tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Oses ve ark. (2016) İspanya propolislerinde yaptıkları çalışmada, toplam fenolik içeriklerini 21188 ila 22762 mg GAE/100 g arasında belirlemişlerdir. Socha ve ark. (2015) Polonya propolislerinde TFM miktarını 15005–

19714 mg GAE/100g aralığında bulmuştur. Venezuela, Arjantin ve Brezilya propolislerinde TFM içerikleri sırasıyla; 19.1-107, 176-182 ve 158 mg GAE/g olarak rapor edilmiştir (Mohtar ve ark., 2020). Cristina ve ark. (2016) Brezilyada mevsimsel değişimlerin propolislerin TFM içeriğine etkisini araştırdıkları çalışmalarında; ilkbaharda 9.34-23.82 mg GAE/g ve sonbaharda 6.8-38.54 mg GAE/g aralığında değişim gösterdiğini rapor etmişlerdir. Farklı coğrafik bölgelerden; 6 örnek Kuzey-Doğu Avrupa ülkelerinden, 2 örnek Güney Amerika tropikal bölgesinden ve 5 örnek Güney-Batı Avrupa ülkelerinden olmak üzere toplam 13 propolis örneği üzerinde gerçekleştirilen bir çalışmada, TFM içerikleri 65.49 mg GAE/g ile 228.40 mg GAE/g arasında değişim göstermiştir (Osés ve ark., 2020). Standart olarak gallik asit ve çözücü olarak etanol kullanılarak elde edilen İspanya (Bonvehí ve Gutiérrez, 2011; Osés ve ark., 2016), Polonya (Socha ve ark., 2015) ve Çin (Yang ve ark., 2011) propolislerinde TFM içerikleri 150-340 mg/g aralığında bulunmuştur. Türkiye'nin beş farklı bölgesinden (Ege, Karadeniz, İç Anadolu, Marmara, Akdeniz Bölgeleri) toplanan 19 farklı ham propolis örneğinde TFM içerikleri 11.24-172.98 mg GAE/g aralığında belirlenmiştir (Degirmencioglu ve ark., 2019). Bu veriler bizim bulgularımızla kısmen örtüşmektedir.



Şekil 4.3. Propolis örneklerinde belirlenen TFM (mg GAE/100g) içerikleri.

Çizelge 4.2. DPPH, ABTS ve TFM arasındaki korelasyon

		DPPH	ABTS	TFM
DPPH	Pearson Correlation	1	0.796**	0.936**
	Sig. (2-tailed)		0.000	.000
	N	34	34	32
ABTS	Pearson Correlation	0.796**	1	0.786**
	Sig. (2-tailed)	0.000		0.000
	N	34	34	32
TFM	Pearson Correlation	0.936**	0.786**	1
	Sig. (2-tailed)	0.000	0.000	
	N	32	32	32

** . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

Propolis örneklerinde belirlenen DPPH, ABTS ve TFM içerikleri arasında belirlenen korelasyon Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılabacağı üzere bu üç parametre arasında güçlü pozitif bir ilişkinin olduğu söylenebilir. TFM ile DPPH arasında 0.936, ABTS arasında 0.786 düzeyinde güçlü pozitif bir ilişki vardır. Yani TFM içeriği ne kadar artarsa DPPH aktivitesi buna paralel olarak artış gösterir. Aynı şekilde DPPH ile ABTS arasında da güçlü bir pozitif ilişki (0.796) tespit edilmiştir.

4.3. Peroksit Sayıları

Peroksit sayısı (PS), yağlarda oksidasyonun ilk aşamasının oluşan birincil oksidasyon ürünlerinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. PS değerleri Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği’nde (Anonim, 2012) belirtilen, üst limit değeri olan 10 meq O₂/kg’ı geçmemelidir. Propolis katkılı Ayçiçek yağı örnekleri 60 °C’de 28 gün süreyle hızlandırılmış oksidasyon koşullarında bekletildikten sonra, 0., 7., 14., 21., ve 28. günlerde alınan örneklerin peroksit değerleri (meq O₂/kg yağ) Çizelge 4.3’de verilmiştir. Yağ örneklerinde belirlenen peroksit değerleri 1.50-81.75 meqO₂/kg aralığında değişim göstermiştir (p<0.05). Başlangıçta belirlenen peroksit değerleri tüm örneklerde mevzuatta belirlenen limit (10 meqO₂/kg) dâhilinde bulunmuştur (p<0.05). Başlangıçta en yüksek PS’ları AY+P₆ ve AY+P₁ örneklerinde, en düşük ise AY+BHT, AY+P₁₁ ve AY+P₃ örneklerinde tespit edilmiştir. Örneklerin tamamında depolama süresine bağlı olarak genellikle PS değerlerinin arttığı görülmektedir. Depolama sonunda BHT içeren yağ örneğinde PS başlangıç değerine göre yaklaşık 21 kat artış (1.50-31.50 meqO₂/kg) göstermiştir. Buna göre kıyaslama yapılacak olursa, AY+P₃, AY+P₁₀, AY+P₁₃

ve AY dışındaki örneklerde PS artışı BHT içeren örnekten daha az bulunmuştur. Özellikle AY+P₇, AY+P₁₁, AY+P₁₄ ve AY+P₁₅ örneklerinde propolis ekstraktlarının önemli düzeyde antioksidan etki gösterdiği söylenebilir. Depolamanın 7.gününde antioksidan içermeyen AY örneği dışındaki diğer örneklerde PS değerleri mevzuatta belirlenen limiti aşmamıştır. Antioksidan içermeyen AY örneğinde bu beklenen bir durumdur. Örneklerin büyük çoğunluğunda PS'ları 14. günden sonra belirlenen limitin üstüne çıkmıştır. P₁₁ ve P₁₅ içeren örneklerde PS artışının bariz bir şekilde yavaşladığı göze çarpmaktadır (Şekil 4.4). PS değerleri AY+P₁₁'de 1.7'den 7.8 meqO₂/kg'a, AY+P₁₅'de 2.95'den 8.60 meqO₂/kg'a yükselmiştir. P₂, P₁₂, P₁₄ ve P₁₅ içeren ayçiçek yağı örneklerinde 60 °C'de depolamanın 14. gününe kadar PS'larında istatistiki olarak önemli bir farklılık bulunmamıştır. Örneklerin büyük çoğunluğunda depolamanın 7. gününe kadar PS'lerinde önemli bir değişiklik tespit edilmemiştir. Depolamanın 7. gününde sırasıyla en yüksek peroksit sayıları AY, AY+P₁₃, AY+P₃ ve AY+P₅'te belirlenmiştir. Depolamanın 14. gününde en düşük PS'ler sırasıyla AY+P₁₅, AY+P₁₆, AY+P₁₄, AY+P₁₂ ve AY+P₁₁'de tespit edilmiştir. Depolamanın 21. gününde AY+P₁₄, AY+P₁₁ ve AY+P₇ örneklerinde belirlenen PS'ler mevzuatta belirlenen 10 meqO₂/kg'ın altında bulunmuştur. Depolamanın 28. gününde AY+P₁₁ ve AY+P₁₅ örneklerinde PS değerlerinin düşük çıkması bu örneklerde kullanılan propolis ekstraktlarının antioksidatif açıdan çok etkili olduğunu göstermektedir. 28. gün PS'ları dikkate alındığında etkinlik durumuna göre P₁₁>P₁₅>P₁₄>P₇>P₅>P₁₆>P₁₂>BHT şeklinde sıralanabilir (Şekil 4.4). Ceylan (2020) farklı antioksidan maddeleri ilave ettiği palm, fındık yağları ve paçalları kızartma işlemi sonucunda, BHT ve doğal ekstraktların peroksit oluşumuna karşı antioksidan etkilerini sırasıyla BHT>propolis>kinoa>uşkun şeklinde bulmuştur. Balık yağlarında doğal antioksidan olarak propolis ekstraktının kullanıldığı çalışmada, farklı konsantrasyonlarda 100, 500 ve 1000 mg/kg konsantrasyonlarda propolis ekstraktı ve BHT (100 mg/kg) balık yağı örneklerine eklenerek oksidasyon düzeyleri belirlenmiştir. Depolama boyunca PS, K₂₃₂ ve K₂₇₀, TBARS ve p-Ans parametreleri belirlenmiştir. Bu değerler, depolama süresince kontrol ve BHT içeren gruptan daha düşük seviyelerde bulunmuştur. Sonuçlar, 1000 mg/kg düzeyinin en etkili konsantrasyon olduğunu göstermiştir (Uçak, 2018). Osman ve Taha (2008) propolis özleri, BHT ve TBHQ ilave ettikleri ayçiçek yağını 63°C'de 4 gün süreyle hızlı oksidasyona tabi tutmuşlar. 200 ve 300 ppm propolis

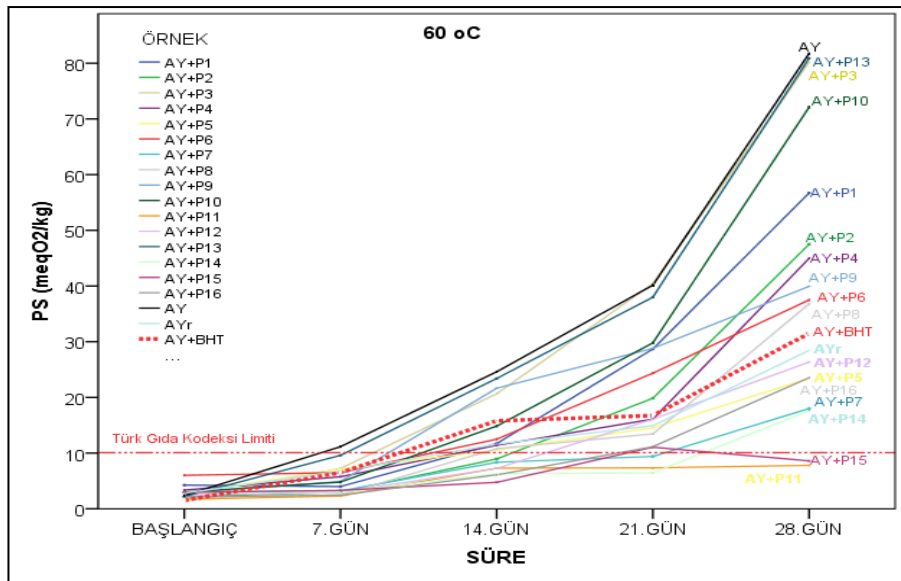
ekstraktlarının peroksit değerlerini düşürmede, 300 ppm’de BHT’den daha iyi, ancak 200 ppm konsantrasyonda eklenen TBHQ’dan daha düşük etki gösterdiğini rapor etmişlerdir. Özcan (2000) %0.04-0.08 konsantrasyonlarda propolis ekstraktı ilave ettikleri 60 °C’de depoladıkları zeytinyağlarında peroksit oluşumunu engellemede propolis ekstraktlarının %0.01 konsantrasyonda BHT ve BHA’dan daha etkili olduğunu bildirmiştir.

Çizelge 4.3. Örneklerde belirlenen peroksit sayıları (meqO₂/kg yağ)

ÖRNEK	BAŞLANGIÇ	7. GÜN	14. GÜN	21. GÜN	28. GÜN
AY+P1	4.25 ±0.23 ^{hA}	4.00 ±0.42 ^{bcA}	11.70 ±1.13 ^{deA}	28.70 ±2.97 ^{gB}	56.70 ±7.78 ^{hC}
AY+P2	2.15 ±0.38 ^{abcdA}	3.00 ±0.42 ^{abA}	8.95 ±0.1 ^{bcdB}	19.85 ±3.07 ^{efC}	47.50 ±4.1 ^{ghD}
AY+P3	1.75 ±0.07 ^{abA}	7.25 ±0.28 ^{fA}	20.65 ±1.92 ^{hB}	40.45 ±4.81 ^{hC}	80.20 ±8.06 ^{iD}
AY+P4	3.35 ±0.28 ^{gA}	5.75 ±0.28 ^{deAB}	11.40 ±1.13 ^{cdeBC}	16.10 ±1.98 ^{deC}	44.95 ±4.74 ^{gD}
AY+P5	2.75 ±0.14 ^{defgA}	7.15 ±0.18 ^{fB}	10.55 ±1.22 ^{cdeB}	14.55 ±1.98 ^{cdeC}	23.40 ±2.4 ^{bcD}
AY+P6	6.00 ±0.85 ^{iA}	6.50 ±0.14 ^{efA}	12.50 ±0.69 ^{efB}	24.35 ±2.36 ^{fgC}	37.50 ±3.39 ^{efgD}
AY+P7	3.00 ±0.14 ^{fgA}	3.20 ±0.42 ^{abA}	8.35 ±0.18 ^{bcB}	9.40 ±1.41 ^{abcB}	18.00 ±2.26 ^{abC}
AY+P8	2.00 ±0.28 ^{abcA}	2.50 ±0.14 ^{aA}	10.80 ±0.71 ^{cdeB}	13.45 ±1.99 ^{bcdB}	36.80 ±4.24 ^{defgC}
AY+P9	2.85 ±0.14 ^{defgA}	4.90 ±0.28 ^{cdA}	21.65 ±1.92 ^{hiB}	28.80 ±2.55 ^{gC}	39.95 ±2.93 ^{fgD}
AY+P10	3.00 ±0.14 ^{fgA}	4.80 ±0.3 ^{cdA}	14.85 ±1.77 ^{fgB}	29.80 ±3.82 ^{gC}	72.10 ±7.04 ^{iD}
AY+P11	1.70 ±0.28 ^{abA}	2.30 ±0.28 ^{aA}	7.30 ±0.85 ^{abB}	7.35 ±0.95 ^{abB}	7.80 ±0.42 ^{abB}
AY+P12	2.50 ±0.42 ^{cdefA}	2.95 ±0.04 ^{abA}	7.25 ±0.21 ^{abA}	16.10 ±1.33 ^{deB}	26.35 ±4.03 ^{bcdC}
AY+P13	2.20 ±0.28 ^{abcdeA}	9.60 ±0.71 ^{gA}	23.40 ±2.55 ^{hiB}	38.00 ±4.27 ^{hC}	80.90 ±8.17 ^{iD}
AY+P14	2.90 ±0.28 ^{efgA}	3.00 ±0.57 ^{abA}	6.30 ±0.42 ^{abB}	6.45 ±0.52 ^{abB}	17.60 ±2.26 ^{abC}
AY+P15	2.95 ±0.07 ^{fgA}	3.30 ±0.28 ^{abA}	4.75 ±0.24 ^{aA}	11.05 ±1.98 ^{abcdC}	8.60 ±0.42 ^{abB}
AY+P16	2.15 ±0.07 ^{abcdA}	2.45 ±0.24 ^{aA}	6.10 ±0.17 ^{abA}	11.15 ±1.61 ^{abcdB}	23.55 ±3.48 ^{bcC}
AY	2.40 ±0.42 ^{bcddefA}	11.15 ±1.36 ^{hA}	24.60 ±2.12 ^{iB}	40.15 ±5.39 ^{hC}	81.75 ±7.28 ^{iD}
AYr	2.81 ±0.18 ^{defgA}	6.75 ±0.07 ^{efB}	11.60 ±1.27 ^{deC}	14.91 ±1.48 ^{cdeC}	28.44 ±2.8 ^{bcdD}
AY+BHT	1.50 ±0.14 ^{aA}	6.50 ±0.57 ^{efB}	15.80 ±2.26 ^{gC}	16.75 ±2.05 ^{deC}	31.50 ±2.97 ^{cdefD}

Aynı sütunda üs olarak verilen farklı küçük harfler ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Aynı satırda üs olarak verilen farklı büyük harfler süreye bağlı olarak ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).



Şekil 4.4. Yağ örneklerinde 60 °C’de depolama süresi boyunca PS değişimleri.

4.4. Konjuge Dien (K_{232}) ve Konjuge Trien (K_{270})

Yağların oksidasyon derecesini değerlendirmek için kullanılan en yaygın yöntemler, birincil ve ikincil oksidasyon bileşiklerinin kantitatif ölçümlerine dayanır. Birincil oksidasyon bileşikleri genel olarak PS ile değerlendirilir. UV bölgesindeki spektrometrik teknik, yağların oksidatif stabilitesini incelemek için kullanılır. 232 nm’de ölçülen (K_{232}) spesifik sönme katsayısı, yağ oksidasyonunun birincil ürünü olan hidroperoksitler ve yağ oksidasyonunun ara aşamasında oluşan konjuge dienler ile ilişkilidir. Literatürde ayrıca 270 nm’de (K_{270}) bu katsayı değerinin karbonil bileşikler (yağ oksidasyonunun ikincil aşamaları) (Muik ve ark., 2005; Guzmán ve ark., 2011) ve konjuge trienlerle ilişkili olduğu belirtilmektedir. 60 °C’de 28 gün süreyle hızlı oksidasyona tabii tutulan ayçiçek yağı örneklerinde tespit edilen K_{232} değerleri Çizelge 4.4’te verilmiştir. Yağ örneklerinde K_{232} oluşumu ısıtma süresi ile artmıştır. Şekil 4.5’ten de anlaşılacağı üzere, eklenen propolislerin büyük kısmı, K_{232} değerlerinde kontrol numunesi olan AY ve AYr’ye kıyasla daha düşük düzeyde artış göstermiştir. K_{232} değerleri başlangıçta 1.973-3.620 aralığında değişim göstermiştir ($p<0.05$). Bu bulgular Gündüz (2020) tarafından yapılan tez çalışmasında 7 farklı marka ayçiçek yağında elde edilen sonuçlarla (2.74-4.97) örtüşmektedir. En yüksek K_{232} değerleri depolama sonu olan 28. günde 2.413-14.057 aralığında oluşmuştur ($p<0.05$). Bu süre sonunda en yüksek değerler sırasıyla, AYr, AY+P₃, AY+P₁₀, AY+P₁₃ ve AY örneklerinde tespit edilmiştir (Çizelge 4.4). Günal ve Turan (2018) 60 °C’de hızlı oksidasyona tabii tuttıkları farklı antioksidan madde ekledikleri ayçiçek yağlarında K_{232} değerlerini başlangıç ve 21. günde sırasıyla 3.25-403 ve 17.00-98.25 aralıklarında belirlemişlerdir. Bizim bulgularımız bu verilere göre daha düşük çıkmıştır. Sonuçlarımız ve bu bulgular arasındaki tutarsızlık, başlangıçtaki yağ kalitesindeki farklılıklardan kaynaklanabilir. Budryn ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada farklı kahve çekirdeği ekstraktları ilave edilen ayçiçek yağlarının 20 °C’de 12 hafta depolanması sonucunda K_{232} değerleri, kontrol örneğinde 3.0’ten 23.1’e yükselirken, ekstrakt ilaveli örneklerde 6.0’dan 14.3’e yükselmiştir. Yapılan başka bir çalışmada ayçiçek yağının K_{232} başlangıç değeri 0.62 iken, 18 saatlik ısıtmanın ardından 4.80’e yükselmiştir. Kullanılan antioksidanların kontrol örneğine kıyasla K_{232} değeri artışını düşürdüğü rapor edilmiştir (Al-Dalain ve ark., 2011). AY+P₁, AY+P₂, AY+P₇, AY+P₈, AY+P₉, AY+P₁₀ ve AY+P₁₄ örneklerinde K_{232} değerleri 14.

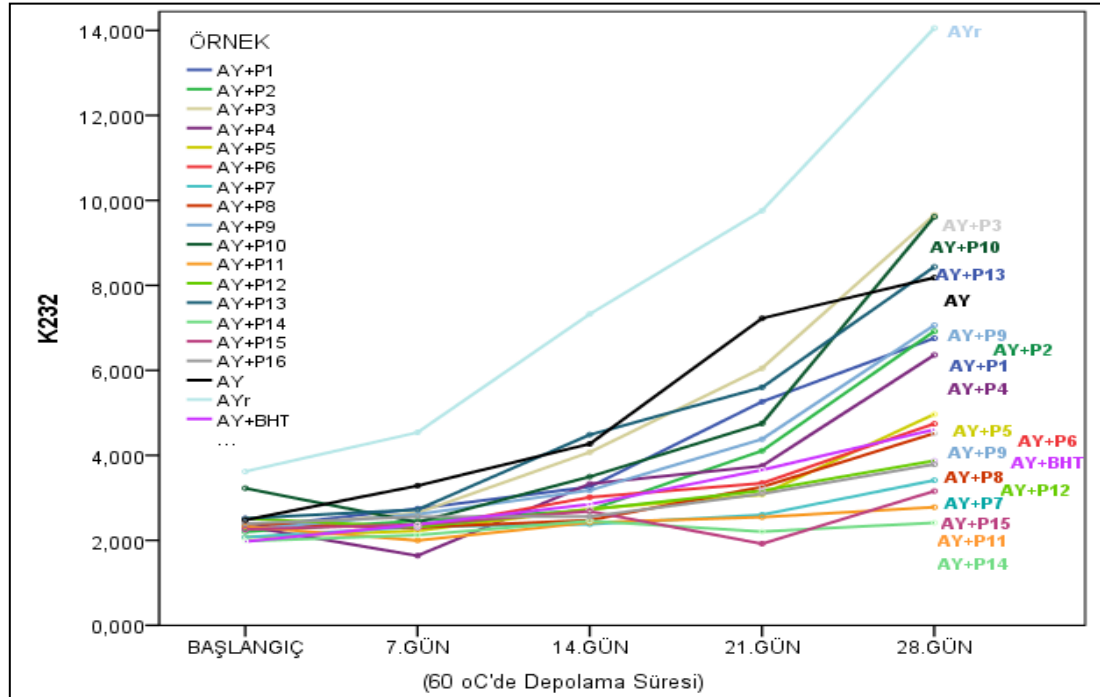
güne kadar istatistiki olarak önemli bir artış göstermezken, sonraki depolama periyotlarında (21. ve 28. günler) önemli artış göstermişlerdir ($p<0.05$). Depolama başlangıç ve sonunda belirlenen K_{232} seviyeleri Şekil 4.6’da görülmüştür.

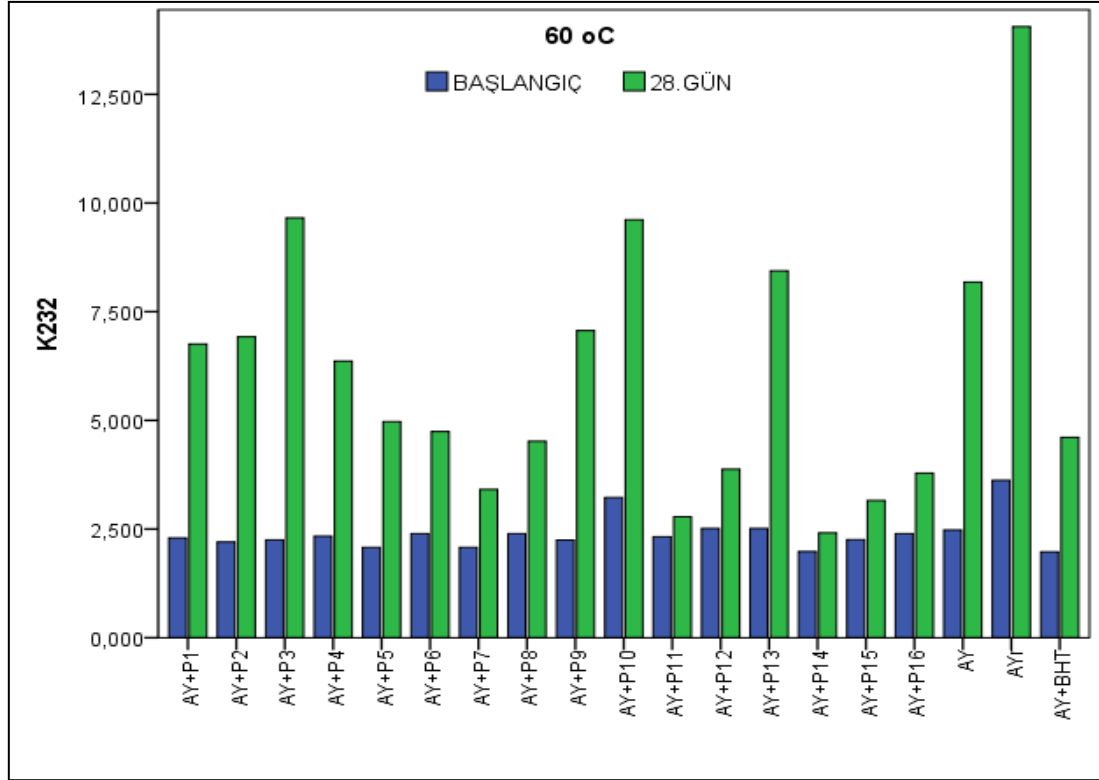
Çizelge 4.4. Örneklerde belirlenen K_{232} değerleri

	BAŞLANGIÇ	7. GÜN	14. GÜN	21. GÜN	28. GÜN
AY+P1	2.295 $\pm$ 0.085 ^{cdefA}	2.745 $\pm$ 0.095 ^{gA}	3.258 $\pm$ 0.105 ^{gA}	5.263 $\pm$ 0.704 ^{hijB}	6.757 $\pm$ 0.729 ^{efC}
AY+P2	2.200 $\pm$ 0.092 ^{bcdA}	2.460 $\pm$ 0.037 ^{defA}	2.713 $\pm$ 0.122 ^{cdA}	4.107 $\pm$ 0.5 ^{efgB}	6.919 $\pm$ 0.846 ^{efgC}
AY+P3	2.253 $\pm$ 0.039 ^{cdeA}	2.648 $\pm$ 0.091 ^{fgAB}	4.073 $\pm$ 0.07 ^{iB}	6.050 $\pm$ 0.806 ^{iC}	9.657 $\pm$ 1.012 ^{hD}
AY+P4	2.335 $\pm$ 0.177 ^{defA}	1.638 $\pm$ 0.022 ^{aA}	3.330 $\pm$ 0.027 ^{ghB}	3.750 $\pm$ 0.389 ^{defgB}	6.363 $\pm$ 0.723 ^{deC}
AY+P5	2.075 $\pm$ 0.072 ^{abcA}	2.223 $\pm$ 0.142 ^{cdAB}	2.738 $\pm$ 0.095 ^{cdBC}	3.075 $\pm$ 0.31 ^{bcdC}	4.969 $\pm$ 0.396 ^{cdD}
AY+P6	2.395 $\pm$ 0.03 ^{defAB}	2.283 $\pm$ 0.054 ^{cdA}	3.015 $\pm$ 0.14 ^{efBC}	3.344 $\pm$ 0.485 ^{bcdC}	4.744 $\pm$ 0.315 ^{bcdD}
AY+P7	2.075 $\pm$ 0.054 ^{abcA}	2.318 $\pm$ 0.134 ^{cdA}	2.380 $\pm$ 0.085 ^{aA}	2.600 $\pm$ 0.171 ^{abcdA}	3.413 $\pm$ 0.47 ^{abcB}
AY+P8	2.395 $\pm$ 0.024 ^{defA}	2.305 $\pm$ 0.136 ^{cdA}	2.473 $\pm$ 0.043 ^{abA}	3.257 $\pm$ 0.233 ^{bcdC}	4.519 $\pm$ 0.571 ^{bcC}
AY+P9	2.248 $\pm$ 0.121 ^{cdeA}	2.613 $\pm$ 0.146 ^{fgA}	3.178 $\pm$ 0.043 ^{fgA}	4.382 $\pm$ 0.359 ^{fgB}	7.063 $\pm$ 0.886 ^{efgC}
AY+P10	3.225 $\pm$ 0.151 ^{gA}	2.428 $\pm$ 0.097 ^{defA}	3.498 $\pm$ 0.1 ^{hA}	4.750 $\pm$ 0.334 ^{ghB}	9.613 $\pm$ 0.92 ^{hC}
AY+P11	2.323 $\pm$ 0.09 ^{defAB}	1.995 $\pm$ 0.006 ^{bA}	2.420 $\pm$ 0.127 ^{aAB}	2.544 $\pm$ 0.214 ^{abcB}	2.782 $\pm$ 0.286 ^{aB}
AY+P12	2.515 $\pm$ 0.122 ^{fA}	2.310 $\pm$ 0.122 ^{cdA}	2.723 $\pm$ 0.127 ^{cdAB}	3.169 $\pm$ 0.301 ^{bcdeB}	3.875 $\pm$ 0.313 ^{abcC}
AY+P13	2.515 $\pm$ 0.075 ^{fA}	2.723 $\pm$ 0.114 ^{gA}	4.485 $\pm$ 0.038 ^{iB}	5.600 $\pm$ 0.348 ^{ijC}	8.438 $\pm$ 0.668 ^{ghD}
AY+P14	1.983 $\pm$ 0.039 ^{abA}	2.123 $\pm$ 0.107 ^{bcA}	2.455 $\pm$ 0.061 ^{aA}	2.207 $\pm$ 0.211 ^{abA}	2.413 $\pm$ 0.333 ^{aA}
AY+P15	2.258 $\pm$ 0.152 ^{cdeAB}	2.373 $\pm$ 0.047 ^{deBC}	2.683 $\pm$ 0.042 ^{bcdC}	1.919 $\pm$ 0.132 ^{aA}	3.157 $\pm$ 0.257 ^{abD}
AY+P16	2.393 $\pm$ 0.07 ^{defA}	2.555 $\pm$ 0.069 ^{efgAB}	2.558 $\pm$ 0.093 ^{abcAB}	3.094 $\pm$ 0.294 ^{bcdC}	3.788 $\pm$ 0.337 ^{abcC}
AY	2.478 $\pm$ 0.062 ^{efA}	3.285 $\pm$ 0.03 ^{hAB}	4.270 $\pm$ 0.071 ^{iB}	7.225 $\pm$ 0.764 ^{kC}	8.182 $\pm$ 0.651 ^{ghC}
AYr	3.620 $\pm$ 0.127 ^{hA}	4.540 $\pm$ 0.098 ^{iA}	7.325 $\pm$ 0.185 ^{kB}	9.757 $\pm$ 1.217 ^{lC}	14.057 $\pm$ 1.521 ^{iD}
AY+BHT	1.973 $\pm$ 0.069 ^{aA}	2.373 $\pm$ 0.158 ^{deAB}	2.850 $\pm$ 0.091 ^{deB}	3.657 $\pm$ 0.301 ^{cdefgC}	4.607 $\pm$ 0.398 ^{bcdD}

Aynı sütunda üs olarak verilen farklı küçük harfler ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Aynı satırda üs olarak verilen farklı büyük harfler süreye bağlı olarak ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).





Şekil 4.6. 60 °C’de depolanan örneklerde K_{232} değişimi.

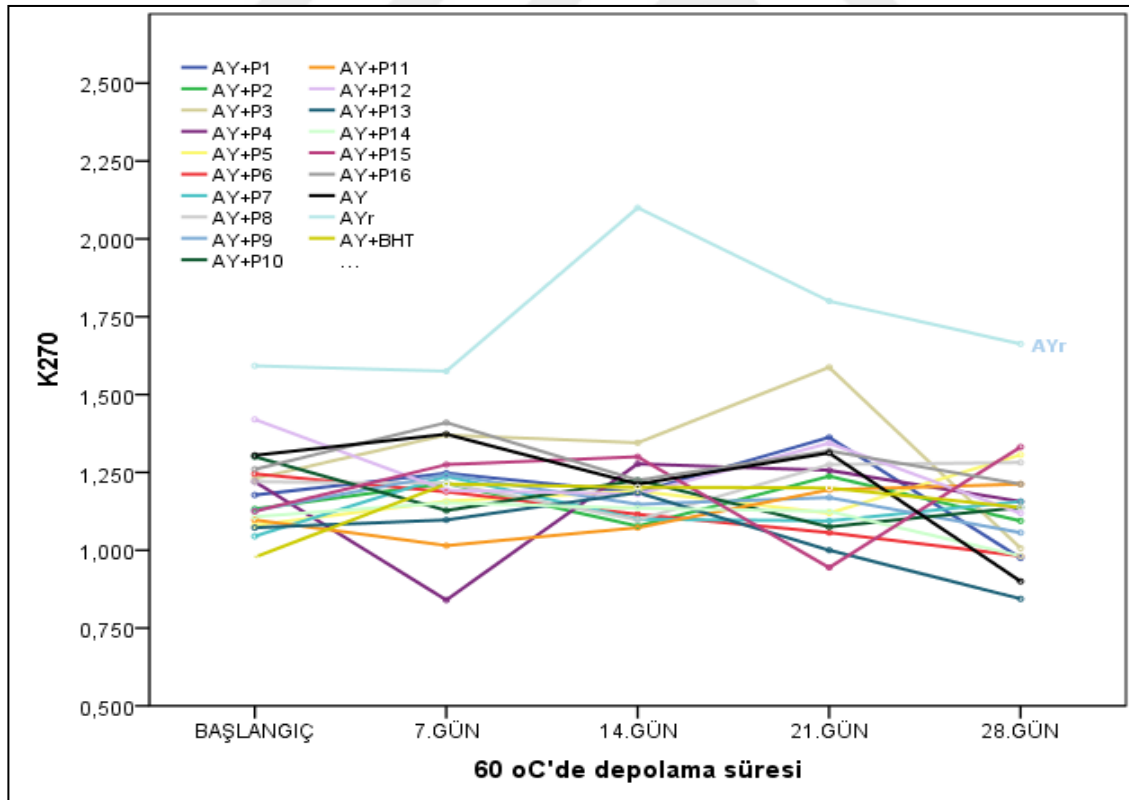
Örneklerde belirlenen K_{270} değerleri Çizelge 4.5’te verilmiştir. Bu değerler başlangıçta 0.978-1.593 aralığında ve 28. günde ise 0.844-1.663 aralığında değişim göstermiştir. K_{270} değerleri depolama süresine bağlı olarak inişli-çıkışlı bir seyir göstermiştir. AYr örneği (rafine ayçiçeği yağı) dışındaki örneklerde K_{270} değerlerinin 0.844-1.420 bandında değişim gösterdiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.7). Örneklerin büyük kısmında 28. günde, başlangıca göre daha düşük düzeyde K_{270} değerleri saptanmıştır. Ayçiçek yağlarında farklı antioksidanların kullanıldığı bir çalışmada K_{270} değerleri başlangıç ve 21. günde sırasıyla, 2.86-3.36 ve 2.49-7.48 aralıklarında tespit edilmiştir (Günel ve Turan, 2018). Bizim sonuçlarımız bu bulgulara göre daha düşük bulunmuştur. Upadhyay ve Mishra (2015) farklı antioksidan madde ilave ettikleri ayçiçeği yağı örneklerinde K_{270} değerlerini 0.72-1.21 aralığında belirlemişlerdir. Bu bulgular bizim sonuçlarımızla büyük ölçüde paralellik göstermiştir.

Çizelge 4.5. Örneklerde belirlenen K₂₇₀ değerleri

	BAŞLANGIÇ	7.GÜN	14.GÜN	21.GÜN	28.GÜN
AY+P1	1.178 ±0.006 ^{bcd} fgB	1.248 ±0.028 ^{de} BC	1.185 ±0.023 ^{abc} deB	1.363 ±0.03 ^h C	0.975 ±0.091 ^{bc} A
AY+P2	1.133 ±0.013 ^{bc} defAB	1.215 ±0.03 ^{cde} BC	1.078 ±0.021 ^{ab} A	1.238 ±0.066 ^{def} ghC	1.094 ±0.042 ^{cde} fA
AY+P3	1.230 ±0.044 ^{def} gB	1.370 ±0.071 ^{fg} B	1.345 ±0.062 ^f B	1.588 ±0.081 ^h C	1.007 ±0.07 ^{bcd} A
AY+P4	1.220 ±0.115 ^{cde} fgB	0.840 ±0.173 ^a A	1.278 ±0.016 ^{def} B	1.257 ±0.021 ^{ef} ghB	1.157 ±0.083 ^{ef} gB
AY+P5	1.080 ±0.059 ^{abc} dA	1.158 ±0.025 ^{cde} AB	1.190 ±0.034 ^{abc} deAB	1.119 ±0.099 ^{bcd} eA	1.307 ±0.081 ^h B
AY+P6	1.245 ±0.055 ^{ef} gB	1.188 ±0.012 ^{cde} B	1.115 ±0.144 ^{abc} AB	1.057 ±0.066 ^{abc} AB	0.982 ±0.015 ^{bc} A
AY+P7	1.045 ±0.062 ^{ab} A	1.238 ±0.067 ^{de} B	1.100 ±0.027 ^{abc} AB	1.094 ±0.059 ^{abcd} AB	1.157 ±0.08 ^{ef} gAB
AY+P8	1.220 ±0.02 ^{cde} fgB	1.215 ±0.042 ^{cde} B	1.098 ±0.015 ^{abc} A	1.275 ±0.052 ^{ef} ghB	1.282 ±0.008 ^{gh} B
AY+P9	1.128 ±0.04 ^{abc} defAB	1.243 ±0.076 ^{de} B	1.148 ±0.019 ^{abcd} AB	1.169 ±0.038 ^{cde} fAB	1.057 ±0.026 ^{cde} A
AY+P10	1.300 ±0.146 ^{gh} A	1.128 ±0.025 ^{bcd} A	1.225 ±0.126 ^{cde} fA	1.075 ±0.038 ^{abc} A	1.138 ±0.042 ^{def} A
AY+P11	1.098 ±0.023 ^{abc} deB	1.015 ±0.033 ^b A	1.073 ±0.021 ^a AB	1.194 ±0.027 ^{cde} fgC	1.213 ±0.043 ^f ghC
AY+P12	1.420 ±0.068 ^h B	1.193 ±0.019 ^{cde} A	1.180 ±0.023 ^{abc} deA	1.344 ±0.076 ^{gh} B	1.119 ±0.024 ^{def} A
AY+P13	1.073 ±0.035 ^{abc} BC	1.098 ±0.026 ^{bc} BC	1.185 ±0.03 ^{abc} deC	1.000 ±0.139 ^{ab} AB	0.844 ±0.025 ^a A
AY+P14	1.108 ±0.115 ^{abc} defA	1.153 ±0.033 ^{cde} A	1.135 ±0.016 ^{abc} A	1.125 ±0.083 ^{bcd} eA	0.982 ±0.026 ^{bc} A
AY+P15	1.125 ±0.059 ^{abc} defB	1.275 ±0.052 ^{ef} C	1.300 ±0.025 ^{ef} C	0.944 ±0.069 ^a A	1.332 ±0.013 ^h C
AY+P16	1.260 ±0.037 ^{fg} AB	1.410 ±0.018 ^g C	1.225 ±0.011 ^{cde} fA	1.319 ±0.025 ^{gh} B	1.213 ±0.03 ^f ghA
AY	1.305 ±0.061 ^{gh} BC	1.373 ±0.013 ^{fg} C	1.213 ±0.03 ^{bcd} eB	1.313 ±0.033 ^f ghC	0.900 ±0.033 ^{ab} A
AYr	1.593 ±0.013 ^h A	1.575 ±0.03 ^h A	2.100 ±0.098 ^g C	1.800 ±0.045 ^h B	1.663 ±0.132 ^h AB
AY+BHT	0.978 ±0.016 ^a A	1.213 ±0.023 ^{cde} B	1.203 ±0.047 ^{abc} deB	1.200 ±0.069 ^{cde} fgB	1.138 ±0.012 ^{def} B

Aynı sütunda üs olarak verilen farklı küçük harfler ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Aynı satırda üs olarak verilen farklı büyük harfler süreye bağlı olarak ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Şekil 4.7. Örneklerdeki K₂₇₀ değişimi.

4.5. p-Anisidin Değerleri

p-Anisidin (p-Ans.) değeri, α ve β -alkenaller gibi ikincil oksidasyon ürünlerinin ve p-anisidin reaktifi ile reaksiyona girebilen tüm bu bileşiklerin içeriğini temsil eder. Depolama süresince ayçiçek yağı örneklerinde yapılan p-Ans. Analizleri sonucunda elde edilen iki tekrarlı değerler Çizelge 4.6’da verilmiştir. Depolamanın başlangıcında 3.27-5.53 aralığında bulunan p-Ans. değerleri oksidasyonun 28. gününde artarak 4.34-48.32 aralığında değerler göstermiştir. Oksidasyonun 14. gününe kadar P₁, P₂, P₆, P₇, P₁₂ ve P₁₆ ilaveli örneklerde p-Ans. değerleri istatistiki olarak önemli bir artış göstermemiştir. Bu durum söz konusu propolis ekstraktlarının oksidasyonun ileri safhalarında (sekonder oksidasyon) etkili antioksidatif özellik gösterdiğinin kanıtıdır. Başlangıç değerleri ile kıyaslandığında p-Ans. değerleri, 28. günde antioksidanlardan arındırılmış AY örneği yaklaşık ondört kat, AY+P₃ ve AY+P₁₃ oniki kat, AY+P₁₀ dokuz kat, AY+P₁ yedi kat, AY+P₂, AY+P₄ ve AYr altı kat, AY+P₆, AY+P₉ ve AY+BHT beş kat artış göstermiştir. Şekil 4.8 incelendiğinde sırasıyla P₁₁, P₁₅, P₇, P₁₄, P₁₆, P₅, P₁₂, P₈ ve P₆ propolis ekstraktlarının BHT’den daha etkili antioksidatif etki gösterdiği anlaşılmaktadır. P₁₃, P₃ ve P₁₀ kod’lu propolis ekstraktlarının oksidasyonun ikincil ürünleri oluşumunu engellemede önemli etkilerinin olmadığı anlaşılmaktadır. P₁₁, P₁₅, P₇ ve P₁₄ kod’lu propolislerin p-Ans. oluşumunu önemli düzeyde engellediği veya yavaşlattığı söylenebilir (Şekil 4.8). Bu sonuçlar, propolislerin elde edildiği fitocoğrafik bölgelere göre, ayçiçek yağlarında ikincil oksidasyon ürünleri oluşumunun önlenmesinde potansiyel bir antioksidan kaynağı olarak önerilebileceğini göstermektedir. Şekil 4.8’de görüleceği üzere p-Ans. değerleri PS değerleriyle benzer bir eğilim göstermiştir. Mohdaly ve ark. (2010) farklı ekstraktlar (patates kabukları ve şeker pancarı posası) ve sentetik antioksidanları (TBHQ, BHT, BHA) ekledikleri ayçiçeği yağı örneklerini 70 °C’de 72 saat hızlandırılmış oksidasyona tabii tutmuşlardır. Başlangıç p-Ans. değeri 0.98 olan örneklerde, 72 saat sonrası kontrol, patates kabuğu ekstraktı ilaveli AY, şeker pancarı posası ekstraktı ilaveli AY, BHA, BHT ve TBHQ ilaveli AY örneklerinde p-Ans. değerlerini sırasıyla 14.2, 9.10, 9.40, 9.42, 9.36 ve 8.84 olarak belirlemişlerdir. Üç güne tekabül eden inkübasyon süresi sonunda elde edilen bu sonuçlar bizim bulgularımıza göre daha yüksek çıkmıştır. Yapılan diğer bir çalışmada, α - ve δ -tokoferol, sitrik asit, askorbik asit ve askorbil palmitat eklenmiş ayçiçek yağı örnekleri, 30 °C’de 35 gün, 68

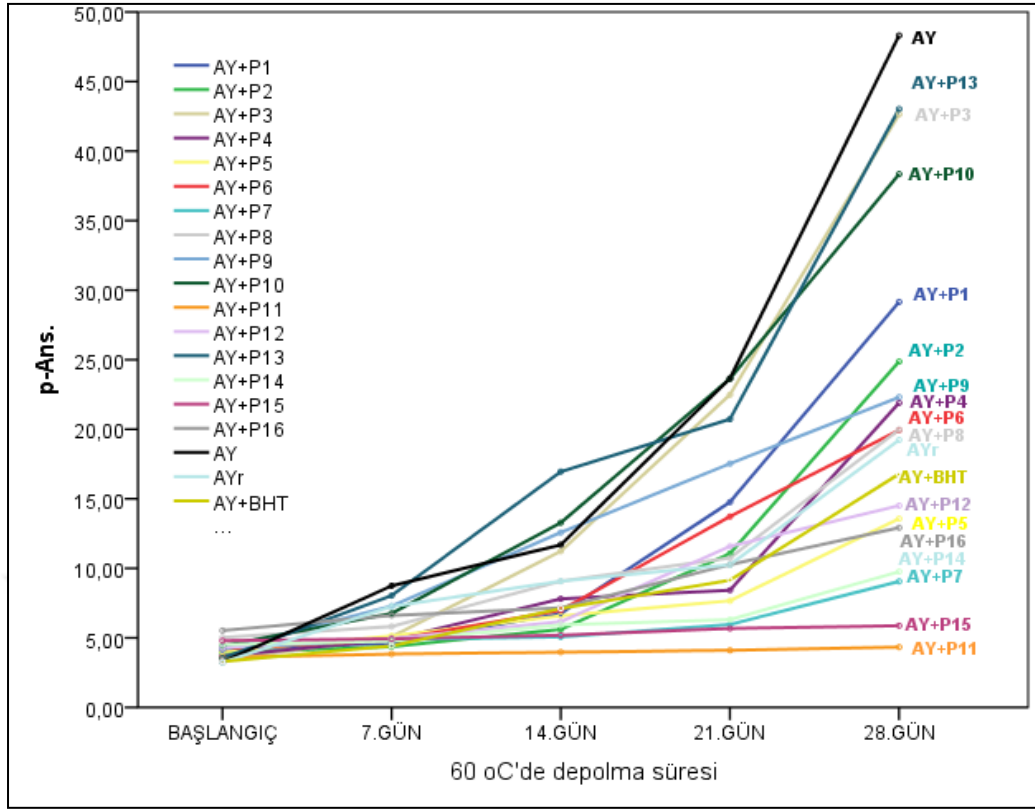
°C’de 23 gün ve 130 °C’de 1 gün saklama sonunda p-Ans. değerleri sırasıyla 2.72-2.89, 10.4-11.7 ve 30.0-60.0 aralıklarında değerler göstermiştir (Carelli ve ark., 2005). Bizim bulgularımız bu değerlerle kısmen örtüşmektedir. Mei ve ark. (2014) 60 °C’de 24 saat hızlandırılmış oksidasyona tabii tutulan farklı antioksidan madde ekli ayçiçek yağlarında p-Ans. değerlerini en fazla 5.04-6.98 aralığında tespit etmişlerdir. Daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Zhang ve ark., 2010; Mitra ve ark., 2012; Costa ve ark., 2013; Yim ve ark., 2013; Chen ve ark., 2014).

Çizelge 4.6. Örneklerde belirlenen p-Ans. değerleri

ÖRNEK	BAŞLANGIÇ	7. GÜN	14. GÜN	21. GÜN	28. GÜN
AY+P1	4.15 ±0.1 ^{cdeA}	4.62 ±0.11 ^{abA}	6.75 ±0.24 ^{bcdA}	14.76 ±2.08 ^{fgB}	29.15 ±4.89 ^{gC}
AY+P2	3.93 ±0.07 ^{bcdA}	4.37 ±0.16 ^{aA}	5.61 ±0.25 ^{abcA}	11.06 ±1.6 ^{defB}	24.87 ±3.18 ^{fgC}
AY+P3	3.40 ±0.04 ^{aA}	5.09 ±0.1 ^{abAB}	11.23 ±1.65 ^{efB}	22.49 ±3.14 ^{ıC}	42.65 ±4.92 ^{hiD}
AY+P4	3.69 ±0.07 ^{abcA}	4.86 ±0.1 ^{abA}	7.81 ±0.25 ^{cdB}	8.43 ±0.83 ^{bcdB}	21.90 ±1.75 ^{efC}
AY+P5	4.01 ±0.07 ^{bcdA}	5.14 ±0.08 ^{abAB}	6.58 ±0.25 ^{bcdBC}	7.67 ±0.57 ^{abcdC}	13.57 ±1.44 ^{bcdD}
AY+P6	4.20 ±0.07 ^{cdeA}	4.85 ±0.2 ^{abA}	6.98 ±0.92 ^{bcdA}	13.73 ±1.54 ^{efgB}	19.94 ±1.58 ^{defC}
AY+P7	4.29 ±0.08 ^{defA}	4.87 ±0.08 ^{abA}	5.07 ±0.51 ^{abA}	5.96 ±0.64 ^{abA}	9.06 ±1.36 ^{abB}
AY+P8	5.03 ±0.81 ^{gA}	5.82 ±1 ^{bcA}	9.08 ±1.27 ^{deB}	10.75 ±1.4 ^{defB}	19.97 ±1.5 ^{defC}
AY+P9	4.16 ±0.27 ^{cdeA}	7.29 ±1.02 ^{deA}	12.58 ±1.68 ^{fB}	17.53 ±1.37 ^{ghC}	22.31 ±3.11 ^{efD}
AY+P10	4.43 ±0.06 ^{defA}	6.76 ±0.52 ^{cdA}	13.28 ±1.91 ^{fB}	23.64 ±3.27 ^{ıC}	38.35 ±3.9 ^{hiD}
AY+P11	3.59 ±0.04 ^{abA}	3.84 ±0.11 ^{aAB}	3.97 ±0.08 ^{aABC}	4.11 ±0.28 ^{aBC}	4.34 ±0.24 ^{aC}
AY+P12	4.31 ±0.25 ^{defA}	4.95 ±0.23 ^{abA}	6.16 ±0.81 ^{abcA}	11.58 ±1.6 ^{defB}	14.51 ±1.99 ^{bcdB}
AY+P13	3.55 ±0.08 ^{abA}	8.04 ±1.12 ^{efA}	16.95 ±1.51 ^{gB}	20.73 ±2.59 ^{hiB}	43.03 ±4.27 ^{hiC}
AY+P14	4.52 ±0.07 ^{efA}	4.76 ±0.11 ^{abAB}	5.94 ±0.24 ^{abcBC}	6.31 ±0.13 ^{abcC}	9.76 ±1.12 ^{abD}
AY+P15	4.79 ±0.07 ^{fgA}	4.93 ±0.25 ^{abA}	5.19 ±0.62 ^{abAB}	5.68 ±0.2 ^{abAB}	5.87 ±0.31 ^{aB}
AY+P16	5.53 ±0.31 ^{hA}	6.61 ±0.52 ^{cdA}	7.16 ±0.64 ^{bcdA}	10.27 ±1.47 ^{cdeB}	12.92 ±1.57 ^{bcB}
AY	3.27 ±0.08 ^{aA}	8.74 ±0.95 ^{fAB}	11.69 ±1.57 ^{fB}	23.65 ±2.91 ^{ıC}	48.32 ±5.77 ^{ıD}
AYr	3.23 ±0.07 ^{aA}	7.26 ±0.85 ^{deB}	9.08 ±1.27 ^{deB}	10.26 ±1.32 ^{cdeB}	19.23 ±2.55 ^{cdefC}
AY+BHT	3.30 ±0.04 ^{aA}	4.42 ±0.06 ^{aA}	7.11 ±1 ^{bcdB}	9.15 ±1.1 ^{bcdB}	16.78 ±1.8 ^{cdeC}

Aynı sütunda üs olarak verilen farklı küçük harfler ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Aynı satırda üs olarak verilen farklı büyük harfler süreye bağlı olarak ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).



Şekil 4.8. Yağ örneklerinde p-Ans. değişimleri.

4.6. Toplam Oksidasyon Değerleri (Totoks)

Totoks, yağların bozulmasında oksidasyon seviyesinin bir ölçümüdür. Yemeklik yağlarda totoks değeri PS ve p-ans. değerlerinden ($2PS + p\text{-Ans}$) hesaplanır. Totoks değeri oksidasyon sonucu oluşan peroksitler ve sonraki aşamasında açığa çıkan aldehit ve ketonlar hakkında fikir verir (Sun ve ark., 2011). Yağ örneklerinde belirlenen totoks değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Totoks değerleri başlangıçta 6.30-16.20, 28. günde ise 19.94-211.82 aralıklarında değişim göstermiştir ($p < 0.05$). Beklendiği gibi Totoks değeri en fazla artışı antioksidanlardan arındırılmış AY örneğinde göstermiştir (Şekil 4.9). AY örneğinde totoks değeri başlangıç değerine göre yaklaşık 26 kat artış göstererek 211.82 değerine ulaşmıştır. Bunu AY+P₃ ve AY+P₁₃ örnekleri takip etmiştir. Buradan P₃ ve P₁₃ kodlu propolislerin söz konusu şartlarda prooksidatif etki gösterdiği düşünülebilir. Örneklerin genelinde depolamanın 21. gününden sonra Totoks değerlerinde daha keskin artışlar gözlemlenmektedir (Şekil 4.9). Totoks değerleri dikkate alındığında, P₁₁, P₁₅, P₁₄, P₇, P₁₆, P₅ ve P₁₂ propolislerinin BHT’den daha iyi antioksidatif etki gösterdiği anlaşılmaktadır. Özellikle P₁₅ ve P₁₁ propolislerinin BHT den 4-6 kat daha etkili olduğu

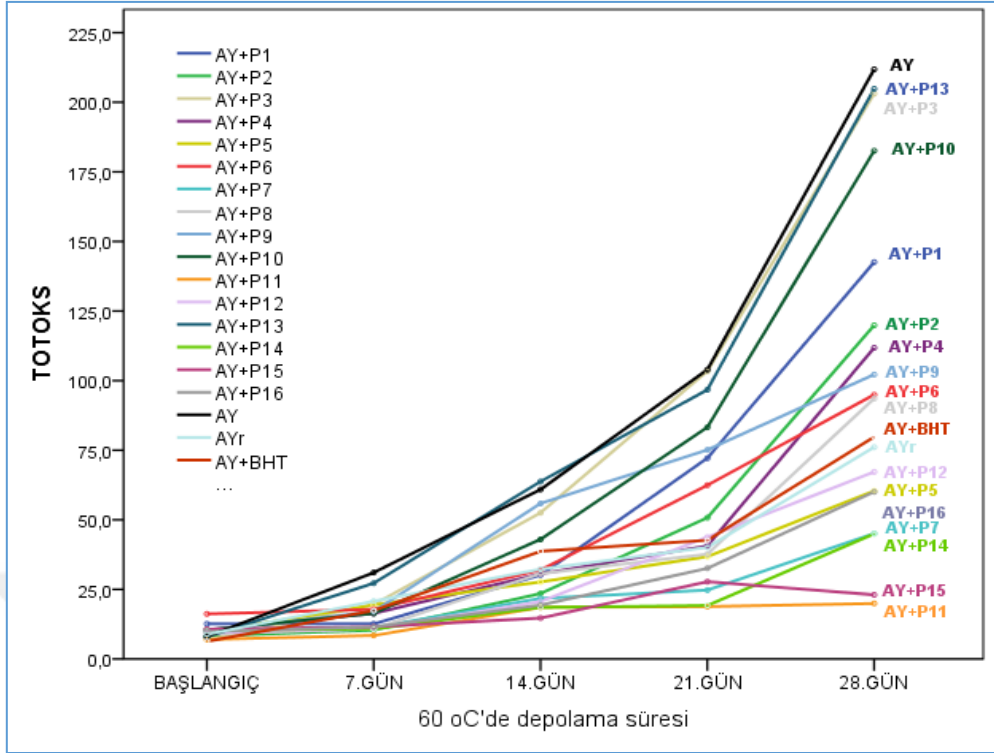
söylenbilir. Okhli ve ark. (2020) Sitron meyvesi (ağaç kavunu) kabuklarının sulu, etanolik ve metanolik ekstraktlarını 800 ppm, 200 ppm BHT ve 800 ppm’de sitron kabuğu uçucu yağı ekledikleri ayçiçek yağı örneklerini 65 °C’de 24 saat süreyle depolayarak oksidasyon stabilitesini araştırmışlardır. Totoks değerleri başlangıçta 8.40-18.20 aralığında, 5 gün sonunda ise 50.21-86.41 aralığında belirlemişlerdir. Bizim 7. günde belirlediğimiz değerler bu bulgulardan daha düşük çıkmıştır. Zaborowska ve ark. (2012) %1 kekik etanol ekstraktı ekledikleri ayçiçeği yağını 38 °C’de 29 gün depolamışlar ve başlangıçta 1.48 olan totoks değeri saf ayçiçeği yağında 63.80 düzeyine, antioksidanlı örnekte ise 25.82 düzeyine yükselmiştir. Bizim sonuçlarımız bu bulgularla büyük ölçüde paralellik göstermektedir. Mei ve ark. (2014) farklı antioksidan madde ekledikleri ayçiçek yağı örneklerini 60 °C’de 24 gün süreyle hızlandırılmış oksidasyona tabii tutukları çalışmada totoks değerlerini 62.08-304.35 aralığında tespit etmişlerdir. Elde ettiğimiz sonuçlar Chinprahast ve ark. (2016) ve Rege ve ark. (2014) bulgularıyla da paralellik göstermektedir.

Çizelge 4.7. 60 °C’de depolama sürecinde örneklerde belirlenen Totoks değerleri

Örnek	BAŞLANGIÇ	7. GÜN	14. GÜN	21. GÜN	28. GÜN
AY+P1	12.65 ±0.35 ^{gA}	12.62 ±0.74 ^{ba}	30.15 ±2.5 ^{deB}	72.16 ±8.02 ^{fgC}	142.55 ±10.66 ^{hD}
AY+P2	8.23 ±0.83 ^{bcdA}	10.37 ±1 ^{abA}	23.51 ±0.45 ^{bcdA}	50.76 ±7.74 ^{deB}	119.87 ±11.38 ^{hiC}
AY+P3	6.90 ±0.18 ^{abA}	19.59 ±0.66 ^{deA}	52.53 ±5.5 ^{hB}	103.39 ±12.76 ^{iC}	203.05 ±11.2 ^{jkD}
AY+P4	10.39 ±0.49 ^{efA}	16.36 ±0.66 ^{cAB}	30.61 ±2.52 ^{deBC}	40.63 ±4.79 ^{bcdC}	111.80 ±11.23 ^{ghD}
AY+P5	9.51 ±0.21 ^{cdefA}	19.44 ±0.45 ^{deB}	27.68 ±2.69 ^{cdeB}	36.77 ±3.39 ^{bcdC}	60.37 ±6.25 ^{cdD}
AY+P6	16.20 ±1.63 ^{hA}	17.85 ±0.48 ^{cdA}	31.98 ±0.47 ^{efB}	62.43 ±6.26 ^{efC}	94.94 ±8.37 ^{efgD}
AY+P7	10.29 ±0.2 ^{efA}	11.27 ±0.93 ^{ba}	21.77 ±0.88 ^{abcB}	24.76 ±2.19 ^{abB}	45.06 ±3.17 ^{bcC}
AY+P8	9.03 ±1.37 ^{cdefA}	10.82 ±0.72 ^{abA}	30.68 ±2.69 ^{deB}	37.65 ±5.39 ^{bcdB}	93.57 ±9.98 ^{efgC}
AY+P9	9.86 ±0.55 ^{defA}	17.09 ±0.45 ^{cdA}	55.88 ±5.53 ^{hiB}	75.13 ±6.46 ^{fgC}	102.21 ±8.97 ^{fghD}
AY+P10	10.43 ±0.34 ^{efA}	16.36 ±1.12 ^{cA}	42.98 ±5.44 ^{gB}	83.24 ±4.37 ^{ghC}	182.55 ±17.99 ^{jiD}
AY+P11	6.99 ±0.61 ^{abA}	8.44 ±0.68 ^{aA}	18.57 ±1.78 ^{abB}	18.81 ±2.18 ^{aB}	19.94 ±1.09 ^{aB}
AY+P12	9.31 ±1.1 ^{cdefA}	10.85 ±0.31 ^{abA}	20.66 ±0.38 ^{abcA}	43.78 ±4.26 ^{cdB}	67.21 ±10.06 ^{cdC}
AY+P13	7.95 ±0.65 ^{bcA}	27.24 ±0.3 ^{fA}	63.75 ±6.6 ^{ijB}	96.73 ±11.13 ^{hiC}	204.83 ±20.62 ^{jkD}
AY+P14	10.32 ±0.49 ^{efA}	10.76 ±1.24 ^{abA}	18.54 ±0.61 ^{abB}	19.21 ±1.17 ^{aB}	44.96 ±5.64 ^{bcC}
AY+P15	10.69 ±0.21 ^{fA}	11.53 ±0.31 ^{ba}	14.69 ±1.1 ^{aA}	27.78 ±4.16 ^{abcB}	23.07 ±1.16 ^{abB}
AY+P16	9.83 ±0.45 ^{defA}	11.51 ±0.04 ^{ba}	19.36 ±0.3 ^{abA}	32.57 ±1.75 ^{abcB}	60.02 ±8.53 ^{cdC}
AY	8.07 ±0.93 ^{bcA}	31.04 ±3.66 ^{gA}	60.89 ±5.81 ^{ijB}	103.95 ±13.69 ^{iC}	211.82 ±20.34 ^{kD}
AYr	8.85 ±0.3 ^{cdeA}	20.76 ±0.99 ^{eB}	32.28 ±3.82 ^{efC}	40.08 ±4.29 ^{bcdC}	76.11 ±8.15 ^{deD}
AY+BHT	6.30 ±0.33 ^{aA}	17.42 ±1.19 ^{cdA}	38.71 ±3.52 ^{fgB}	42.65 ±5.2 ^{cdB}	79.78 ±7.74 ^{defC}

Aynı sütunda üs olarak verilen farklı küçük harfler ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Aynı satırda üs olarak verilen farklı büyük harfler süreye bağlı olarak ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).



Şekil 4.9. Yağ örneklerinde Totoks değeri değişimleri.

4.7. Serbest Yağ Asitliği

Serbest yağ asitleri (SYA), bitkisel yağlarda doğal olarak düşük miktarlarda bulunan bileşikler arasında yer alır. Trigliseritlerin hidrolitik bozunmasının bir ürünü olan miktarları, yağlar için önemli bir kalite indeksi olarak kabul edilir. 60 °C’de depolamanın farklı periyotlarında alınan örneklerde belirlenen SYA değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. SYA ayçiçeği yağı örneklerinde oleik asit cinsinden %0.056-0.245 aralıklarında düzensiz bir değişim sergilemiştir. SYA, P₅, P₁₀ ve P₁₆ dışındaki örneklerde depolama süresine bağlı olarak inişli-çıkışlı değişimler göstermiştir ($p < 0.05$). Depolamanın her dört periyodunda da örneklerin SYA ortalama değerleri arasında fark önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Başlangıçta örneklerin SYA değerleri %0.080-0.209 aralığında tespit edilmiştir. Gündüz (2020) Türkiye pazarında satışa sunulan 7 farklı marka ayçiçek yağında SYA değerlerini %0.13-0.22 (oleik asit cinsinden) aralığında belirlemiştir. Bu veriler ile bizim bulgularımız örtüşmektedir. TS 886 Yemelik Ayçiçeği Yağı Standardına (Anonim, 2011) göre, yemelik ayçiçeği yağlarında serbest yağ asitleri (oleik asit cinsinden, %), en çok 0.3 olmalıdır. 60 °C’de 28 gün depolama süresince hiçbir örnekte bu limit değeri aşılmamıştır. SYA genel olarak 14. güne kadar artış, 14-21. günler

arası düşüş ve 21. günden sonra tekrar artış eğilimi göstermiştir. En yüksek SYA, AY+P₁ örneğinde 14. günde (%0.245) ve AYr örneğinde 28. günde (%0.236) tespit edilmiştir. Chen ve ark. (2014) 60 °C’de 21 gün süreyle depoladıkları farklı antioksidan madde içeren ayçiçek yağlarında SYA değerlerini 0.20-0.46 mg/kg (oleik asit cinsinden %0.10-0.23) aralığında belirlemişlerdir. Mei ve ark. (2014) tarafından yapılan benzer bir çalışmada farklı antioksidan maddeler eklenmiş, 60 °C’de 24 gün süreyle hızlandırılmış oksidasyona tabii tutulan ayçiçek yağı örneklerinde, SYA değerleri 0.27-0.57 mg/kg (oleik asit cinsinden %0.135-0.285) aralığında değişim göstermiştir. Zhang ve ark. (2010) da 60 °C’de 24 gün depolamada ayçiçek yağında benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Diğer bir çalışmada, tam rafine edilmiş ayçiçek, soya, mısır, fındık, fıstık ve kanola yağlarında SYA %oleik asit cinsinden sırasıyla, 0.05, 0.06, 0.08, 0.08, 0.10 ve 0.07 olarak belirlenmiştir (Ayyildiz ve ark., 2015). Bizim bulgularımız bu verilerle paralellik göstermektedir. Genel olarak sırasıyla BHT, P₂, P₃, P₆, P₈ ve P₁₃’ün SYA üzerine etkili olduğu söylenebilir. Diğer propolis ekstraktlarından bazılarının SYA’ni yükselttiğini de belirtmek gerekir.

Çizelge 4.8. Depolama süresince örneklerde serbest yağ asitliği değişimi (%oleik asit)

Örnek	Başlangıç	7. GÜN	14. GÜN	21. GÜN	28. GÜN
AY+P ₁	0.115 ±0.012 ^{bcA}	0.175 ±0.018 ^{defB}	0.245 ±0.029 ^{ec}	0.156 ±0.009 ^{efAB}	0.146 ±0.017 ^{cdeAB}
AY+P ₂	0.127 ±0.011 ^{cdeA}	0.193 ±0.015 ^{fB}	0.189 ±0.010 ^{cdB}	0.135 ±0.011 ^{cdeA}	0.112 ±0.011 ^{bcA}
AY+P ₃	0.209 ±0.023 ^{iB}	0.122 ±0.015 ^{bcA}	0.142 ±0.020 ^{bA}	0.110 ±0.014 ^{bcdA}	0.113 ±0.015 ^{bcA}
AY+P ₄	0.165 ±0.014 ^{fghB}	0.188 ±0.012 ^{efB}	0.187 ±0.013 ^{cdB}	0.127 ±0.010 ^{bcdA}	0.158 ±0.007 ^{eB}
AY+P ₅	0.151 ±0.015 ^{defghA}	0.165 ±0.013 ^{defA}	0.170 ±0.015 ^{bcdA}	0.135 ±0.013 ^{deA}	0.157 ±0.010 ^{eA}
AY+P ₆	0.126 ±0.013 ^{cdeA}	0.143 ±0.012 ^{cdAB}	0.169 ±0.008 ^{bcdB}	0.124 ±0.012 ^{bcdA}	0.120 ±0.014 ^{bcdA}
AY+P ₇	0.137 ±0.007 ^{cdefgAB}	0.164 ±0.030 ^{defAB}	0.173 ±0.012 ^{bcdB}	0.123 ±0.020 ^{bcdA}	0.143 ±0.014 ^{cdeAB}
AY+P ₈	0.156 ±0.019 ^{efghAB}	0.176 ±0.013 ^{defB}	0.184 ±0.018 ^{cdB}	0.146 ±0.012 ^{efAB}	0.133 ±0.013 ^{cdeA}
AY+P ₉	0.130 ±0.015 ^{cdefA}	0.173 ±0.013 ^{defB}	0.183 ±0.020 ^{cdB}	0.123 ±0.015 ^{bcdA}	0.157 ±0.010 ^{eAB}
AY+P ₁₀	0.120 ±0.013 ^{bcdA}	0.145 ±0.011 ^{cdA}	0.158 ±0.010 ^{bcA}	0.123 ±0.019 ^{bcdA}	0.135 ±0.014 ^{cdeA}
AY+P ₁₁	0.133 ±0.015 ^{cdefAB}	0.140 ±0.015 ^{cdAB}	0.162 ±0.018 ^{bcdBC}	0.101 ±0.016 ^{bA}	0.203 ±0.026 ^{fC}
AY+P ₁₂	0.136 ±0.012 ^{cdefgABC}	0.156 ±0.010 ^{cdefBC}	0.166 ±0.010 ^{bcdC}	0.111 ±0.014 ^{bcdA}	0.130 ±0.007 ^{cdeAB}
AY+P ₁₃	0.114 ±0.015 ^{bcAB}	0.154 ±0.016 ^{cdeBC}	0.173 ±0.017 ^{bcdC}	0.101 ±0.014 ^{bcA}	0.112 ±0.014 ^{bcA}
AY+P ₁₄	0.169 ±0.015 ^{ghAB}	0.185 ±0.013 ^{efB}	0.198 ±0.014 ^{dB}	0.134 ±0.011 ^{bcdA}	0.142 ±0.016 ^{cdeA}
AY+P ₁₅	0.143 ±0.013 ^{cdefgAB}	0.164 ±0.015 ^{defB}	0.178 ±0.011 ^{bcdB}	0.124 ±0.018 ^{bcdA}	0.148 ±0.012 ^{cdeAB}
AY+P ₁₆	0.184 ±0.016 ^{hiA}	0.191 ±0.028 ^{efA}	0.194 ±0.025 ^{cdA}	0.169 ±0.008 ^{fA}	0.152 ±0.017 ^{deA}
AY	0.091 ±0.012 ^{abAB}	0.097 ±0.005 ^{abB}	0.108 ±0.012 ^{aB}	0.067 ±0.015 ^{aA}	0.090 ±0.001 ^{bAB}
AYr	0.165 ±0.012 ^{fghA}	0.177 ±0.012 ^{defA}	0.173 ±0.013 ^{bcdA}	0.146 ±0.008 ^{efA}	0.236 ±0.025 ^{gB}
AY+BHT	0.080 ±0.011 ^{aBC}	0.086 ±0.008 ^{aC}	0.099 ±0.004 ^{aC}	0.064 ±0.008 ^{aAB}	0.056 ±0.006 ^{aA}

Aynı sütunda üs olarak verilen farklı küçük harfler ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Aynı satırda üs olarak verilen farklı büyük harfler süreye bağlı olarak ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).

4.8. Yağ Asidi Bileşimleri

Yağların oksidasyona duyarlılığını belirleyen iki önemli faktör, yağ asidi bileşimi ve anti- ve pro-oksidan minör bileşenleridir. Yağlarda bulunan yağ asitlerinin türleri ve özellikle çift bağ sayıları, depolama süresince meydana gelen kimyasal reaksiyonların türünü ve kapsamını belirler. C18:2 (linoleik asit) ve C18:3 (linolenik asit) gibi daha fazla doymamış yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitlerine (C18:1, oleik asit) göre otoksidasyona daha duyarlıdır (Frankel, 1984). Normal ayçiçek yağı, yüksek konsantrasyonda linoleik asit ve ardından oleik asit ile karakterizedir. Doymuş yağ asitleri (esas olarak palmitik asit ve stearik asit), yağ asidi içeriğinin %15'inden fazlasını oluşturmaz. Ayçiçek yağlarında %50 ile %60 arasında değişen linoleik asit bolluğu, bu yağları oksidatif stabilite açısından bazı bitkisel yağlardan daha duyarlı kılar. 60 °C'de hızlandırılmış oksidasyona tabii tutulan ayçiçek yağı örneklerinde başlangıç, 14. ve 28. günlerde belirlenen yağ asidi bileşimleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Depolamanın başlangıcında analiz edilen ayçiçek yağı örneklerinde yağ asidi bileşimi; miristik asit (%0.30-0.88), palmitik asit (%5.85-6.27), stearik asit (%3.75-4.08), oleik asit (%29.43-30.96), linoleik asit (%57.89-59.66) ve araşidik asit (%0.13-0.19) olarak belirlenmiştir. Gündüz (2020) tarafından Türkiye'de satışa sunulan 7 farklı marka ayçiçek yağı örneğinde yağ asidi bileşimleri miristik asit (%0.09-0.13), palmitik asit (%6.63-7.53), stearik asit (%3.91-4.52), oleik asit (%34.61-44.85), linoleik asit (%42.59-51.35) ve araşidik asit (%0.13-0.19) olarak belirlenmiştir. Bizim bulgularımız linoleik asit dışındakilerle paralellik gösterirken, linoleik asit oranı bizim kullandığımız yağda daha yüksek bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Anonim, 2012) kalite kriterlerine göre ayçiçeği yağlarında olması gereken linoleik asit değeri, %18.7- 74.0 aralığındadır. Miristik asit oranları 14. günde %0.22-1.01'e ve 28. günde %0.48-1.58'e yükselmiştir ($p<0.05$). AY+P₁ ve AY+BHT örneklerinde miristik asit oranlarında önemli değişim olmamıştır. AY+P₄, AY+P₅, AY+P₆, AY+P₁₁, AT+P₁₃, AY+P₁₆ ve AYr örneklerinde depolama süresi bağlı olarak miristik asit oranları artış göstermiştir ($p<0.05$). 14. günde en fazla artış sırasıyla, P₅, P₂, P₇, P₁₂, P₉ ve P₁₆ içeren örneklerde gerçekleşmiştir ($p<0.05$). Depolama sonu olan 28. günde en yüksek miristik asit oranları AY+P₁₀, AY+P₅ ve AYr örneklerinde belirlenmiştir. Örneklerde palmitik asitler düzenli bir değişim yerine inişli-çıkışlı bir değişim göstermiştir (%5.86-6.56).

Stearik asit içerikleri depolama süresine bağlı olarak P₁, P₄, P₁₄, P₁₆ ve BHT içeren örneklerde önemli değişim göstermezken diğer örneklerde çoğunlukla artış eğilimi göstermiştir ($p < 0.05$). P₁, P₅ ve P₁₀ katkılı olanlar ($p < 0.05$) dışındaki örneklerde oleik asit oranları önemli değişim göstermemiştir. P₁ ve P₁₀ örneklerinde oleik asit içeriği azalmıştır. Ayçiçek yağında en baskın yağ asidi olan linoleik asit, depolama süresi artışına paralel olarak, P₂, P₃, P₅, P₁₁, P₁₃ içeren ve AYr örneklerinde azalmıştır ($p < 0.05$). Başlangıçta ortalama %58.9 olan linoleik asit içeriği 14. günde %58.82 ve 28. günde %58.29'a düşmüştür. Linoleik asit oranının en fazla düştüğü örnek antioksidan eklenmemiş rafine ayçiçek yağı (AYr) olmuştur. Başlangıçta %58.96 olan linoleik asit oranı, depolama sonunda %51.17'ye düşmüştür ($p < 0.05$). Araşidik asit içeriği AY+P₁₀ dışındaki örneklerde önemli değişim göstermemiştir. Depolama süresine bağlı olarak örneklerde belirlenen toplam doymuş yağ asidi (Σ SFA) ve toplam doymamış yağ asidi (Σ UFA) içerikleri (%) Çizelge 4.9'da verilmiştir. P₂, P₅, P₆, P₈, P₁₀, P₁₁, P₁₃ ve P₁₆ katkılı örneklerde Σ SFA oranlarının artış gösterdiği belirlenmiştir ($p < 0.05$). Σ UFA içerikleri ise AYr örneğinde depolama süresince düşerken, diğer örneklerde önemli bir değişim tespit edilmemiştir.

Çizelge 4.9. 60 °C’de örneklerin yağ asidi bileşimleri

Örnek	Süre	Miristik (C14:0)	Palmitik (C16:0)	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Araşidik (C20:0)	ΣSFA	ΣUFA
AY+P1	Başlangıç	0.39 ±0.04 ^a	6.12 ±0.04 ^{ab}	4.08 ±0.03 ^a	30.96 ±0.04 ^b	57.89 ±0.06 ^a	0.18 ±0.03 ^a	10.77 ±0.08 ^{ab}	88.85 ±0.1 ^a
	14.Gün	0.43 ±0.03 ^a	6.16 ±0.04 ^b	4.15 ±0.04 ^a	30.77 ±0.17 ^b	58.22 ±0.34 ^{ab}	0.20 ±0.04 ^a	10.94 ±0.07 ^b	88.99 ±0.51 ^a
	28.Gün	0.41 ±0.04 ^a	6.03 ±0.03 ^a	4.05 ±0.04 ^a	30.25 ±0.18 ^a	59.04 ±0.3 ^b	0.19 ±0.04 ^a	10.68 ±0.01 ^a	89.29 ±0.48 ^a
AY+P2	Başlangıç	---	6.08 ±0.01 ^a	3.92 ±0.06 ^{ab}	30.29 ±0.23 ^a	59.55 ±0.48 ^b	0.16 ±0.01 ^a	10.16 ±0.08 ^a	89.84 ±0.71 ^a
	14.Gün	0.95 ±0.03 ^b	6.21 ±0.04 ^b	4.04 ±0.04 ^{ab}	30.20 ±0.18 ^a	58.22 ±0.17 ^a	0.18 ±0.01 ^a	11.38 ±0.04 ^c	88.42 ±0.35 ^a
	28.Gün	0.46 ±0.07 ^a	5.99 ±0.04 ^a	4.09 ±0.03 ^b	31.00 ±0.65 ^a	58.27 ±0.28 ^a	0.19 ±0.03 ^a	10.73 ±0.17 ^b	89.27 ±0.93 ^a
AY+P3	Başlangıç	0.61 ±0.04 ^b	6.20 ±0.06 ^a	3.99 ±0.04 ^a	30.27 ±0.41 ^a	58.69 ±0.38 ^b	0.17 ±0.03 ^a	10.97 ±0.03 ^a	88.96 ±0.79 ^a
	14.Gün	0.23 ±0.03 ^a	6.20 ±0.03 ^a	4.01 ±0.04 ^{ab}	30.69 ±0.21 ^a	58.69 ±0.27 ^b	0.18 ±0.06 ^a	10.62 ±0.16 ^a	89.38 ±0.48 ^a
	28.Gün	---	6.56 ±0.01 ^b	4.15 ±0.06 ^b	31.10 ±0.4 ^a	57.24 ±0.55 ^a	0.25 ±0.04 ^a	10.96 ±0.11 ^a	88.34 ±0.95 ^a
AY+P4	Başlangıç	0.40 ±0.01 ^a	6.21 ±0.06 ^b	4.01 ±0.03 ^a	30.49 ±0.28 ^a	58.73 ±0.33 ^a	0.16 ±0.04 ^a	10.78 ±0.11 ^a	89.22 ±0.61 ^a
	14.Gün	0.51 ±0.04 ^b	6.06 ±0.07 ^{ab}	4.08 ±0.04 ^a	30.57 ±0.3 ^a	58.59 ±0.23 ^a	0.19 ±0.07 ^a	10.84 ±0.14 ^a	89.16 ±0.52 ^a
	28.Gün	0.58 ±0.03 ^b	5.95 ±0.06 ^a	4.12 ±0.04 ^a	30.27 ±0.45 ^a	58.88 ±0.06 ^a	0.20 ±0.04 ^a	10.85 ±0.08 ^a	89.15 ±0.51 ^a
AY+P5	Başlangıç	0.66 ±0.04 ^a	6.03 ±0.03 ^b	3.75 ±0.03 ^a	29.43 ±0.21 ^a	59.66 ±0.14 ^b	0.12 ±0.03 ^a	10.56 ±0.01 ^a	89.09 ±0.35 ^a
	14.Gün	1.01 ±0.04 ^b	6.12 ±0.01 ^c	3.91 ±0.03 ^b	29.91 ±0.06 ^b	58.87 ±0.14 ^a	0.11 ±0.03 ^a	11.15 ±0.11 ^b	88.78 ±0.2 ^a
	28.Gün	1.50 ±0.08 ^c	5.95 ±0.01 ^a	3.94 ±0.04 ^b	29.85 ±0.08 ^{ab}	58.26 ±0.28 ^a	0.17 ±0.03 ^a	11.56 ±0.06 ^c	88.11 ±0.37 ^a
AY+P6	Başlangıç	0.30 ±0.04 ^a	6.09 ±0.03 ^b	3.93 ±0.03 ^a	30.58 ±0.34 ^a	58.93 ±0.08 ^a	0.17 ±0.01 ^a	10.49 ±0.03 ^a	89.51 ±0.42 ^a
	14.Gün	0.60 ±0.03 ^b	6.10 ±0.03 ^b	4.10 ±0.04 ^b	30.58 ±0.08 ^a	59.39 ±0.27 ^a	0.20 ±0.01 ^a	11.00 ±0.06 ^c	89.97 ±0.35 ^a
	28.Gün	0.48 ±0.04 ^b	5.94 ±0.03 ^a	4.04 ±0.01 ^b	30.48 ±0.16 ^a	58.84 ±0.11 ^a	0.19 ±0.04 ^a	10.65 ±0.04 ^b	89.32 ±0.27 ^a
AY+P7	Başlangıç	0.60 ±0.03 ^a	6.12 ±0.03 ^b	3.94 ±0.04 ^a	30.52 ±0.34 ^a	58.66 ±0.17 ^{ab}	0.16 ±0.01 ^a	10.82 ±0.03 ^{ab}	89.18 ±0.51 ^a
	14.Gün	0.81 ±0.03 ^b	5.87 ±0.06 ^a	4.10 ±0.03 ^b	30.45 ±0.34 ^a	58.44 ±0.25 ^a	0.19 ±0.01 ^a	10.97 ±0.1 ^b	88.89 ±0.59 ^a
	28.Gün	0.56 ±0.01 ^a	5.90 ±0.03 ^a	4.01 ±0.03 ^{ab}	30.19 ±0.42 ^a	59.16 ±0.23 ^b	0.18 ±0.03 ^a	10.65 ±0.1 ^a	89.35 ±0.65 ^a

47

Aynı sütunda üs olarak verilen farklı küçük harfler süreye bağlı olarak, aynı örnekte ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Çizelge 4.9. 60 °C’de örneklerin yağ asidi bileşimleri (devamı)

Örnek	Süre	Miristik (C14:0)	Palmitik (C16:0)	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Araşidik (C20:0)	ΣSFA	ΣUFA
AY+P ₈	Başlangıç	--	5.92 ±0.03 ^a	3.97 ±0.03 ^a	30.52 ±0.33 ^a	59.43 ±0.47 ^a	0.16 ±0.01 ^a	10.05 ±0.01 ^a	89.95 ±0.79 ^a
	14.Gün	0.56 ±0.01 ^b	6.09 ±0.03 ^b	4.07 ±0.03 ^b	30.50 ±0.51 ^a	58.50 ±0.25 ^a	0.19 ±0.04 ^a	10.91 ±0.03 ^c	89.00 ±0.76 ^a
	28.Gün	0.50 ±0.01 ^a	5.92 ±0.04 ^a	4.04 ±0.03 ^{ab}	30.36 ±0.25 ^a	58.98 ±0.23 ^a	0.20 ±0.04 ^a	10.66 ±0.04 ^b	89.34 ±0.03 ^a
AY+P ₉	Başlangıç	0.55 ±0.03 ^a	6.07 ±0.04 ^a	3.97 ±0.03 ^{ab}	30.55 ±0.18 ^a	58.70 ±0.13 ^a	0.16 ±0.04 ^a	10.75 ±0.08 ^a	89.25 ±0.31 ^a
	14.Gün	0.72 ±0.03 ^b	6.00 ±0.06 ^a	3.96 ±0.03 ^a	29.93 ±0.08 ^a	59.24 ±0.2 ^b	0.15 ±0.01 ^a	10.83 ±0.07 ^a	89.17 ±0.28 ^a
	28.Gün	0.51 ±0.03 ^a	6.00 ±0.04 ^a	4.06 ±0.03 ^b	30.44 ±0.34 ^a	58.79 ±0.17 ^{ab}	0.20 ±0.01 ^a	10.77 ±0.11 ^a	89.23 ±0.51 ^a
AY+P ₁₀	Başlangıç	0.58 ±0.03 ^b	6.08 ±0.04 ^b	3.97 ±0.03 ^a	30.49 ±0.38 ^b	58.61 ±0.21 ^a	0.18 ±0.01 ^b	10.81 ±0.11 ^a	89.10 ±0.59 ^a
	14.Gün	0.43 ±0.03 ^a	5.95 ±0.04 ^a	4.07 ±0.01 ^b	30.34 ±0.21 ^{ab}	59.02 ±0.13 ^a	0.19 ±0.03 ^b	10.64 ±0.06 ^a	89.36 ±0.34 ^a
	28.Gün	1.58 ±0.03 ^c	6.06 ±0.03 ^{ab}	3.95 ±0.03 ^a	29.43 ±0.37 ^a	58.77 ±0.16 ^a	0.09 ±0.01 ^a	11.68 ±0.1 ^b	88.20 ±0.52 ^a
AY+P ₁₁	Başlangıç	0.35 ±0.01 ^a	5.87 ±0.01 ^a	3.95 ±0.04 ^a	30.40 ±0.42 ^a	59.27 ±0.16 ^b	0.16 ±0.04 ^a	10.33 ±0.08 ^a	89.67 ±0.58 ^a
	14.Gün	0.53 ±0.03 ^b	5.89 ±0.03 ^a	4.09 ±0.01 ^b	30.53 ±0.41 ^a	58.76 ±0.23 ^{ab}	0.20 ±0.03 ^a	10.71 ±0.01 ^b	89.29 ±0.64 ^a
	28.Gün	0.67 ±0.01 ^c	6.12 ±0.03 ^b	4.00 ±0.06 ^{ab}	30.61 ±0.49 ^a	58.25 ±0.35 ^a	0.18 ±0.03 ^a	10.97 ±0.04 ^c	88.86 ±0.85 ^a
AY+P ₁₂	Başlangıç	0.88 ±0.04 ^c	6.09 ±0.04 ^b	3.82 ±0.04 ^a	29.95 ±0.24 ^a	59.03 ±0.42 ^a	0.12 ±0.03 ^a	10.91 ±0.16 ^b	88.98 ±0.66 ^a
	14.Gün	0.73 ±0.04 ^b	6.17 ±0.01 ^b	4.03 ±0.03 ^b	30.20 ±0.31 ^a	58.70 ±0.17 ^a	0.17 ±0.04 ^a	11.10 ±0.04 ^b	88.90 ±0.48 ^a
	28.Gün	0.14 ±0.01 ^a	5.90 ±0.04 ^a	4.05 ±0.03 ^b	30.23 ±0.4 ^a	59.49 ±0.14 ^a	0.19 ±0.03 ^a	10.28 ±0.08 ^a	89.72 ±0.54 ^a
AY+P ₁₃	Başlangıç	0.42 ±0.06 ^a	5.85 ±0.04 ^a	3.94 ±0.01 ^a	30.62 ±0.17 ^a	58.99 ±0.14 ^b	0.18 ±0.01 ^a	10.39 ±0.1 ^a	89.61 ±0.03 ^a
	14.Gün	0.54 ±0.04 ^a	5.99 ±0.03 ^b	3.99 ±0.03 ^a	30.21 ±0.3 ^a	59.11 ±0.01 ^b	0.16 ±0.03 ^a	10.68 ±0.01 ^b	89.32 ±0.31 ^a
	28.Gün	0.57 ±0.01 ^b	6.04 ±0.03 ^b	4.11 ±0.03 ^b	30.45 ±0.04 ^a	58.61 ±0.08 ^a	0.19 ±0.03 ^a	10.91 ±0.01 ^c	89.06 ±0.13 ^a
AY+P ₁₄	Başlangıç	0.51 ±0.03 ^{ab}	6.21 ±0.04 ^b	4.01 ±0.04 ^a	30.48 ±0.2 ^a	58.62 ±0.28 ^a	0.17 ±0.03 ^a	10.90 ±0.14 ^a	89.10 ±0.48 ^a
	14.Gün	0.45 ±0.03 ^a	5.92 ±0.04 ^a	4.04 ±0.04 ^a	30.39 ±0.45 ^a	59.01 ±0.42 ^a	0.19 ±0.01 ^a	10.60 ±0.13 ^a	89.40 ±0.88 ^a
	28.Gün	0.57 ±0.04 ^b	5.94 ±0.04 ^a	4.06 ±0.04 ^a	30.07 ±0.3 ^a	59.17 ±0.34 ^a	0.19 ±0.01 ^a	10.76 ±0.06 ^a	89.24 ±0.64 ^a

Aynı satırda üs olarak verilen farklı büyük harfler süreye bağlı olarak ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Çizelge 4.9. 60 °C’de örneklerin yağ asidi bileşimleri (devamı)

Örnek	Süre	Miristik (C14:0)	Palmitik (C16:0)	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Araşidik (C20:0)	ΣSFA	ΣUFA
AY+P ₁₅	Başlangıç	0.70 ±0.04 ^b	6.21 ±0.04 ^a	3.99 ±0.03 ^a	30.14 ±0.2 ^a	58.80 ±0.27 ^a	0.16 ±0.01 ^a	11.06 ±0.07 ^a	88.94 ±0.47 ^a
	14.Gün	0.58 ±0.04 ^{ab}	6.17 ±0.07 ^a	4.04 ±0.03 ^{ab}	30.31 ±0.37 ^a	58.70 ±0.23 ^a	0.17 ±0.03 ^a	10.96 ±0.08 ^a	89.01 ±0.59 ^a
	28.Gün	0.55 ±0.03 ^a	6.18 ±0.07 ^a	4.13 ±0.04 ^b	30.43 ±0.08 ^a	58.48 ±0.4 ^a	0.20 ±0.03 ^a	11.06 ±0.17 ^a	88.91 ±0.48 ^a
AY+P ₁₆	Başlangıç	0.40 ±0.03 ^a	6.15 ±0.06 ^a	4.05 ±0.04 ^a	30.37 ±0.34 ^a	58.84 ±0.11 ^a	0.19 ±0.06 ^a	10.79 ±0.01 ^a	89.21 ±0.45 ^a
	14.Gün	0.71 ±0.06 ^c	6.36 ±0.03 ^b	4.04 ±0.04 ^a	30.00 ±0.14 ^a	58.72 ±0.24 ^a	0.17 ±0.01 ^a	11.28 ±0.06 ^c	88.72 ±0.38 ^a
	28.Gün	0.56 ±0.04 ^b	6.34 ±0.04 ^b	4.00 ±0.04 ^a	30.33 ±0.23 ^a	58.57 ±0.58 ^a	0.17 ±0.01 ^a	11.07 ±0.03 ^b	88.90 ±0.81 ^a
AY	Başlangıç	0.81 ±0.03 ^c	6.03 ±0.04 ^a	3.95 ±0.04 ^a	30.00 ±0.64 ^a	58.92 ±0.23 ^a	0.16 ±0.01 ^a	10.95 ±0.13 ^b	88.92 ±0.41 ^a
	14.Gün	0.40 ±0.06 ^a	5.92 ±0.04 ^a	4.04 ±0.04 ^{ab}	30.25 ±0.38 ^a	59.20 ±0.3 ^a	0.19 ±0.03 ^a	10.55 ±0 ^a	89.45 ±0.68 ^a
	28.Gün	0.58 ±0.04 ^b	6.22 ±0.04 ^b	4.11 ±0.04 ^b	30.46 ±0.21 ^a	58.32 ±0.41 ^a	0.19 ±0.04 ^a	11.10 ±0.08 ^b	88.78 ±0.62 ^a
AYr	Başlangıç	0.33 ±0.06 ^a	6.27 ±0.03 ^b	4.05 ±0.03 ^b	30.05 ±0.34 ^a	58.96 ±0.14 ^b	0.17 ±0.03 ^a	10.82 ±0.14 ^b	89.01 ±0.48 ^b
	14.Gün	0.22 ±0.03 ^a	6.09 ±0.04 ^a	4.02 ±0.03 ^{ab}	30.30 ±0.42 ^a	59.08 ±0.28 ^b	0.17 ±0.01 ^a	10.50 ±0.08 ^a	89.38 ±0.71 ^b
	28.Gün	1.06 ±0.03 ^b	6.26 ±0.03 ^b	3.95 ±0.03 ^a	29.73 ±0.21 ^a	51.17 ±0.42 ^a	0.19 ±0 ^a	11.46 ±0.03 ^c	80.90 ±0.64 ^a
AY+BHT	Başlangıç	0.50 ±0.04 ^a	6.16 ±0.04 ^b	4.00 ±0.04 ^a	30.36 ±0.25 ^a	58.82 ±0.16 ^a	0.16 ±0.01 ^a	10.82 ±0.14 ^{ab}	89.18 ±0.41 ^a
	14.Gün	0.47 ±0.06 ^a	5.86 ±0.01 ^a	3.98 ±0.04 ^a	30.26 ±0.23 ^a	59.24 ±0.31 ^a	0.19 ±0.03 ^a	10.50 ±0.03 ^a	89.50 ±0.54 ^a
	28.Gün	0.60 ±0.04 ^a	6.13 ±0.06 ^b	4.05 ±0.04 ^a	29.76 ±0.23 ^a	59.30 ±0.34 ^a	0.17 ±0.01 ^a	10.95 ±0.13 ^b	89.06 ±0.57 ^a

Aynı satırda üs olarak verilen farklı büyük harfler süreye bağlı olarak ortalamalar arasında önemli farklılığın olduğunu göstermektedir (p<0.05).

4.9. Propolislerde Belirlenen Uçucu Bileşenler

Farklı lokasyonlardan temin edilen 16 propolisin uçucu bileşenleri katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi ile belirlenmiştir. Bu teknik hızlı, basit ve solventsiz olmasından dolayı en çok tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemde önce uçucu bileşenler fibere absorbe edilir, sonra cihaz portuna takılan fiber vasıtasıyla tutulan uçucu bileşenler cihaza desorbe edilerek analiz gerçekleştirilir (Cuevas-Glory ve ark., 2007). Çizelge 4.10'da propolislerin uçucu bileşenleri kantitatif (miktersal) olarak verilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin oransal (%) içerikleri, literatürle karşılaştırma yapılabilmesi için Ek-17'de çizelge olarak sunulmuştur. Propolis örneklerinin tamamında 65 farklı uçucu bileşik tanımlanmıştır. Bunlar 34 adet terpen, 10 adet asit, 7 adet aldehit, 7 adet keton, 6 adet hidrokarbon ve 1 adet alkolden oluşmaktadır. Her bir propolis örneğinde 29 ila 41 adet aralığında bileşik belirlenmiştir. Uçucu bileşikler miktersal olarak en yüksek P₁₆ örneğinde (30442.8 µg/kg) bulunurken bunu P₉, P₁₂ ve P₁₁ örnekleri takip etmiştir. Tüm bileşik grupları içinde, terpenler P₁₆ (%79), P₁₃ (%70), P₁₁ (%67), P₁₂ (%62), P₁₅ (%56), P₁₀ (%49), P₄ (%46), P₈ (%43) ve P₉ (%38), hidrokarbonlar P₂ (%43), P₁ (%39) ve P₇ (%31), Aldehitler P₃ (%39), Asitler P₆ (%49), P₅ (%47) ve P₁₄ (%40) örneklerinde en yüksek oranlarda belirlenmiştir (Çizelge 4.11). Alkol olarak sadece 1-penten-3-ol P₁ (%0.5), P₇ (%0.6) ve P₈ (%0.4) örneklerinde tespit edilmiştir.

Keton grubu bileşikler en yüksek oranda P₉ (%21.7), en düşük ise P₄ (%3.4) örneğinde bulunmuştur. Asetoin sırasıyla P₁₆, P₁₁, P₁₄, P₁₅, P₁₀, P₁₃, P₁, P₁₂ ve P₃ kodlu propolis örneklerinde tespit edilmiştir. 2-Acetylfuran P₃ ve P₁₁ dışındaki örneklerin tamamında farklı miktarlarda (9.95-2303.27 µg/kg) belirlenmiştir. Keton grubuna olan diğer bir bileşik metilheptenon P₆, P₈ ve P₉ dışındaki örneklerde 4.31-86.78 µg/kg aralığında tanımlanmıştır. Asetilbenzen P₄, P₆ ve P₃ örneklerinde, kamfor (camphor) P₁₁, P₁₃, P₁₆, P₁₅, P₁₀, P₁₂, P₈, P₄ ve P₃ örneklerinde (7.25-78.89 µg/kg) tespit edilmiştir. Pinokarvone tüm propolis örneklerinde değişen miktarlarda (8.70-579.39 µg/kg) belirlenmiştir. Carvone ise miktarlarına göre sırasıyla P₁₂, P₃, P₁₁, P₉, P₁₀, P₅ ve P₁₃ örneklerinde yer almıştır.

Hidrokarbon bileşikler, tüm bileşikleri içinde en yüksek oranda P₂ (%43), P₁ (%39) ve P₇ (%31) propolislerinde tespit edilmiştir. Bu grupta belirlenen bileşikler; hekzan, kloroform, metil siklopentan, styrene, m-cymene ve p-cymene'dir. Hekzan

sırasıyla P₂, P₁, P₈, P₁₁, P₇ ve P₁₃ kodlu propolislerde, 102.95-666.93 µg/kg aralığında değişen miktarlarda tespit edilmiştir. Kloroform P₁₆, P₁₅, P₁, P₂, P₁₃ ve P₅ propolislerinde değişen miktarlarda (3.24-139.68 µg/kg), metil siklopentan P₉, P₁, P₂, P₇ ve P₅ propolislerinde (2.29-28.61 µg/kg) belirlenmiştir. Styrene P₂, P₅, P₁₁ ve P₁₅ dışındaki örneklerde, en yüksek miktarı P₄ (379.60 µg/kg) örneğinde olmak üzere değişen miktarlarda tespit edilmiştir. m-Cymene 16 propolisin tamamında farklı miktarlarda (14.76-274.88 µg/kg) belirlenmiştir. p-Cymene ise yalnızca P₅ örneğinde 6.10 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Hexanal, benzaldehyde, octanal, undecanal, nonanal, α-campholenal ve decanal'dan oluşan aldehit grubu bileşikler, tespit edilen uçucu bileşikler toplamı içinde, P₃ (%39) örneğinde en yüksek oranda belirlenmiştir. Hexanal, P₁₁, P₃, P₁₅, P₁ ve P₂ kod'lu propolis örneklerinde, 4.53-45.36 µg/kg aralığında değişen miktarlarda bulunmuştur. Benzaldehyde tüm örneklerde tespit edilmiş, geniş bir aralıkta (10.010-790.24 µg/kg) değişim göstermiştir. Octanal P₄ ve P₁₀ dışındaki örneklerde (3.21-155.82 µg/kg) belirlenmiştir. Undecanal yalnızca P₄ örneğinde (118.41 µg/kg) bulunmuştur. Tüm örneklerde belirlenen diğer bir aldehit nonanal (11.10-341.22 µg/kg) olmuştur. α-campholenal P₁₁, P₁₅, P₈, P₁₃, P₁₂, P₃ ve P₁₄ örneklerinde farklı miktarlarda, ancak P₁₁ örneğinde diğerlerine kıyasla yaklaşık 15 kat daha yüksek miktarda (451.67 µg/kg) tespit edilmiştir. Örneklerin tamamında tespit edilen diğer bir aldehit decanal olmuştur. İlginç bir şekilde, P₆ örneğinde diğer örnek ortalama değerleri dikkate alındığında, yaklaşık 17 kat daha yüksek miktarda (887.81 µg/kg) bulunmuştur.

Örneklerde 13-24 adet aralığında değişen sayıda terpen grubuna giren bileşik tespit edilmiştir. Diğer bileşik gruplarıyla kıyaslandığında, toplam uçucu bileşikler içinde terpenler en yüksek oranda P₁₆ (%79), P₁₃ (%70), P₁₁ (%67), P₁₂ (%62), P₁₅ (%56), P₁₀ (%49), P₄ (%46), P₈ (%43) ve P₉ (%38) örneklerinde bulunmaktadır. Tricyclene, P₁₁ ve P₁₃ örneğinde, α-Thujene ise P₁₆, P₁₁ ve P₇ örneklerinde değişen miktarlarda tespit edilmiştir. α-pinen P₁₁ dışındaki tüm örneklerde farklı miktarlarda tespit edilmiştir. Özellikle P₁₆ (6438.03 µg/kg), P₁₂ (2846.39 µg/kg) ve P₈ (1922.72 µg/kg) kod'lu propolislerde önemli miktarda olduğu dikkat çekmektedir. β-pinen P₄, P₆ ve P₇ dışındaki örneklerde değişen miktarlarda belirlenmiştir. Özellikle P₁₆ (8279.28 µg/kg) ve P₁₁ (1863.89 µg/kg) örneklerinde baskın oldukları görülmektedir (Şekil Ek-16 ve Ek-11). Kaškonienė ve ark. (2014) Brezilya, Estonya, Çin'den bir ve Uruguay'ın farklı

yerlerinden üç propolis örneğinde uçucu bileşen profillerini belirledikleri çalışmada, Çin propolisi dışındaki örneklerde α -pinen ve β -pinen monotermenlerinin en baskın bileşikler olduğunu bildirmişlerdir. Söz konusu çalışmada α -pinen Brezilya propolisinde %52.50, Estonya propolisinde %20.57 ve Uruguay propolislerinde %22.96- 53.41 aralığında belirlenmiştir. Melliou ve ark. (2007) beş Yunanistan propolis örneğinin dördünde α -pineni ana bileşen olarak %7.9-45.8 aralığında tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, Nunes ve Guerreiro (2012) yeşil Brezilya propolisinin yüksek miktarlarda α -pinen, β -pinen, sulkaton, carene, limonen, okaliptol, α -ocimene, β -ocimene, asetofenon ve nonanal içerdiğini rapor etmişlerdir. Bizim test ettiğimiz örneklerde α -pinen %1.97-22.99 aralığında değişen oranlarda bulunmuştur (Ek-17). Camphene yüksekten düşüğe doğru sırasıyla P₁₁, P₁₃, P₁₆, P₁₂, P₁₅, P₁, P₈, P₆, P₁₄ ve P₁₀ örneklerinde 10.02-495.06 $\mu\text{g/kg}$ aralığında değişen miktarlarda bulunmuştur. Verbenene P₄ ve P₁₀ dışındaki örneklerde değişen miktarlarda tespit edilmiştir. Myrcene P₁₆, P₁₃, P₁₅ ve P₁₂ örneklerinde 35.27-215.87 $\mu\text{g/kg}$ aralığında değişen miktarlarda tespit edilmiştir. 3-Carene P₁, P₄, P₆ ve P₇ dışındaki örneklerde değişen miktarlarda (18.68-561.90 $\mu\text{g/kg}$) belirlenmiştir. α -Terpinene yalnızca P₁ örneğinde (8.45 $\mu\text{g/kg}$) bulunmuştur. Limonene P₁₆ örneğinde 3234.89 $\mu\text{g/kg}$, diğer örneklerde ise 6.88-464.16 $\mu\text{g/kg}$ aralığında değişen miktarlarda tespit edilmiştir. 1,8-sineol (ökaliptol) P₆, P₁₀, P₁₄ ve P₁₅ örneklerinde bulunmazken, P₉, P₁₂ ve P₁₆ örneklerinde 116.04-134.48 $\mu\text{g/kg}$ aralığında, diğer örneklerde ise daha düşük miktarlarda belirlenmiştir. γ -Terpinene sırasıyla P₁₂, P₁₆, P₁₄, P₁₅, P₁₁, P₄, P₃, P₅ ve P₁₃ örneklerinde (9.72-72.81 $\mu\text{g/kg}$) tespit edilmiştir. α -Pinene oxide P₁₁, P₁₂, P₁₃ ve P₁ kod'lu propolislerde (10.56-191.32 $\mu\text{g/kg}$) rastlanmıştır. Mentan monoterenoidler olarak bilinen bileşikler sınıfının bir üyesi olan cis-p-menth-2-en-1-ol, en yüksek miktarda P₄ örneğinde (818.40 $\mu\text{g/kg}$) olmak üzere, P₁₂, P₉, P₆, P₈, P₁₀, P₁, P₅ ve P₇ örneklerinde 8.89-594.99 $\mu\text{g/kg}$ aralığında değişen miktarlarda tespit edilmiştir. Hoş bir karakteristik kokusu olan ve çeşitli bitkilerde doğal olarak bulunan bir terpen olarak sınıflandırılan verbenon, P₁₁, P₁₄, P₁₅, P₁₂, P₁₃, P₉, P₁, P₃, P₂ ve P₅ kod'lu propolis örneklerinde farklı miktarlarda belirlenmiştir. Bulunduğu diğer örnekler ortalama değerine kıyasla P₁₁ örneğinde (808.67 $\mu\text{g/kg}$) yaklaşık 25 kat daha fazla bulunmuştur. β -cyclocitral P₁₃ örneğinde yüksek miktarda (317.49 $\mu\text{g/kg}$) olmak üzere P₉, P₄, P₁₁, P₆, P₁₀, P₈, P₂, P₁ ve P₇ örneklerinde 5.04-138.77 $\mu\text{g/kg}$ aralığında değişen miktarlarda tespit edilmiştir. Endo-Fenchyl acetate P₁, P₂, P₃, P₁₀ ve P₁₁ dışındaki örneklerde (4.32-535.04 $\mu\text{g/kg}$)

belirlenmiştir. P₉'da diğer örneklerle kıyasla ortalama 13 kat daha yüksek bulunmuştur. Borneol'ün asetat esteri olan ve gıda katkı maddesi, aroma maddesi ve koku maddesi olarak kullanılan bornyl acetate P₆ dışındaki tüm örneklerde bulunmuştur. P₁₁ örneğinde 1538.45 µg/kg düzeyinde (%16.45), diğer örneklerde ise 4.13-511.51 µg/kg aralığındaki miktarlarda (%0.43-3.48) tespit edilmiştir. Miguel ve ark. (2013) Portekiz propolislerinde bornil asetat içeriğini maksimum %0.4 olarak belirlemiştir. β-Bourbonene P₁₆, P₉, P₁₅, P₁₀, P₁₄ ve P₃ kod'lu örneklerde (9.15-326.98 µg/kg) belirlenmiştir. α-Ylangene P₁₄ ve P₁₀ örneklerinde tespit edilmiştir. α-copaene P₁₆'da yüksek miktarda (984.12 µg/kg) olmak üzere, P₁₂, P₉, P₁₀, P₄, P₆, P₂, P₁₄, P₈, P₁₅ ve P₁ örneklerinde değişen miktarlarda (3.52-131.97 µg/kg) bulunmuştur. Longifolene P₁, P₄, P₇ ve P₁₆ dışındaki örneklerde tespit edilmiştir. P₁₂'de 389.07 µg/kg, diğer örneklerde 16.03-54.94 µg/kg aralığında bulunmuştur. Caryophyllene P₆ hariç tüm örneklerde, P₁₆'da 1073.01 µg/kg düzeyinde, diğerlerinde 3.99-340.48 µg/kg aralığında tespit edilmiştir. Trans-α-bergamotene, miktarlarına göre sırasıyla P₁₀, P₄, P₁₆, P₉, P₂, P₁₃, P₅ ve P₁ örneklerinde (10.44-170.42 µg/kg) belirlenmiştir. α-Selinene P₉, P₄, P₁₀, P₅, P₂ ve P₇ örneklerinde 3.67-190.27 µg/kg aralığında değişen miktarlarda bulunmuştur. α-Humulene en fazla P₁₆ (342.85 µg/kg) olmak üzere, P₉, P₁₀, P₁₂, P₄, P₁₁, P₁₄, P₂ ve P₅ kod'lu propolis örneklerinde (9.34-257.51 µg/kg) tespit edilmiştir. β-chamigrene P₁₄, P₁₅ ve P₂ örneklerinde (31.97-60.07-71.94 µg/kg) belirlenmiştir. Seskiterpeneoidler olarak bilinen organik bileşikler sınıfına ait olan α-amorfen, P₁₀, P₁₆, P₉, P₄, P₂, P₆ ve P₁₃ kodlu örneklerde 12.24-227.44 µg/kg aralığında değişen miktarlarda bulunmuştur. α-Curcumene P₁₀, P₉, P₄, P₁₆, P₂, P₁₄, P₁₅, P₈, P₅ ve P₇ örneklerinde (4.03-128.44 µg/kg) belirlenmiştir. α-Murolene P₁₆, P₉, P₆, P₁₄, P₄, P₁₀, P₁₅, P₂ ve P₇ örneklerinde 2.57-215.87 µg/kg aralık değerlerinde tespit edilmiştir. α-Patchoulene P₉, P₁₀, P₄ ve P₅ örneklerinde (12.39-135.91 µg/kg) bulunmuştur. Germacrene-D, P₁₆, P₉, P₁₀, P₄, P₆, P₁₅, P₁₄, P₁₂ ve P₇ kod'lu örneklerde 2.75-200.0 µg/kg miktar aralıklarında belirlenmiştir. δ-Cadinene P₃ dışındaki örneklerin tamamında 5.15-460.31 µg/kg aralığında değişen miktarlarda (oransal olarak %0.15-4.33) tespit edilmiştir. Miguel ve ark. (2013) Portekiz propolislerinde δ-Cadinene içeriğini %0.9-1.3 aralığında bulmuşlardır. Caryophyllene oxide, P₁₆, P₁₂, P₁₅, P₁₁ ve P₃ örneklerde değişen miktarlarda (13.34-142.86 µg/kg) bulunmuştur.

Propolis örneklerinde belirlenen uçucu bileşik grupları içinde asitler en fazla P₆ (%48.7) ve P₅ (%46.7) örneklerinde bulunmaktadır (Şekil 4.10). Örneklerde bu grup

içinde 5-7 adet arasında değişen sayıda asit belirlenmiştir. Borik asit yalnızca P₂ (62.62 µg/kg) ve P₁₀ (40.73 µg/kg) örneklerinde belirlenmiştir (Çizelge 4.10). Asetik asit, P₂ dışındaki propolis örneklerinde 36.38-2755.53 µg/kg aralığında değişen miktarlarda tespit edilmiştir. Bütanoik (bütirik) asit, örneklerin tamamında değişen miktarlarda (20.60-758.72 µg/kg) bulunmuştur. Tiglic asit sadece P₄ örneğinde (83.08 µg/kg) tespit edilmiştir. Hexanoic acid (kaproik asit) P₉, P₁₁, P₆, P₁₄, P₁₂, P₂, P₁, P₃, P₅ ve P₇ örneklerinde 1.74-91.56 µg/kg aralığında değişen miktarlarda bulunmaktadır. Bir ester olan hexyl acetate, yalnızca P₃ örneğinde (6.67 µg/kg) belirlenmiştir. En basit aromatik karboksilik asit olan benzoik asit, P₂ dışındaki örneklerin tamamında, geniş aralıkta değişen miktarlarda (4.19-1541.65 µg/kg) tespit edilmiştir. Pelargonik asit olarak da adlandırılan nonanoik asit, P₈, P₁₂, P₁₃, P₁₄, P₁₅ ve P₁₆ dışındaki diğer 9 propolis örneğinde bulunmuştur. P₃ örneğinde 534.95 µg/kg, diğer örneklerde ise 4.40-67.66 µg/kg aralığında değişen miktarlarda tespit edilmiştir. Diethyl phthalate, P₁₀ ve P₁₁ dışındaki örneklerin tamamında farklı miktarlarda (6.48-154.72 µg/kg) belirlenmiştir. İzooamil asetat olarak da bilinen izopentil asetat, P₃, P₄ ve P₁₁ dışındaki örneklerde geniş bir aralıkta (9.00-1492.12 µg/kg) dağılım göstermiştir.

Örneklerde belirlenen tek alkol olan 1-penten-3-ol, P₁₂, P₈, P₁ ve P₇ örneklerinde 3.03-77.36 µg/kg aralığında değişen miktarlarda tespit edilmiştir.

Propolis örneklerinde belirlenen uçucu bileşikler içinde en fazla bulunanlar, sırasıyla oranları ile Çizelge 4.12’de verilmiştir. Ayrıca eklerde verilen şekillerde (Ek1-16) de görülebilir. α -pinen P₂, P₁₁ ve P₆ dışındaki örneklerde en fazla bulunan bileşikler içinde yer almaktadır (Çizelge 4.12). Hekzan P₁, P₂ ve P₇ kod’lu örneklerde en fazla tespit edilen bileşiktir. m-cymene P₁, P₂, P₃ ve P₁₀ örneklerinde en fazla bulunan bileşiklerdendir. En yüksek oranda tespit edilen bileşiklerden biri olan limonen P₁, P₁₁, P₁₂, P₁₃, P₁₄, P₁₅ ve P₁₆ örneklerinde bulunmuştur. Benzaldehit P₂, P₃, P₄, P₆ ve P₁₀ örneklerinde en fazla bulunan bileşikler grubunda yer almıştır. 2-asetilfuran P₂, P₅, P₇, P₈, P₉, P₁₂, P₁₄ ve P₁₅ örneklerinde en fazla oranda bulunan bileşiklerden biri olmuştur. Bütanoik asit P₁, P₅, P₇ ve P₈ de, asetik asit P₃, P₅, P₆, P₇, P₈, P₉, P₁₀, P₁₂, P₁₃, P₁₄, P₁₅ ve P₁₆’da, benzoik asit P₄, P₆, P₇, P₈ ve P₁₀ de yüksek oranda bulunan bileşiklerdir. P₂, P₁₁ ve P₁₃ örneklerinde, nonanal en fazla bulunan bileşikler içinde yer almıştır. Dekanal yalnızca P₆’da, styrene ve δ -kadinen P₄’te, endo-fençil asetat P₉’da, α -amorfen P₁₀’da, karyofilen P₁₀ ve P₁₆’da, 1,8-sineol P₇’de, 3-karen P₁₀ ve P₁₅’te, bornil asetat P₁₁, P₁₃ ve

P₁₄'te, nonanoik asit (pelargonik asit) ise yalnızca P₃ örneğinde yüksek oranda bulunmuştur. Karvon P₃ ve P₁₂ de, pinokarvon P₆, P₉, ve P₁₁ örneklerinde en fazla bulunan bileşikler arasında yer almıştır. İsoptil asetat P₅, P₆, P₈, P₉, P₁₄ ve P₁₅ örneklerinde, β -pinen P₈, P₁₁, P₁₂, P₁₅ ve P₁₆ örneklerinde en fazla bulunan bileşikler içinde yer almıştır.



Çizelge 4.10. Propolis örneklerinde belirlenen uçucu bileşenler (µg/kg)

Uçucu Bileşen	RI	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
Ketonlar																	
Acetoin	714	15.49		8.70							32.58	122.29	14.79	24.48	39.33	37.36	174.60
2-Acetylfulan	910	51.64	96.72		9.95	157.80	107.69	32.92	1129.33	2303.27	35.71		411.83	10.08	188.97	321.61	622.22
Methylheptenone	988	19.72	14.39	19.73	28.86	9.34		4.31			46.99	86.78	28.44	14.40	82.97	48.35	25.40
Acetylbenzene	1067			12.47	50.75		30.77										
Camphor	1144			7.25	16.42				19.97		28.82	78.89	25.03	73.79		38.83	69.84
Pinocarvone	1162	39.44	19.18	8.70	43.28	17.34	195.51	8.71	104.17	579.39	131.58	398.42	226.39	12.60	53.24	57.87	203.17
Carvone	1218			114.30		21.15				61.52	28.82	82.84	718.99	3.96			
Adet		4	3	6	5	4	3	3	3	3	6	5	6	6	4	5	5
Toplam		126.29	130.29	177.16	154.25	209.64	333.97	45.94	1253.46	2944.18	310.51	774.22	1431.47	145.31	364.50	509.02	1100.23
Hidrokarbonlar																	
Hexane	726	397.88	666.93					142.78	383.68			189.35		102.95			
Chloroform	731	32.86	20.25			3.24								8.64		69.60	139.68
Metil Siklopentan	733	12.91	11.19			2.29		2.48		28.61							
Styrene	893	31.22		47.58	379.60		134.61	4.49	111.98	90.13	28.82		184.30	15.48	22.06		53.97
m-Cymene	1020	274.88	232.35	85.00	58.71	54.70	60.90	14.76	22.57	151.64	187.97	226.82	103.53	96.47	138.61	158.24	146.03
p-Cymene	1025					6.10											
Adet		5	4	2	2	4	2	4	3	3	2	2	2	4	2	2	3
Toplam		749.76	930.71	132.58	438.30	66.32	195.51	164.51	518.22	270.38	216.79	416.17	287.82	223.54	160.67	227.84	339.68
Aldehitler																	
Hexanal	810	8.45	4.53	38.87								45.36				21.98	
Benzaldehyde	967	26.29	88.99	790.24	295.52	10.10	366.02	14.58	83.33	200.28	572.05	65.09	226.39	18.00	40.77	127.47	320.63
Octanal	1003	12.68	23.98	20.31		8.00	35.26	3.21	26.04	24.32		155.82	35.27	48.96	59.95	89.38	95.24
Undecanal	1070				118.41												
Nonanal	1104	50.94	89.53	68.17	129.85	28.21	135.90	11.10	59.90	90.13	65.79	341.22	138.79	190.78	133.33	135.53	165.08
α-Campholenal	1125	40.38		12.76					45.14			451.67	22.75	28.44	6.71	50.55	
Decanal	1205	7.04	26.65	28.43	32.34	9.53	887.81	5.04	30.38	64.38	17.54	138.07	45.51	106.91	73.86	101.10	69.84
Adet		6	5	6	4	4	4	4	5	4	3	6	5	5	5	6	4
Toplam		145.77	233.68	958.80	576.11	55.84	1424.99	33.93	244.79	379.11	655.38	1197.23	468.71	393.08	314.63	526.00	650.79

Çizelge 4.10. Propolis örneklerinde belirlenen uçucu bileşenler (µg/kg) (Devamı)

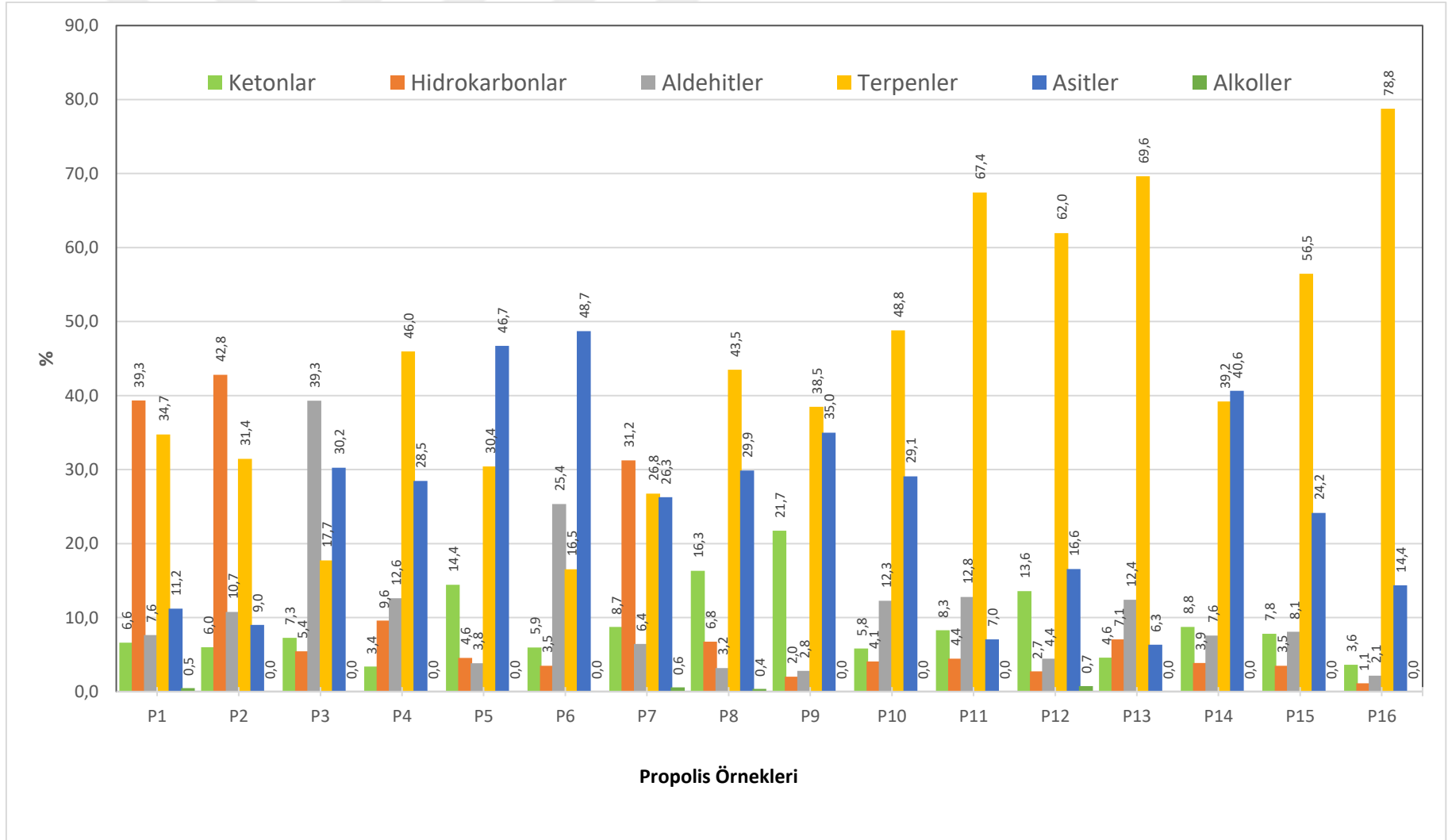
Uçucu Bileşen	RI	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
Terpenler																	
Tricyclene	921											122.29		20.88			
α-Thujene	930	42.25						6.05				63.12					114.28
α -Pinene	937	318.31	146.81	175.51	230.84	149.23	110.90	40.16	1922.72	1264.65	540.72		2846.39	334.77	430.21	1301.09	6438.03
Camphene	952	27.00					24.36		26.04		10.02	495.06	95.56	430.16	16.79	65.20	349.20
Verbenene	965	30.28	12.79	20.60		2.86	44.23	2.38	62.50	135.91		351.08	46.64	26.64	69.06	65.93	28.57
β-Pinene	979	17.61	14.12	22.63		16.39			638.01	20.03	72.68	1863.89	824.79	35.28	114.15	783.14	8279.28
Myrcene	997												35.27	77.39		52.75	215.87
3-Carene	1005		34.11	20.89		18.68			241.32	30.04	182.33	41.42	304.89	82.43	46.52	320.88	561.90
α-Terpinene	1017	8.45															
Limonene	1027	72.30	74.07	55.99	37.31	33.54	104.49	6.88	185.76	180.26	137.84	422.09	464.16	191.14	147.72	337.73	3234.89
1.8-Cineole	1032	38.97	33.57	11.60	39.30	2.10		27.69	7.81	134.48		41.42	116.04	6.48			123.81
γ-Terpinene	1060			17.70	18.41	13.72						29.59	72.81	9.72	56.59	46.89	60.32
α-Pinene oxide	1095	10.56										191.32	75.08	11.16			
cis-p-menth-2-en-1-ol.	1126	21.60			818.40	18.11	146.79	8.89	54.69	283.26	48.87		594.99				
Verbenon	1206	13.61	10.92	11.02		9.53				34.33		808.67	52.33	40.68	69.54	52.75	
β-Cyclocitral	1220	15.02	19.72		77.61		67.95	5.04	23.44	138.77	40.73	74.95		317.49			
Endo-Fenchyl acetate	1243				8.46	23.82	89.10	5.04	59.03	535.04			23.89	4.32	18.70	30.04	139.68
Bornyl acetate	1285	11.97	9.33	14.22	27.86	18.68		4.13	31.25	180.26	54.51	1538.45	62.57	511.51	144.84	87.91	384.12
β-Bourbonene	1290			19.15						125.89	63.91				25.42	105.49	326.98
α-Ylangene	1322										27.57				47.96		
α-Copaene	1376	3.52	48.23		73.13		50.64		14.76	128.75	103.38		131.97	4.32	30.22	12.45	984.12
Longifolene	1400		41.83	28.43		48.22	16.03		23.44	42.92	40.73	47.34	389.07	30.24	30.22	54.94	
Caryophyllene	1419	3.99	30.64	21.47	7.46	32.97		13.48	24.31	340.48	187.97	153.84	229.80	35.28	123.74	117.21	1073.01
Trans-α-bergamotene	1432	10.09	13.59		138.80	10.48				45.78	170.42			10.44			66.67
α-Selinene	1433		6.93		26.37	8.77		3.67		190.27	24.44						

Çizelge 4.10. Propolis örneklerinde belirlenen uçucu bileşenler (µg/kg) (Devamı)

Uçucu Bileşen	RI	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
α-Humulene	1466		14.12		29.85	9.34				257.51	177.94	29.59	40.96		15.83		342.85
β-Chamigrene	1474		31.97												71.94	60.07	
α-Amorphene	1475		37.04		47.26		32.05			157.37	227.44			12.24			184.13
α-Curcumene	1486		43.70		115.42	8.20		4.03	11.28	118.74	128.44				41.25	38.09	50.79
α-Muurolene	1498		35.97		51.74		63.46	2.57		154.50	45.74				62.35	41.03	215.87
α-Patchoulene	1501				24.38	12.39				135.91	45.11						
Germacrene D	1502				110.45		54.49	2.75		195.99	119.67		14.79		23.02	42.49	200.00
δ-Cadinene	1524	16.90	23.98		198.01	5.15	124.36	8.16	11.28	380.54	158.52	13.81	55.74	13.32	45.56	37.36	460.31
Caryophyllene oxide	1532			13.34								19.72	58.02			27.11	142.86
Adet		17	20	13	19	19	13	15	16	24	22	18	21	21	21	21	23
Toplam		662.43	683.45	432.55	2100.07	442.15	928.84	140.94	3337.64	5211.68	2609.00	6307.63	6535.77	2205.88	1631.64	3680.55	23977.54
Asitler																	
Boric acid	698		62.62								40.73						
Asetik asit	717	36.38		137.22	308.45	473.41	667.94	68.78	898.43	2556.48	592.73	143.98	985.20	128.87	1371.69	1051.27	2755.53
Butanoic acid	807	59.39	47.43	20.60	38.81	77.38	28.20	23.29	334.20	396.28	142.86	41.42	284.41	42.48	87.29	219.05	758.72
Tiglic Asit	954				83.08												
Hexanoic acid	990	10.33	12.79	7.25		4.38	54.49	1.74		91.56		72.98	14.79		21.10		
Hexyl acetate	1007			6.67													
Benzoik Asit	1186	14.55		17.99	791.53	4.19	1541.65	22.74	292.53	82.97	730.57	337.27	108.08	13.68	42.69	58.61	95.24
Nonanoic acid	1275	23.94	9.33	534.95	67.66	8.39	61.54	4.40		61.52	17.54	63.12					
Diethyl Phthalate	1540	36.62	15.45	13.05	11.44	8.77	23.08	6.88	32.99	54.36			154.72	6.48	27.82	23.44	149.20
Isopentyl acetate	878	32.39	48.23			102.34	359.61	10.45	734.37	1492.12	30.07		199.09	9.00	141.49	221.98	615.87
Adet		7	6	7	6	7	7	7	5	7	6	5	6	5	6	5	5
Toplam		213.61	195.84	737.74	1300.98	678.86	2736.51	138.28	2292.51	4735.29	1554.50	658.77	1746.29	200.50	1692.07	1574.34	4374.56
Alkoller																	
1-Penten-3-ol	750	8.69						3.03	27.78				77.36				
Toplam bileşik sayısı		40	38	34	36	38	29	34	33	41	39	36	41	41	38	39	40
Toplam bileşik miktarı		1906.55	2173.97	2438.82	4569.73	1452.81	5619.82	526.63	7674.40	13540.64	5346.17	9354.02	10547.42	3168.32	4163.51	6517.76	30442.79

Çizelge 4.11. Propolis örneklerinde bileşik gruplarına göre toplam miktarlar ve oranlar

Bileşik Grupları	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
Toplam Miktarlar (µg/kg)																
Ketonlar	126.3	130.3	177.2	154.3	209.6	334.0	45.9	1253.5	2944.2	310.5	774.2	1431.5	145.3	364.5	509.0	1100.2
Hidrokarbonlar	749.8	930.7	132.6	438.3	66.3	195.5	164.5	518.2	270.4	216.8	416.2	287.8	223.5	160.7	227.8	339.7
Aldehitler	145.8	233.7	958.8	576.1	55.8	1425.0	33.9	244.8	379.1	655.4	1197.2	468.7	393.1	314.6	526.0	650.8
Terpenler	662.4	683.4	432.5	2100.1	442.2	928.8	140.9	3337.6	5211.7	2609.0	6307.6	6535.8	2205.9	1631.6	3680.5	23977.5
Asitler	213.6	195.8	737.7	1301.0	678.9	2736.5	138.3	2292.5	4735.3	1554.5	658.8	1746.3	200.5	1692.1	1574.3	4374.6
Alkoller	8.7						3.0	27.8				77.4				
Toplam (µg/kg)	1906.6	2174.0	2438.8	4569.7	1452.8	5619.8	526.6	7674.4	13540.6	5346.2	9354.0	10547.4	3168.3	4163.5	6517.8	30442.8
Toplam Bileşikler İçindeki Oranlar (%)																
Ketonlar	6.6	6.0	7.3	3.4	14.4	5.9	8.7	16.3	21.7	5.8	8.3	13.6	4.6	8.8	7.8	3.6
Hidrokarbonlar	39.3	42.8	5.4	9.6	4.6	3.5	31.2	6.8	2.0	4.1	4.4	2.7	7.1	3.9	3.5	1.1
Aldehitler	7.6	10.7	39.3	12.6	3.8	25.4	6.4	3.2	2.8	12.3	12.8	4.4	12.4	7.6	8.1	2.1
Terpenler	34.7	31.4	17.7	46.0	30.4	16.5	26.8	43.5	38.5	48.8	67.4	62.0	69.6	39.2	56.5	78.8
Asitler	11.2	9.0	30.2	28.5	46.7	48.7	26.3	29.9	35.0	29.1	7.0	16.6	6.3	40.6	24.2	14.4
Alkoller	0.5						0.6	0.4				0.7				
Toplam (%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0



Şekil 4.10. Propolis örneklerinde uçucu bileşen gruplarının toplam uçucu bileşenler içindeki oranları (%).

Çizelge 4.12. Propolis örneklerinde en yüksek oranda belirlenen uçucu bileşikler.

Örnek	En fazla bulunan bileşikler	Grafik
P1	Hekzan (%20.87), α -pinen (%16.70), m-cymene (%14.42), limonen (%3.79), bütanoik asit (%3.12)	Ek-1
P2	Hekzan (%30.68), m-cymene (%10.69), α -pinen (%6.75), 2-asetilfuran (%4.45), nonanal (%4.12), benzaldehit (%4.09)	Ek-2
P3	Benzaldehit (%32.40), nonanoik asit (%21.93), α -pinen (%7.2), asetik asit (%5.63), karvon (%4.69), m-cymene (%3.49)	Ek-3
P4	cis-p-Menth-2-en-1-ol (%17.91), benzoik asit (%17.32), styrene (%8.31), benzaldehit (%6.47), α -pinen (%5.05), δ -kadinen (%4.33)	Ek-4
P5	Asetik asit (%32.59), 2-asetilfuran (%10.86), α -pinen (%10.27), isopentil asetat (%7.04), bütanoik asit (%5.33)	Ek-5
P6	Benzoik asit (%27.43), dekanal (%15.80), asetik asit (%11.89), benzaldehit (%6.51), isopentil asetat (%6.40), pinokarvon (%3.48)	Ek-6
P7	Hekzan (%27.11), asetik asit (%13.06), α -pinen (%7.63), 2-asetilfuran (%6.25), 1,8-sineol (%5.26), bütanoik asit (%4.42), benzoik asit (%4.32)	Ek-7
P8	α -pinen (%25.05), 2-asetilfuran (%14.72), asetik asit (%11.71), isopentil asetat (%9.57), β -pinen (%8.31), hekzan (%5.0), bütanoik asit (%4.35), benzoik asit (%3.81)	Ek-8
P9	Asetik asit (%18.88), 2-asetilfuran (%17.01), isopentil asetat (%11.02), α -pinen (%9.34), pinokarvon (%4.28), endo-fençil asetat (%3.95)	Ek-9
P10	Benzoik Asit (%13.67), asetik asit (%11.09), benzaldehit (%10.70), α -pinen (%10.11), α -amorfen (%4.25), karyofilen (%3.52), m-cymene (%3.52), 3-karen (%3.41)	Ek-10
P11	β -pinen (%19.93), bornil asetat (%16.45), verbenone (%8.65), kamfen (%5.29), α -campholenal (%4.83), limonen (%4.51), pinokarvon (%4.26), nonanal (%3.65)	Ek-11
P12	α -pinen (%26.99), asetik asit (%9.34), β -pinen (%7.82), karvon (%6.82), cis-p-Menth-2-en-1-ol (%5.64), limonen (%4.40), 2-asetilfuran (%3.90), longifolen (%3.69)	Ek-12
P13	Bornil asetat (%16.14), kamfen (%13.58), α -pinen (%10.57), β -cyclocitral (%10.02), limonen (%6.03), nonanal (%6.02), asetik asit (%4.07)	Ek-13
P14	Asetik asit (%32.95), α -pinen (%10.33), 2-asetilfuran (%4.54), limonen (%3.55), bornil asetat (%3.48), isopentil asetat (%3.40)	Ek-14
P15	α -pinen (%19.96), asetik asit (%16.13), β -pinen (%12.02), limonen (%5.18), 2-asetilfuran (%4.93), 3-karen (%4.92), isopentil asetat (%3.41)	Ek-15
P16	β -pinen (%27.20), α -pinen (%21.15), limonen (%10.63), asetik asit (%9.05), karyofilen (%3.52), α -kopan (%3.23)	Ek-16



5. SONUÇ

Anadolu’da 16 farklı ilden Mayıs-Ekim 2019 döneminde toplanan propolis örneklerinde en yüksek DPPH radikal temizleme aktivitesi gösteren örnekler sırasıyla P₁₂, P₅, P₇, P₉ ve P₈ (%82.3-92.5) olmuştur. Kontrol örneği olarak kullanılan BHT, P₃, P₁₃ ve P₁₁ örneklerinden daha yüksek aktivite (%24.5) gösterirken, diğer örneklerin BHT’den daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Örnekler arasında tespit edilen DPPH varyasyonları, farklı fitocoğrafik bölgelerden ve buna bağlı olarak farklı kimyasal bileşimlerinden kaynaklanabilir.

Örneklerin antioksidan aktivelerinin araştırıldığı diğer bir yöntem olan TEAK testinde örneklerde belirlenen değerler 193.8-1369.6 µMol Trol./g arasında değişim göstermiştir. P₁₁ dışındaki tüm örneklerin BHT’de daha etkili olduğu belirlenmiştir. Özellikle P₁ ve P₁₂ örnekleri yüksek aktivite gösterirken, bunları P₈, P₆, P₄, P₉, P₇, P₁₀ ve P₅ örnekleri takip etmiştir.

TFM içeriklerine baktığımızda, bu değerlerin 5333.3-36966.7 mg GAE/100g aralığında varyasyona sahip olduğu göze çarpmaktadır. TFM içeriği en yüksek olan örnekler sırasıyla, P₈, P₁, P₄, P₇, P₉, P₆ ve P₅ olmuştur.

DPPH, ABTS ve TFM sonuçları arasında güçlü pozitif ilişkinin olduğu tespit edilmiştir. Özellikle DPPH ile TFM arasında çok güçlü pozitif bir ilişki ($R^2=0.936$) olduğu belirlenmiştir.

Propolis örneklerinde katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi ile 34 terpen, 10 asit, 7 aldehit, 7 keton, 6 hidrokarbon ve 1 alkol olmak üzere, toplamda 65 farklı bileşik belirlenmiştir. Propolis örneklerinde en fazla olanında 41, en az olanın da ise 29 bileşik tespit edilmiştir. Uçucu bileşikler miktarsal olarak en yüksek P₁₆ örneğinde (30442.8 µg/kg) bulunurken bunu P₉, P₁₂ ve P₁₁ örnekleri takip etmiştir. Örneklerde 13-24 adet aralığında değişen sayıda terpen grubuna giren bileşik tespit edilmiştir. Bunlardan en fazla bulunanlara α -pinen, β -pinen, limonen, karyofilen, α -kopen, longifolen ve kamfen örnek verilebilir. Hidrokarbonlardan örneklerde en çok bulunanlar ise m-cymene, styrene ve hekzan olmuştur. Aldehitlerden benzaldehit, nonanal, dekanal ve oktanal örneklerin büyük bölümünde tespit edilmiştir. Asetik, benzoik, bütanoik, nonanoik asitler ve dietil

fitalat örneklerin çoğunda en fazla bulunan asitler olmuştur. Keton grubu bileşiklerden en çok bulunanlar ise 2-asetilfuran, pinokarvon ve metil heptanon'dur.

Ayçiçek yağının stabilizasyonu açısından, propolis ekstraktları çoğu önemli antioksidatif etki göstermiştir. PS'ları dikkate alındığında, özellikle AY+P₇, AY+P₁₁, AY+P₁₄ ve AY+P₁₅ örneklerinde propolis ekstraktlarının önemli düzeyde antioksidan etki gösterdiği söylenebilir. BHT, P₃, P₁₀, ve P₁₃ kod'lu propolis ekstraktlarından daha etkiliyken, diğer ekstraktların tamamı PS oluşumunu engellemede, BHT'den daha etkili olmuşlardır. Örneklerin büyük çoğunluğunda PS'ları 14. günden sonra belirlenen limitin üstüne çıkmıştır. 60 °C'de depolama sonunda, PS'ları dikkate alındığında propolis ekstraktları etkinlik durumuna göre P₁₁>P₁₅>P₁₄>P₇>P₅>P₁₆>P₁₂>BHT şeklinde sıralanabilir.

K₂₃₂ değerleri depolama süresine bağlı olarak artmıştır. K₂₃₂ artışını yavaşlatma ya da engelleme açısından P₁₄, P₁₁, P₁₅, P₇, P₁₂ ve P₈ ekstraktları BHT'den daha etkili olmuştur. P₉, P₆ ve P₅ ekstraktları BHT'ye yakın etki göstermiştir. Propolis ekstraktlarının K₂₇₀ üzerine düzenli bir etkisi belirlenememiştir. Depolama süresince K₂₇₀ değerleri inişli-çıkışlı seyir göstermiştir. Ancak K₂₃₂ ve K₂₇₀ değerleri, AYr'de (rafine ayçiçek yağı) bariz bir şekilde daha yüksek düzeyde artış göstermiştir. Bu durum AYr'de bulunan tokoferolün belirlenen şartlarda prooksidatif etki gösterdiğini düşündürmektedir.

Propolis ilaveli örneklerin tamamında, herhangi bir antioksidan eklenmemiş veya antioksidanlardan arındırılmış AY örneğine (kontrol) kıyasla daha düşük düzeyde p-Ans. oluşmuştur. Bu durum propolis ekstraktlarının oksidasyonun ileri safhalarında (sekonder oksidasyon) etkili antioksidatif özellik gösterebileceği kanaatini güçlendirmektedir. p-Ans. oluşumuna karşı, sırasıyla P₁₁, P₁₅, P₇, P₁₄, P₁₆, P₅ ve P₁₂ ekstraktları BHT'den daha etkili antioksidatif etki göstermiştir. Özellikle P₁₅ ve P₁₁ ekstraktlarının daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin büyük kısmında 60 °C'de depolamanın 21. gününden sonra p-Ans. değerinde daha keskin artışlar meydana gelmiştir. Bu sonuçlar, propolislerin elde edildiği fitocoğrafik bölgelere göre değişmekle birlikte, ayçiçek yağlarında ikincil oksidasyon ürünleri oluşumunun önlenmesinde potansiyel bir antioksidan kaynağı olarak önerilebileceğini göstermektedir.

Toplam oksidasyon seviyesinin bir ölçüsü olarak değerlendirilen totoks değerleri değerlendirildiğinde, beklendiği gibi depolama süresince en fazla totoks artışı antioksidan içermeyen AY örneğinde gerçekleşmiştir. Bunu P₃ ve P₁₃ içeren örnekler izlemiştir. P₁₁,

P₁₅, P₁₄, P₇, P₁₆, P₅ ve P₁₂ propolisleri, BHT'den daha iyi antioksidatif etki göstermiştir. Özellikle P₁₅ ve P₁₁ propolislerinin BHT'den 4-6 kat daha etkili olduğu söylenebilir.

Hidrolitik bozulmanın bir ürünü olan SYA, yağlar için önemli bir kalite indeksidir. SYA, P₅, P₁₀ ve P₁₆ dışındaki örneklerde depolama süresine bağlı olarak inişli-çıkışlı değişimler göstermiştir. Genel olarak sırasıyla BHT, P₂, P₃, P₆, P₈ ve P₁₃'ün SYA üzerine etkili olduğu söylenebilir. Diğer propolis ekstraktlarından bazılarının SYA'ni yükselttiğini de belirtmek gerekir. Depolama süresince hiçbir örnekte SYA değeri yasal limiti (%0.3, oleik asit) aşmamıştır.

Depolama süresince yağ örneklerinin bazılarında yağ asidi bileşimleri açısından değişimler olmuştur. Ayçiçek yağlarında en baskın bulunan linoleik asit, depolama süresi artışına paralel olarak, P₂, P₃, P₅, P₁₁, P₁₃ içeren ve AYr örneklerinde azalmıştır. Başlangıçta ortalama %58.9 olan linoleik asit içeriği 14. günde %58.82 ve 28. günde %58.29'a düşmüştür. Linoleik asit oranının en fazla düştüğü örnek antioksidan eklenmemiş rafine ayçiçek yağı (AYr) olmuştur. Oleik asit oranı, P₁ ve P₁₀ içeren örneklerde azalmıştır. Palmitik asit düzenli bir değişim göstermemiştir. Stearik asit içerikleri depolama süresine bağlı olarak P₁, P₄, P₁₄, P₁₆ ve BHT içeren örneklerde önemli değişim göstermezken, diğer örneklerde çoğunlukla artış eğilimi göstermiştir. Σ SFA oranları P₂, P₅, P₆, P₈, P₁₀, P₁₁, P₁₃ ve P₁₆ katkılı örneklerde artmıştır. Σ UFA içerikleri ise AYr örneğinde depolama süresince düşerken, diğer örneklerde önemli bir değişim tespit edilmemiştir.

Tüm bu veriler ışığında, bu çalışmadan şu sonuçlar çıkarılabilir;

- Ülkemizin farklı fitocoğrafik bölgelerinden elde edilen propolisler, farklı uçucu bileşik profilleri ve toplam fenolik madde içerikleri sergilemiştir. Buna bağlı olarak antioksidan aktiviteleri ve toplam fenolik içerikleri de farklılık göstermiştir. Propolis ekstraktlarının büyük kısmı BHT'den daha yüksek antioksidan aktivite göstermiştir. Özellikle P₁₂, P₈, P₅, P₇, P₉, P₁ ve P₄ propolislerinin önemli antioksidan aktiviteye sahip olduğu söylenebilir. Fakat alınan bu sonuçlar ve yapılan bu çalışmalar daha ileri düzeyde özellikle bireysel fenolik bileşikler yönünden ve her bir propolisin toplandığı bölgenin florasının incelenmesi ile genişletilmelidir.
- Sonuç olarak Anadolu'nun farklı illerinden temin ettiğimiz propolis örneklerinin kimyasal kompozisyonlarının toplanma bölgesine göre farklılık

göstermesi, uçucu bileşenlerinin ve oranlarının da farklı olduğunu göstermiştir. Terpenler bileşik grubu, bazı örneklerde yüksek miktarlarda bulunan α -pinen ile propolis örneklerinde ana uçucu sınıfını oluşturmuştur. Bir bölümü propolislerin uçucu bileşimi hakkındaki olan bu çalışma sonuçları, ulusal propolis örneklerinin kalite kontrolü, propolis profilinin belirlenmesi için tanımlama ve sınıflandırma için kriterler oluşturmaya yardımcı olabilir. Propolis bileşiminin evrensel bir standardizasyonu imkânsız olduğundan, propolis bileşimlerini sistematik olarak karşılaştırmak mümkün olmasa da propolisin biyolojik özellikleri kimyasal bileşimine ve botanik kaynaklarına bağlanabilir. Propolisler için standart bir tanımlamanın yapılamadığı, bitkiye göre tiplendirmeye dayalı yaklaşım, kaynak propolis standardizasyonu alanında iyi sonuçlar verebilir.

- Propolis örneklerinin güçlü antioksidan aktiviteye sahip olmaları, propolislerin gıda, ilaç ve kozmetik gibi farklı endüstri kollarında kullanımına dair çalışmalar için yol gösterici olacaktır. Ayrıca propolisin gıdalara eklendikten sonra duyuşal özelliklerinde yol açacağı değışiklikler ve endüstriyel olarak kullanımı konusunda daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Bundan sonraki çalışmalara kaynak niteliğı oluşturan bu çalışmadan sonra yapılacak çalışmalarda propolis kaynağı olan bitkilerin tür bazında tespitiinin yapılmasına yönelik çalışmaların yürütölmesi gerekmektedir.
- Bu çalışmanın diğler bölümünde, propolis ekstraktlarının 60 °C sıcaklıkta depolanan ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayçiçek yağına %0.1 konsantrasyonda eklenen propolis ekstraktlarının çoğı, özellikle P₁₁, P₁₅, P₁₄, P₇, P₁₆, P₅ ve P₁₂ propolisleri, BHT'den daha iyi antioksidatif etki göstermiştir. Bu ekstraktların ilave edildiğı ayçiçek yağlarında PS, p-Ans, totoks, K₂₃₂ ve K₂₇₀ değlerleri daha düşük düzeyde oluşmuştur. Sonuç olarak propolis ekstraktları yemeklik yağların oksidatif stabilitesi ve gıdaların raf ömrünü uzatmak için alternatif bir doğal antioksidan kaynağı olarak değlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Ahn, M.-R., Kumazawa, S., Hamasaka, T., Bang, K.-S., Nakayama, T., 2004. Antioxidant activity and constituents of propolis collected in various areas of Korea. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, 52(24):, 7286–7292.
- Akoh, C. C., Min, D. B., 2002. ***Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology***, CRC press.
- Al-Dalain, S. Y. A., Al-Fraihat, A. H., Al Kassabeh, E. T., 2011. Effect of aromatic plant essential oils on oxidative stability of sunflower oil during heating and storage. ***Pakistan Journal of Nutrition***, 10(9):, 864–870.
- Angelo, A., 1996. Lipid Oxidation in Foods - an Overview. ***Critical Reviews in Food Science and Nutrition***, 36(3):, 175–224.
- Anonim, 2011. TS 886 Yemeklik Ayçiçek Yağı Standardı. 26213 sayılı Resmi Gazete. .
- Anonim, 2012. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği, Tebliğ no. 2012/29. , Resmi Gazete, S. 28262.
- AOCS, 1989a. ***Official Method Cd 8-53. Peroxide value. In Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society (4th ed.)***, AOCS, Champaign, IL, USA.
- AOCS, 1989b. ***Official Method Ch 5-91. Specific Extinction of Oils and Fats, Ultraviolet Absorption.***, AOCS, Champaign, IL, USA.
- AOCS, 1998. ***Official Method Cd 18-90. p-Anisidine Value. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society***, AOCS Champaign, IL, USA.
- AOCS, 2004. ***Official Method Ca 5a-40. Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils.***
- Ayyildiz, H. F., Topkafa, M., Kara, H., Sherazi, S. T. H., 2015. Evaluation of Fatty Acid Composition, Tocols Profile, and Oxidative Stability of Some Fully Refined Edible Oils. ***International Journal of Food Properties***, 18(9):, 2064–2076. <https://doi.org/10.1080/10942912.2014.962657>
- Bankova, V., 2005. Chemical diversity of propolis and the problem of standardization. ***Journal of Ethnopharmacology***, 100(1–2):, 114–117. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2005.05.004>
- Bankova, V., de Castro, S. L., Marcucci, M. C., 2000. Propolis: recent advances in chemistry and plant origin. ***Apidologie***, 31(1):, 3–15.
- Banskota, A. H., Tezuka, Y., Kadota, S., 2001. Recent progress in pharmacological research of propolis. ***Phytotherapy Research***, 15(7):, 561–571. <https://doi.org/10.1002/ptr.1029>
- Baştürk, A., Ceylan, M. M., Çavuş, M., Boran, G., Javidipour, I., 2018. Effects of some herbal extracts on oxidative stability of corn oil under accelerated oxidation conditions in comparison with some commonly used antioxidants. ***LWT-Food Science and Technology***, 89:, 358–364. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.11.005>
- Berdahl, D. R., Nahas, R. I., Barren, J. P., 2010. Synthetic and natural antioxidant additives in food stabilization: current applications and future research. ***Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications. Volume 1: Understanding Mechanisms of Oxidation and Antioxidant Activity***, 272–320.

- Bonvehí, J. S., Gutiérrez, A. L., 2011. Antioxidant activity and total phenolics of propolis from the basque country (Northeastern Spain). *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, **88**(9):, 1387–1395. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1792-1>
- Borcic, I., Radonic, A., Grzunov, K., 1996. Comparison of the Volatile Constituents of Propolis Gathered in Different Regions of Croatia. *Flavour and Fragrance Journal*, **11**:, 311–313.
- Budryn, G., Nebesny, E., Żyżelewicz, D., 2011. Oxidative stability of lard and sunflower oil supplemented with coffee extracts under storage conditions. *Grasas y Aceites*, **62**(2):, 155–161. <https://doi.org/10.3989/gya.067210>
- Burdock, G. A., 1998. Review of the biological properties and toxicity of bee propolis (propolis). *Food and Chemical Toxicology*, **36**(4):, 347–363.
- Carelli, A. A., Franco, I. C., Crapiste, G. H., 2005. Effectiveness of added natural antioxidants in sunflower oil. *Grasas y Aceites*, **56**(4):, 303–310.
- Ceylan, M. M., 2020. *Kızartma Yağlarının Stabilitesi Üzerine Farklı Doğal Antioksidan Maddelerin Etkisi*, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
- Chaillou, L. L., Nazareno, M. A., 2009. Bioactivity of propolis from Santiago del Estero, Argentina, related to their chemical composition. *LWT - Food Science and Technology*, **42**(8):, 1422–1427. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.03.002>
- Chen, X. Q., Zhang, Y., Zu, Y. G., Yang, L., Lu, Q., Wang, W., 2014. Antioxidant effects of rosemary extracts on sunflower oil compared with synthetic antioxidants. *International Journal of Food Science and Technology*, **49**(2):, 385–391. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/ijfs.12311>
- Cheng, H., Qin, Z. H., Guo, X. F., Hu, X. S., Wu, J. H., 2013. Geographical origin identification of propolis using GC-MS and electronic nose combined with principal component analysis. *Food Research International*, **51**(2):, 813–822. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.053>
- Chinprahast, N., Tungsomboon, T., Nagao, P., 2016. Antioxidant activities of Thai pigmented rice cultivars and application in sunflower oil. *International Journal of Food Science and Technology*, **51**(1):, 46–53. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12952>
- Choi, Y. M., Noh, D. O., Cho, S. Y., Suh, H. J., Kim, K. M., Kim, J. M., 2006. Antioxidant and antimicrobial activities of propolis from several regions of Korea. *LWT - Food Science and Technology*, **39**(7):, 756–761. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.05.015>
- Christov, R., Trusheva, B., Popova, M., Bankova, V., Bertrand, M., 2006. Chemical composition of propolis from Canada, its antiradical activity and plant origin. *Natural Product Research*, **20**(6):, 531–536. <https://doi.org/10.1080/14786410500056918>
- Codex Stan, 2001. Codex standard for named vegetable oils. , , 11–25.
- Costa, P., Goncalves, S., Valentao, P., Andrade, P. B., Almeida, C., Nogueira, J. M., Romano, A., 2013. Metabolic profile and biological activities of *Lavandula pedunculata* subsp. *lusitanica* (Chaytor) Franco: studies on the essential oil and polar extracts. *Food Chemistry*, **141**(3):, 2501–2506. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.055>
- Cristina, R., Lacerda, C., Paula, A., Freitas, C., Tandel, D. F., Luiz, P., De, S. M., 2016. Antioxidant Activity of Brazilian Organic Propolis and Its Relation to Seasonal Variation. , **11**(6):, 31–38. <https://doi.org/10.9790/3008-1106013138>
- Cuevas-Glory, L. F., Pino, J. A., Santiago, L. S., Sauri-Duch, E., 2007. A review of

- volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. *Food Chemistry*, **103**(3):, 1032–1043.
- Davis, P. H., 1965. 85: Flora of Turkey and the East Aegean islands 1-9. *Edinburgh, etc.*
- Degirmencioglu, H. T., Guzelmeric, E., Yuksel, P. I., Kırmızıbekmez, H., Deniz, I., Yesilada, E., 2019. A New Type of Anatolian Propolis: Evaluation of Its Chemical Composition, Activity Profile and Botanical Origin. *Chemistry and Biodiversity*, **16**(12):. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201900492>
- Ecem Bayram, N., 2015. *Hakkari Bölgesi Propolislerinin Botanik Orjininin ve Kimyasal İçeriğinin Saptanması*, (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Engür, T., 2007. *Kayseri Propolisinin Kimyasal Yapısı ve Standardizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Erdogan, S., Ates, B., Durmaz, G., Yilmaz, I., Seckin, T., 2011. Pressurized liquid extraction of phenolic compounds from Anatolia propolis and their radical scavenging capacities. *Food and Chemical Toxicology*, **49**(7):, 1592–1597. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.04.006>
- Esfandiarifard, M., Ziaolhagh, S., 2021. Study on the antioxidant activity of propolis extract and its effect on the oxidation of sunflower oil. *Food Science and Technology*, **17**(107):, 119–130. <https://doi.org/10.29252/FSCT.17.107.119>
- Frankel, E. N., 1984. Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids. *Progress in Lipid Research*, **23**(4):, 197–221. [https://doi.org/10.1016/0163-7827\(84\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0163-7827(84)90011-0)
- Gemici, Y., Şik, L., 1992. Türkiye florasında endemizm. *Tarım ve Köy Dergisi*, **74**:.
- Gheldof, N., Engeseth, N. J., 2002. Antioxidant capacity of honeys from various floral sources based on the determination of oxygen radical absorbance capacity and inhibition of in vitro lipoprotein oxidation in human serum samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**(10):, 3050–3055. <https://doi.org/10.1021/jf0114637>
- Ghisalberti, E. L., 1979. Propolis: A Review. *Bee World*, **60**(2):, 59–84. <https://doi.org/10.1080/0005772x.1979.11097738>
- Graikou, K., Popova, M., Gortzi, O., Bankova, V., Chinou, I., 2016. Characterization and biological evaluation of selected Mediterranean propolis samples. Is it a new type?. *LWT-Food Science and Technology*, **65**:, 261–267.
- Grompone, M. A., 2005. Sunflower oil. *Bailey's industrial oil and fat products*.
- Günel, D., Turan, S., 2018. Effects of olive wastewater and pomace extracts, lecithin, and ascorbyl palmitate on the oxidative stability of refined sunflower oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, **42**(9):. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13705>
- Gündüz, A. O., 2020. *Türkiye’de Satışa Sunulan Bazı Yağlarda 3-MCPD ve Glisidil Esterleri ile Bazı Oksidasyon Parametrelerinin Belirlenmesi*, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
- Guzmán, E., Baeten, V., Fernández Pierna, J. A., García-Mesa, J. A., 2011. Application of low-resolution Raman spectroscopy for the analysis of oxidized olive oil. *Food Control*, **22**(12):, 2036–2040. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.05.025>
- Haile, K., Kebede, T., Dekebo, A., 2012. A comparative study of volatile components of propolis (bee glue) collected from Haramaya University and Assela beekeeping centers, Ethiopia. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **26**(3):, 353–360.
- Huang, D., Ou, B., Prior, R. L., 2005. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of agricultural and food chemistry*, **53**(6):, 1841–1856.
- İnanç, T., 2012. *Farklı Bitkisel Ekstraktların Kızartma İşleminde Mısırozü ve Palm*

- Yağlarına Antioksidatif Etkileri**, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.
- IUPAC, 1992. **Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives.**, Oxford, England, : Blackwell, International Union of Pure and Applied Chemistry.
- Kalogeropoulos, N., Konteles, S. J., Troullidou, E., Mourtzinou, I., Karathanos, V. T., 2009. Chemical composition, antioxidant activity and antimicrobial properties of propolis extracts from Greece and Cyprus. **Food Chemistry**, **116**(2):, 452–461. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.02.060>
- Karakaş, G., 2020. Ayçiçek Yağı Tüketimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi; Çorum İli Örneği. **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi**, **3**(5):, 1301–1307. <https://doi.org/10.18016/ksutarimdogavi.648490>
- Karakaş, S., 2012. **Türk Propolisinin Ticari Bitkisel Yağlarda Çözünürlüğünün İncelenmesi**, (Yüksek Lisans Tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- Kaşkonienė, V., Kaškonas, P., Maruška, A., Kubilienė, L., 2014. Chemometric analysis of volatiles of propolis from different regions using static headspace GC-MS. **Open Chemistry**, **12**(6):, 736–746.
- Khanduja, K. L., Bhardwaj, A., 2003. Stable free radical scavenging and antiperoxidative properties of resveratrol compared in vitro with some other bioflavonoids. **Indian Journal of Biochemistry and Biophysics**, **40**(6):, 416–422.
- Krist, S., Stuebiger, G., Bail, S., Unterweger, H., 2006. Analysis of volatile compounds and triacylglycerol composition of fatty seed oil gained from flax and false flax. **European Journal of Lipid Science and Technology**, **108**(1):, 48–60.
- Kumazawa, S., Hamasaka, T., Nakayama, T., 2004. Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. **Food Chemistry**, **84**(3):, 329–339. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00216-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00216-4)
- Maden Çalışkol, M., 2013. **Azerbaycan Yöresine Ait Propolis Örneklerinin Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi**, (Yüksek Lisans Tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mehmetoğlu, S., Tarakçı, Z., Demirkol, M., Çakıcı, N., Güney, F., 2017. Gıda katkı maddesi olarak propolis. **Arıcılık Araştırma Dergisi**, **9**(1):, 32–39.
- Mei, W. S., Ismail, A., Esa, N. M., Akowuah, G. A., Wai, H. C., Seng, Y. H., 2014. The Effectiveness of Rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) Extract in Stabilization of Sunflower Oil under Accelerated Conditions. **Antioxidants (Basel)**, **3**(2):, 371–386. <https://doi.org/10.3390/antiox3020371>
- Melliou, E., Stratis, E., Chinou, I., 2007. Volatile constituents of propolis from various regions of Greece–Antimicrobial activity. **Food Chemistry**, **103**(2):, 375–380.
- Miguel, M. G., Nunes, S., Cruz, C., Duarte, J., Antunes, M. D., Cavaco, A. M., Mendes, M. D., Lima, A. S., Pedro, L. G., Barroso, J. G., Figueiredo, A. C., 2013. Propolis volatiles characterisation from acaricide-treated and -untreated beehives maintained at Algarve (Portugal). **Natural Product Research**, **27**(8):, 743–749. <https://doi.org/10.1080/14786419.2012.696261>
- Mitra, K., Shin, J. A., Lee, J. H., Kim, S. A., Hong, S. T., Sung, C. K., Xue, C. L., Lee, K. T., 2012. Studies of reaction variables for lipase-catalyzed production of alpha-linolenic acid enriched structured lipid and oxidative stability with antioxidants. **J Food Sci**, **77**(1):, C39-45. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02464.x>
- Mohdaly, A A A, Sarhan, M. A., Mahmoud, A., Ramadan, M. F., Smetanska, I., 2010. Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils

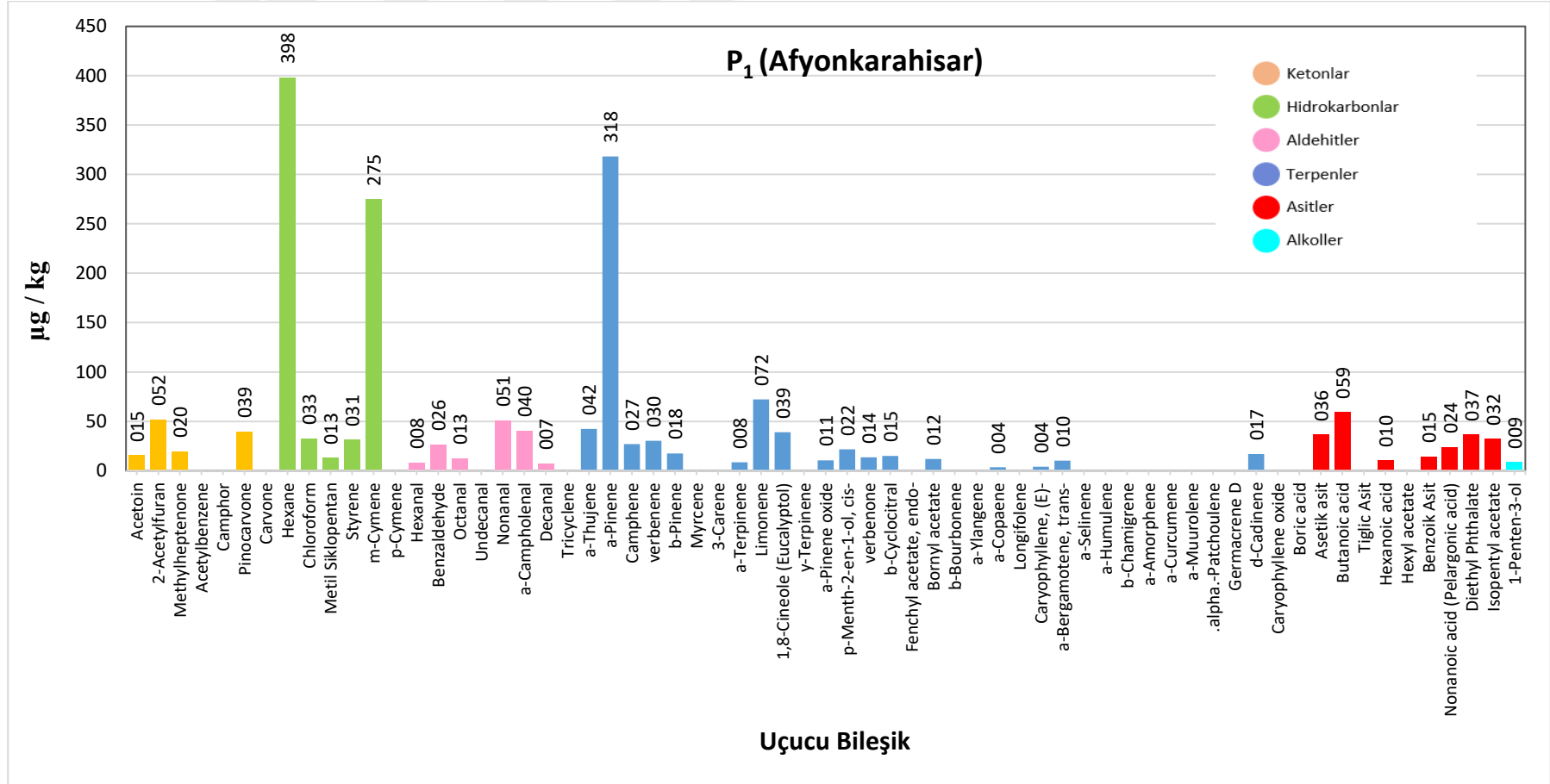
- protection. **Food Chemistry**, **123**(4):, 1019–1026. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.05.054>
- Mohdaly, Adel A A, Mahmoud, A. A., Roby, M. H. H., Smetanska, I., Ramadan, M. F., 2015. Phenolic extract from propolis and bee pollen: composition, antioxidant and antibacterial activities. **Journal of Food Biochemistry**, **39**(5):, 538–547.
- Mohtar, L. G., Messina, G. A., Bertolino, F. A., Pereira, S. V., Raba, J., Nazareno, M. A., 2020. Comparative study of different methodologies for the determination the antioxidant activity of Venezuelan propolis. **Microchemical Journal**, **158**:, 105244. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105244>
- Moise, A. R., Bobiş, O., 2020. Baccharis dracunculifolia and dalbergia ecastophyllum, main plant sources for bioactive properties in green and red brazilian propolis. **Plants**, **9**(11):, 1–23. <https://doi.org/10.3390/plants9111619>
- Muik, B., Lendl, B., Molina-Díaz, A., Ayora-Cañada, M. J., 2005. Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy. **Chemistry and Physics of Lipids**, **134**(2):, 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2005.01.003>
- Nina, N., Quispe, C., Jiménez-Aspee, F., Theoduloz, C., Feresín, G. E., Lima, B., Leiva, E., Schmeda-Hirschmann, G., 2015. Antibacterial activity, antioxidant effect and chemical composition of propolis from the Región del Maule, central Chile. **Molecules**, **20**(10):, 18144–18167. <https://doi.org/10.3390/molecules201018144>
- Nunes, C. A., Guerreiro, M. C., 2012. Characterization of Brazilian green propolis throughout the seasons by headspace GC/MS and ESI-MS. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, **92**(2):, 433–438. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4596>
- Okhli, S., Mirzaei, H., Hosseini, S. E., 2020. Antioxidant activity of citron peel (Citrus medica L.) essential oil and extract on stabilization of sunflower oil. **OCL - Oilseeds and Fats, Crops and Lipids**, **27**:. <https://doi.org/10.1051/ocl/2020022>
- Osés, S. M., Marcos, P., Azofra, P., de Pabl, A., Fernández-Muñoz, M. Á., Sancho, M. T., 2020. Phenolic profile, antioxidant capacities and enzymatic inhibitory activities of propolis from different geographical areas: Needs for analytical harmonization. **Antioxidants**, **9**(1):, 20–35. <https://doi.org/10.3390/antiox9010075>
- Oses, S. M., Pascual-Mate, A., Fernandez-Muino, M. A., Lopez-Diaz, T. M., Sancho, M. T., 2016. Bioactive properties of honey with propolis. **Food Chemistry**, **196**:, 1215–1223. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.050>
- Osman, M., Taha, E., 2008. Antioxidant activity of water extract of propolis from different regions in Kafrel-Sheikh governorate. **Alex. Journal Food Science Technology**, **C**:, 83–89. Tarihinde adresinden erişildi <http://www.saudibi.com/files/image/pdf/conT6/138.doc>
- Özcan, M., 2000. Use of propolis extract as a natural antioxidant for plant oils. **Grasas y Aceites**, , 251–253. <https://doi.org/10.3989/gya.2000.v51.i4.420>
- Ozsoy, N., Candoken, E., Akev, N., 2009. Implications for degenerative disorders. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, **2**(2):, 99–106.
- Parr, A. J., Bolwell, G. P., 2000. Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, **80**(7):, 985–1012. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<985::AID-JSFA572>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<985::AID-JSFA572>3.0.CO;2-7)
- Pietta, P. G., Gardana, C., Pietta, A. M., 2002. Analytical methods for quality control of propolis. **Fitoterapia**, **73**:, S7–S20.

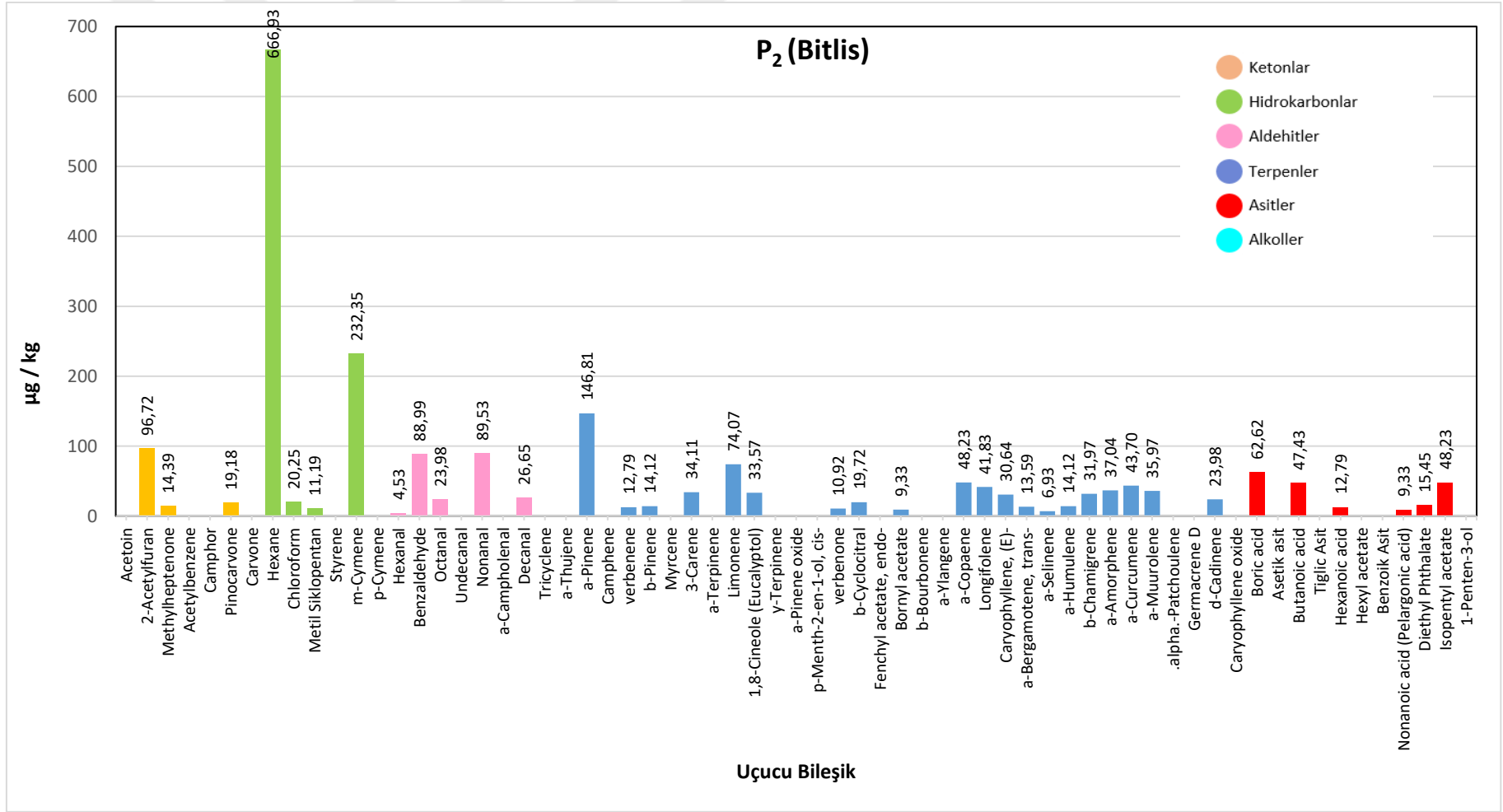
- Pino, J. A., Marbot, R., Delgado, A., Zumárraga, C., Sauri, E., 2006. Volatile Constituents of Propolis from Honey Bees and Stingless Bees from Yucatán. *Journal of Essential Oil Research*, **18**(1):, 53–56. <https://doi.org/10.1080/10412905.2006.9699384>
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C., 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, **26**(9–10):, 1231–1237.
- Rege, S., Momin, S., Wadekar, S., Pratap, A., Bhowmick, D., 2014. Effect of demethoxycurcumin and bisdemethoxycurcumin on antioxidant activity of curcumin in refined sunflower oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, **38**(1):, 296–303. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2012.00777.x>
- Sahinler, N., Kaftanoglu, O., 2005. Natural product propolis: chemical composition. *Natural Product Research*, **19**(2):, 183–188. <https://doi.org/10.1080/14786410410001704877>
- Santos, V., 2012. Propolis: alternative medicine for the treatment of oral microbial diseases. 20.09.2020 tarihinde <https://www.intechopen.com/books/alternative-medicine/antifungal-activity-of-propolis-oral-clinical-studies-in-humans> adresinden erişildi.
- Sforcin, J. M., Bankova, V., 2011. Propolis: Is there a potential for the development of new drugs?. *Journal of Ethnopharmacology*, **133**(2):, 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2010.10.032>
- Shahidi, F., 2005. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Processing Technologies. 04.10.2020 tarihinde <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/047167849X> adresinden erişildi.
- Shan, B., Cai, Y. Z., Sun, M., Corke, H., 2005. Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **53**(20):, 7749–7759. <https://doi.org/10.1021/jf051513y>
- Silici, S., Kutluca, S., 2005. Chemical composition and antibacterial activity of propolis collected by three different races of honeybees in the same region. *J Ethnopharmacol*, **99**(1):, 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2005.01.046>
- Singleton, V. L., Rossi, J. A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, **16**(3):, 144–158.
- Skaba, D., Morawiec, T., Tanasiewicz, M., Mertas, A., Bobela, E., Szliszka, E., Skucha-Nowak, M., Dawiec, M., Yamamoto, R., Ishiai, S., Makita, Y., Redzynia, M., Janoszka, B., Niedzielska, I., Król, W., 2013. Influence of the toothpaste with brazilian ethanol extract propolis on the oral cavity health. *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, **2013**:. <https://doi.org/10.1155/2013/215391>
- Socha, R., Galkowska, D., Bugaj, M., Juszczak, L., 2015. Phenolic composition and antioxidant activity of propolis from various regions of Poland. *Natural Product Research*, **29**(5):, 416–422. <https://doi.org/10.1080/14786419.2014.949705>
- Socha, Robert, Gałkowska, D., Bugaj, M., Juszczak, L., 2015. Phenolic composition and antioxidant activity of propolis from various regions of Poland. *Natural Product Research*, **29**(5):, 416–422. <https://doi.org/10.1080/14786419.2014.949705>
- Soltani, E. K., Cerezuela, R., Charef, N., Mezaache-Aichour, S., Esteban, M. A., Zerroug, M. M., 2017. Algerian propolis extracts: Chemical composition, bactericidal activity and in vitro effects on gilthead seabream innate immune responses. *Fish Shellfish Immunol*, **62**:, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.fsi.2017.01.009>

- Suja, K. P., Jayalekshmy, A., Arumughan, C., 2004. Free Radical Scavenging Behavior of Antioxidant Compounds of Sesame (*Sesamum indicum* L.) in DPPH• System. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**(4):, 912–915. <https://doi.org/10.1021/jf0303621>
- Sun, Y. E., Wang, W. D., Chen, H. W., Li, C., 2011. Autoxidation of unsaturated lipids in food emulsion. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **51**(5):, 453–466. <https://doi.org/10.1080/10408391003672086>
- Uçak, I., 2018. Determination of the Lipid Oxidation Level in Fish Oil Enriched With Propolis Extract. *Gıda / the Journal of Food*, (September):, 523–532. <https://doi.org/10.15237/gida.gd18031>
- Upadhyay, R., Mishra, H. N., 2015. A multivariate approach to optimise the synergistic blend of oleoresin rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and ascorbyl palmitate added into sunflower oil. *International Journal of Food Science & Technology*, **50**(4):, 974–981. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12738>
- Uygur Türk, M., 2017. *Ege Bölgesinde Üretilen Propolislerin Kimyasal Yapısı Ve Antifungal Aktivitesi*, (Yüksek Lisans Tezi). Uşak Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Velasco, J., Andersen, M. L., Skibsted, L. H., 2004. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, **85**(4):, 623–632. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.020>
- Wang, B., Yang, J., Cicalo, J., Ivanov, A., Zorian, Y., 2004. Reducing embedded SRAM test time under redundancy constraints. *Proceedings of the IEEE VLSI Test Symposium*, **86**:, 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.09.031>
- Warner, K., Eskin, N., 1995. Methods to access quality and stability of oils and fat-containing foods. 04.08.2020 tarihinde https://www.google.com/books?hl=tr&lr=&id=24-clOosAtcC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Methods+to+Assess+Quality+and+Stability+of+Oils+and+Fat-Containing+Foods&ots=paSZQRyIVq&sig=TjJ5EwV-9OvRDN6vNEYKwS_LRuM adresinden erişildi
- Yang, H., Dong, Y., Du, H., Shi, H., Peng, Y., Li, X., 2011. Antioxidant compounds from propolis collected in Anhui, China. *Molecules*, **16**(4):, 3444–3455. <https://doi.org/10.3390/molecules16043444>
- Yanishlieva, N. V., Marinova, E. M., 2001. Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **103**(11):, 752–767. [https://doi.org/Doi 10.1002/1438-9312\(200111\)103:11<752::Aid-Ejlt752>3.3.Co;2-S](https://doi.org/Doi 10.1002/1438-9312(200111)103:11<752::Aid-Ejlt752>3.3.Co;2-S)
- Yavuz, C., 2011. *Türkiye'nin Bazı İllerinden Toplanan Propolislerin Antimikrobiyal, Antioksidan Aktiviteleri ve Biyoaktif Bileşenlerinin Tayini*, (Yüksek Lisans Tezi). Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yim, H. S., Chye, F. Y., Liow, M. L., Ho, C. W., 2013. Antioxidant Potential of Pleurotus porrigens Extract and Application in Sunflower Oil during Accelerated Storage. *Chiang Mai Journal of Science*, **40**(1):, 34–48.
- Yoshida, H., Kondo, I., Kajimoto, G., 1992. Participation of Free Fatty-Acids in the Oxidation of Purified Soybean Oil during Microwave-Heating. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **69**(11):, 1136–1140. <https://doi.org/Doi 10.1007/Bf02541050>

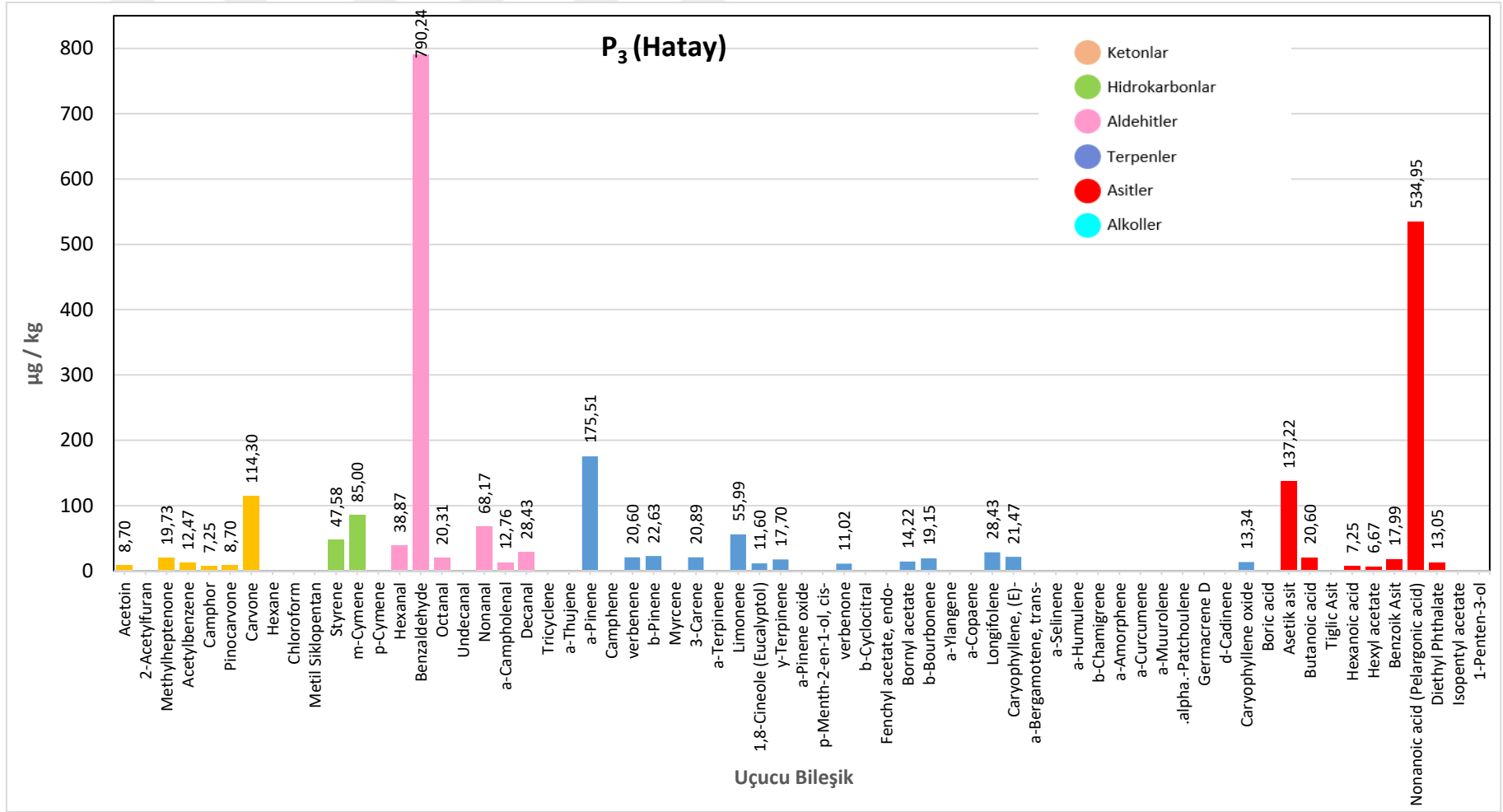
- Zaborowska, Z., Przygonski, K., Biliska, A., 2012. Antioxidative effect of thyme (*Thymus vulgaris*) in sunflower oil. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, **11**(3);, 283–291. Tarihinde adresinden erişildi
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22744949>
- Zhang, Y., Yang, L., Zu, Y. G., Chen, X. Q., Wang, F. J., Liu, F., 2010. Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. *Food Chemistry*, **118**(3);, 656–662. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.038>



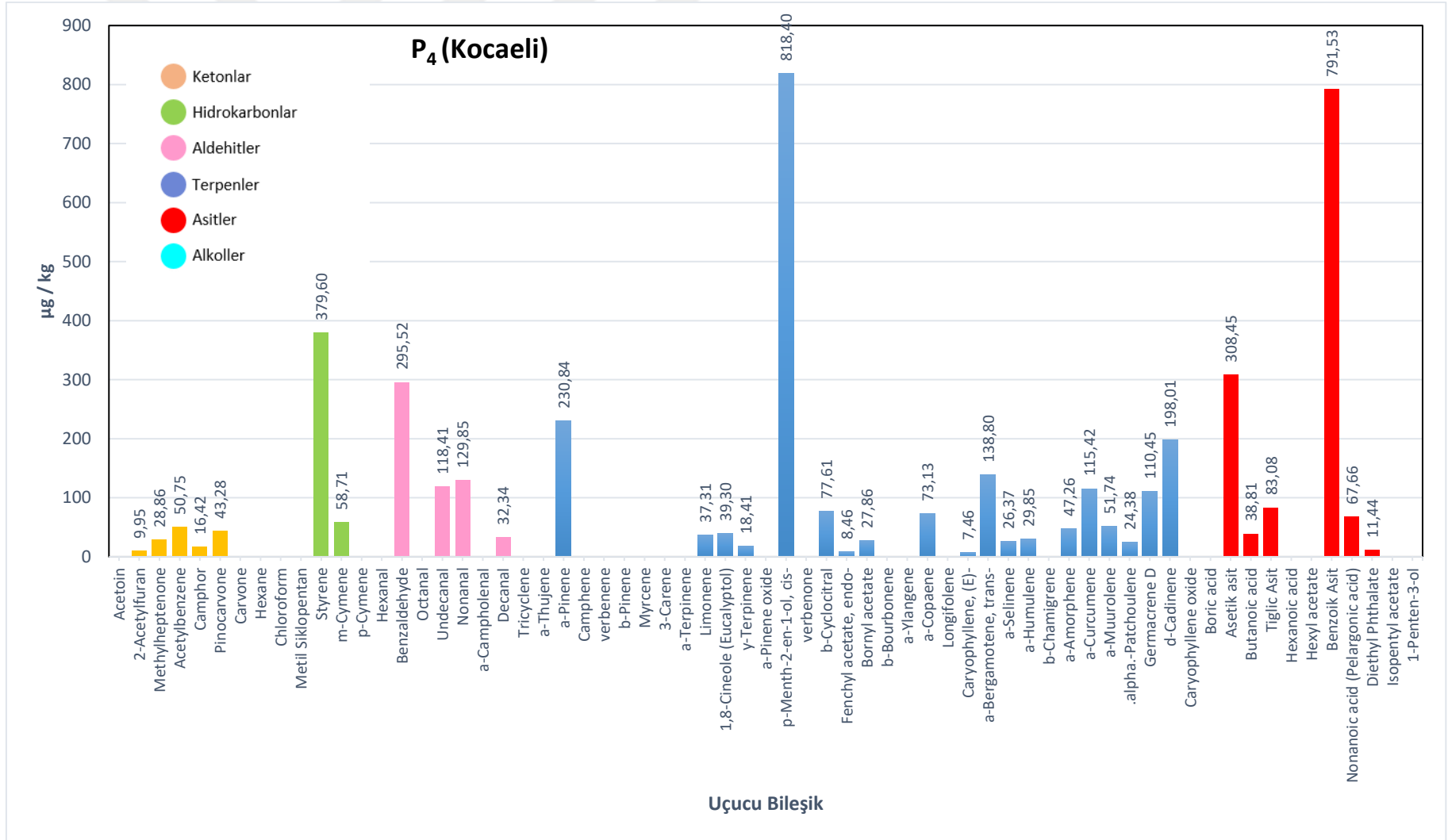
Ek 1. P₁ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



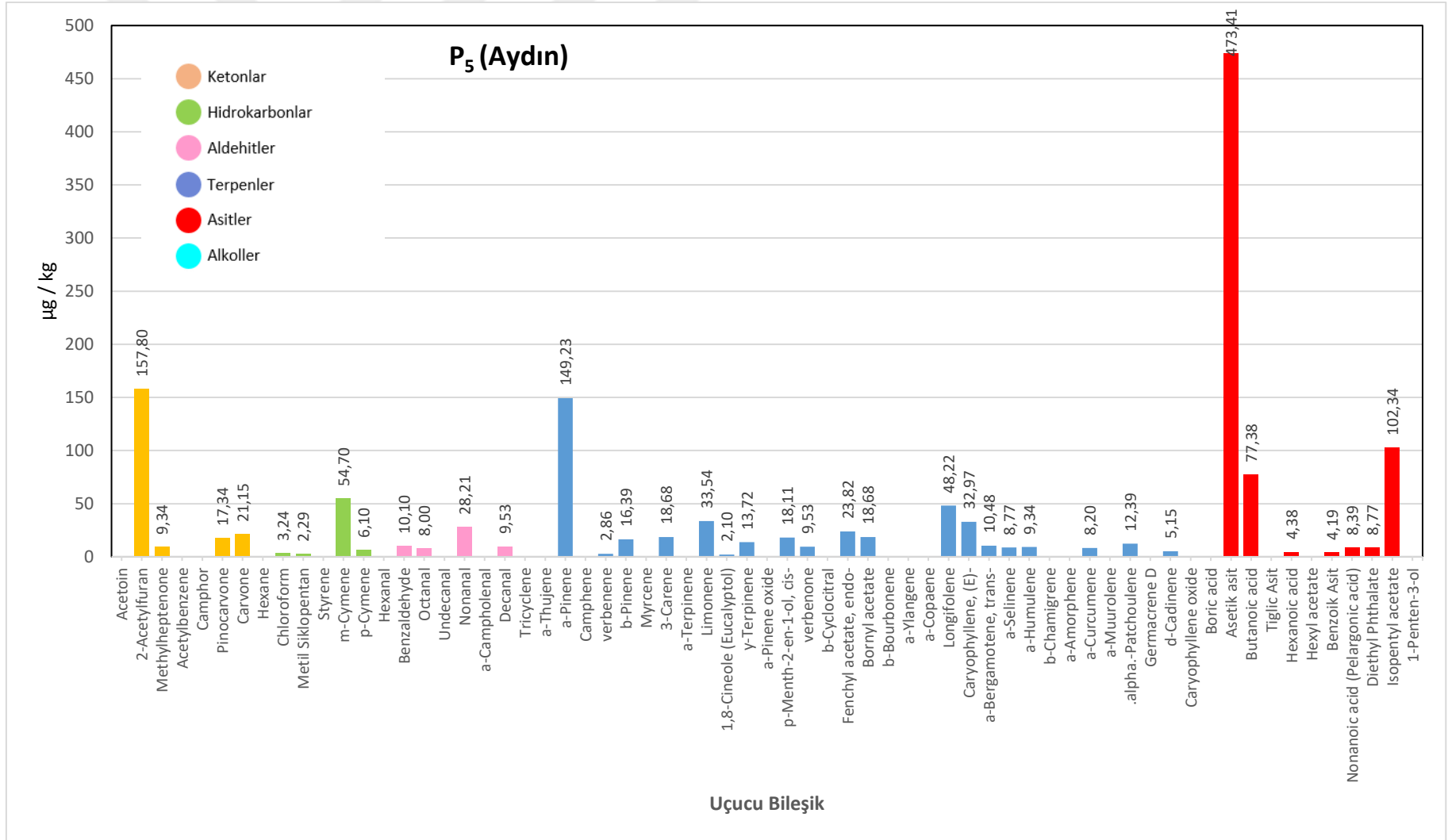
Ek 2. P₂ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



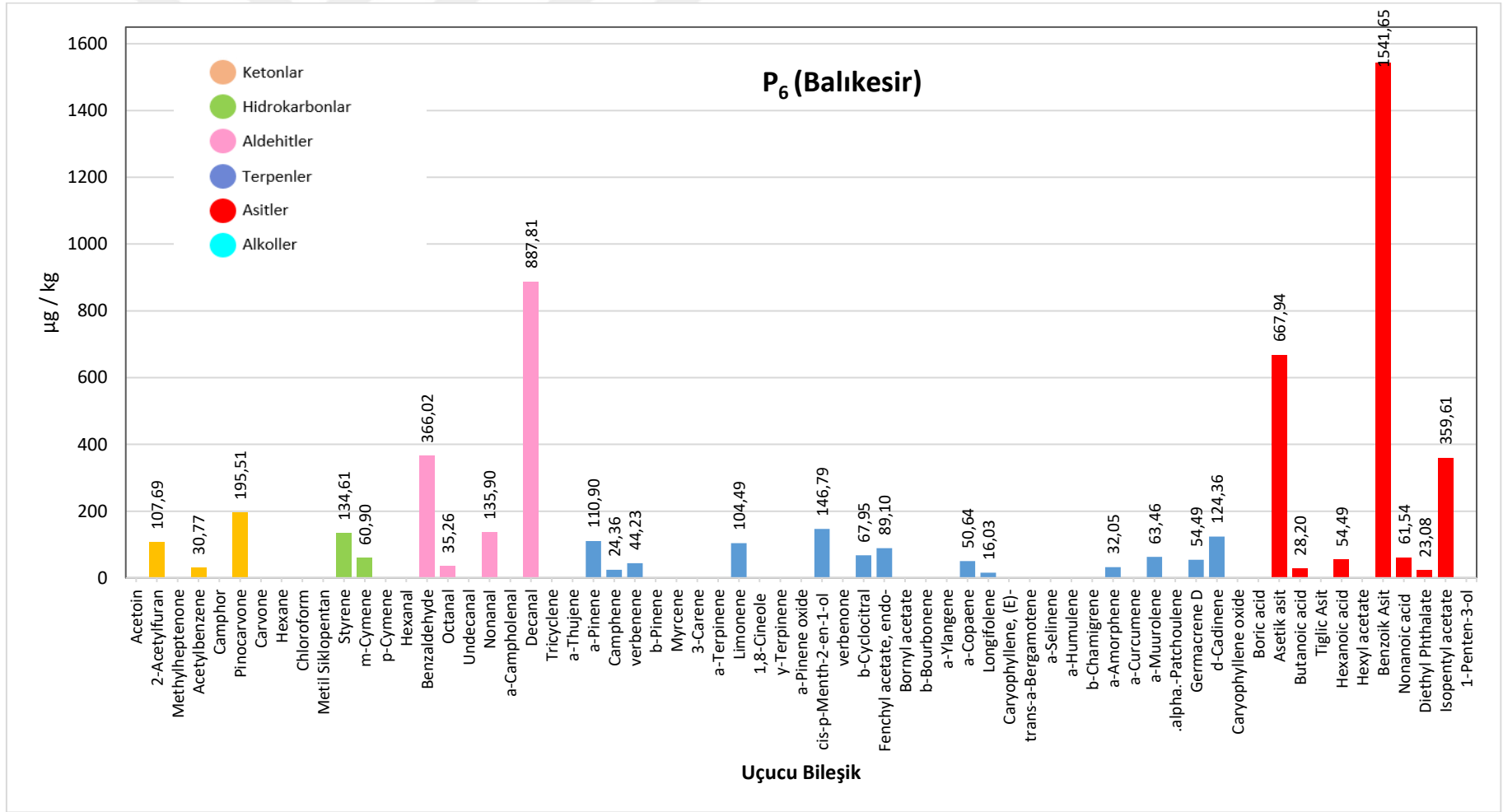
Ek 3. P₃ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



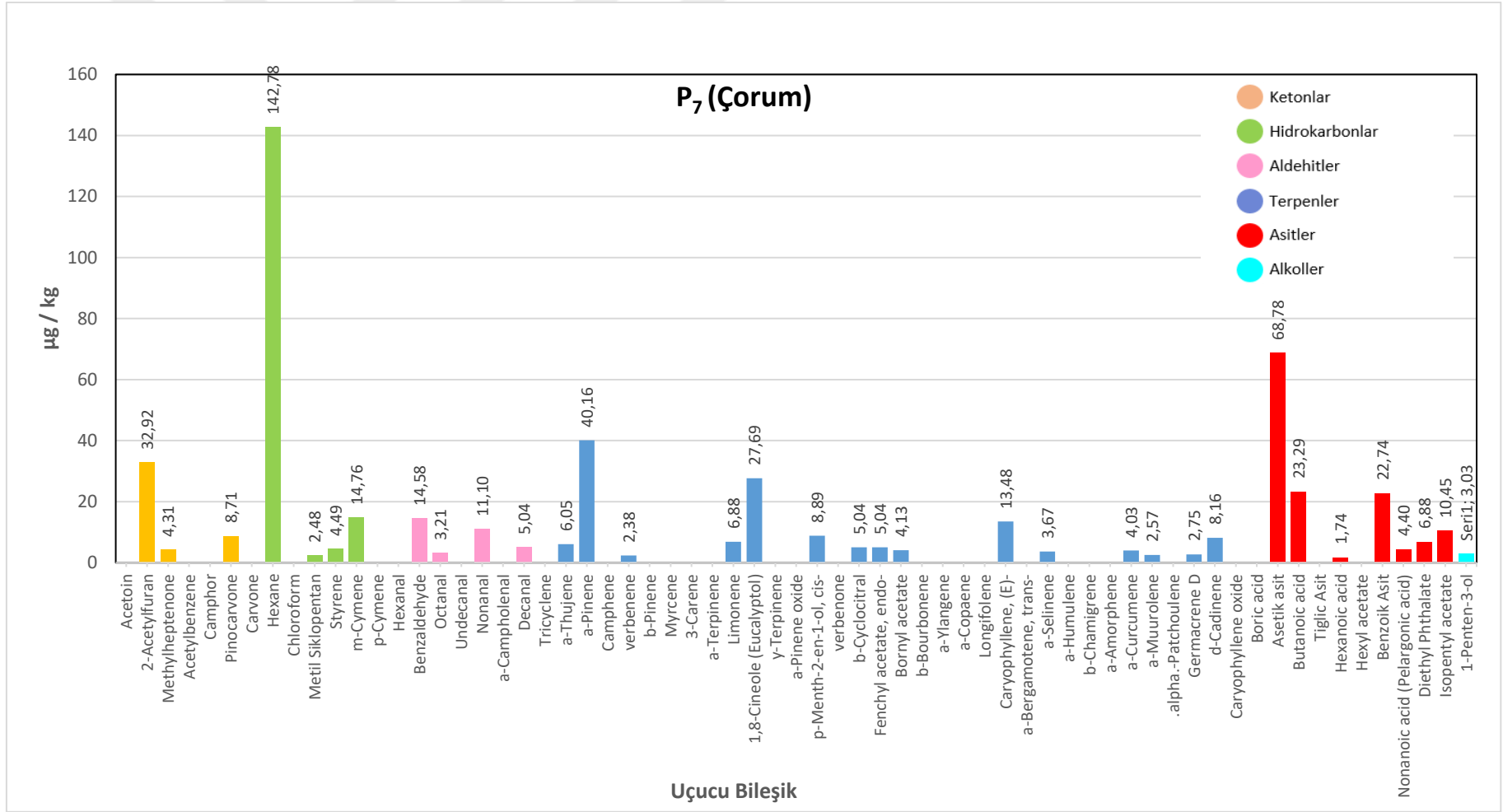
Ek 4. P₄ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



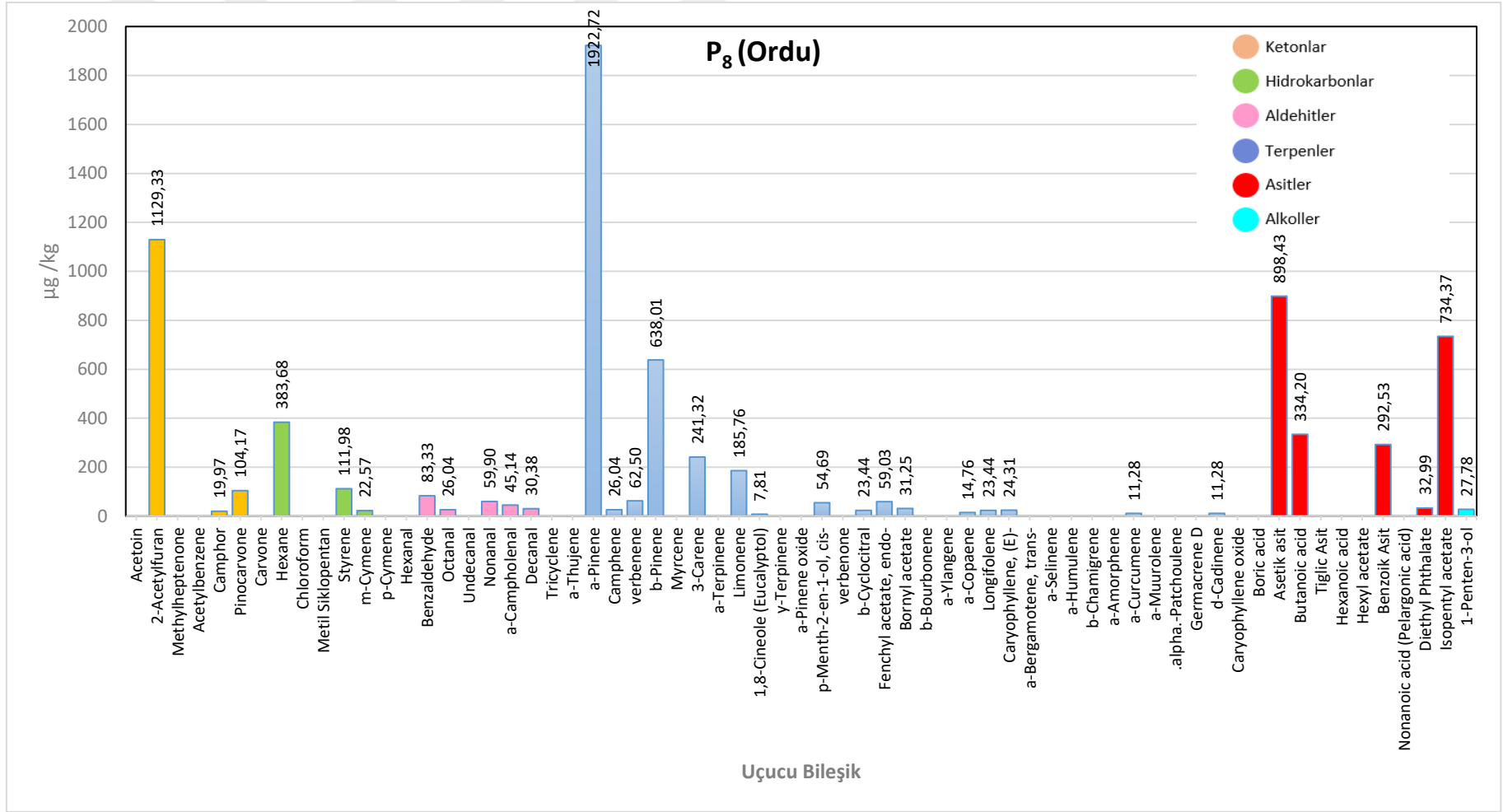
Ek 5. P₅ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



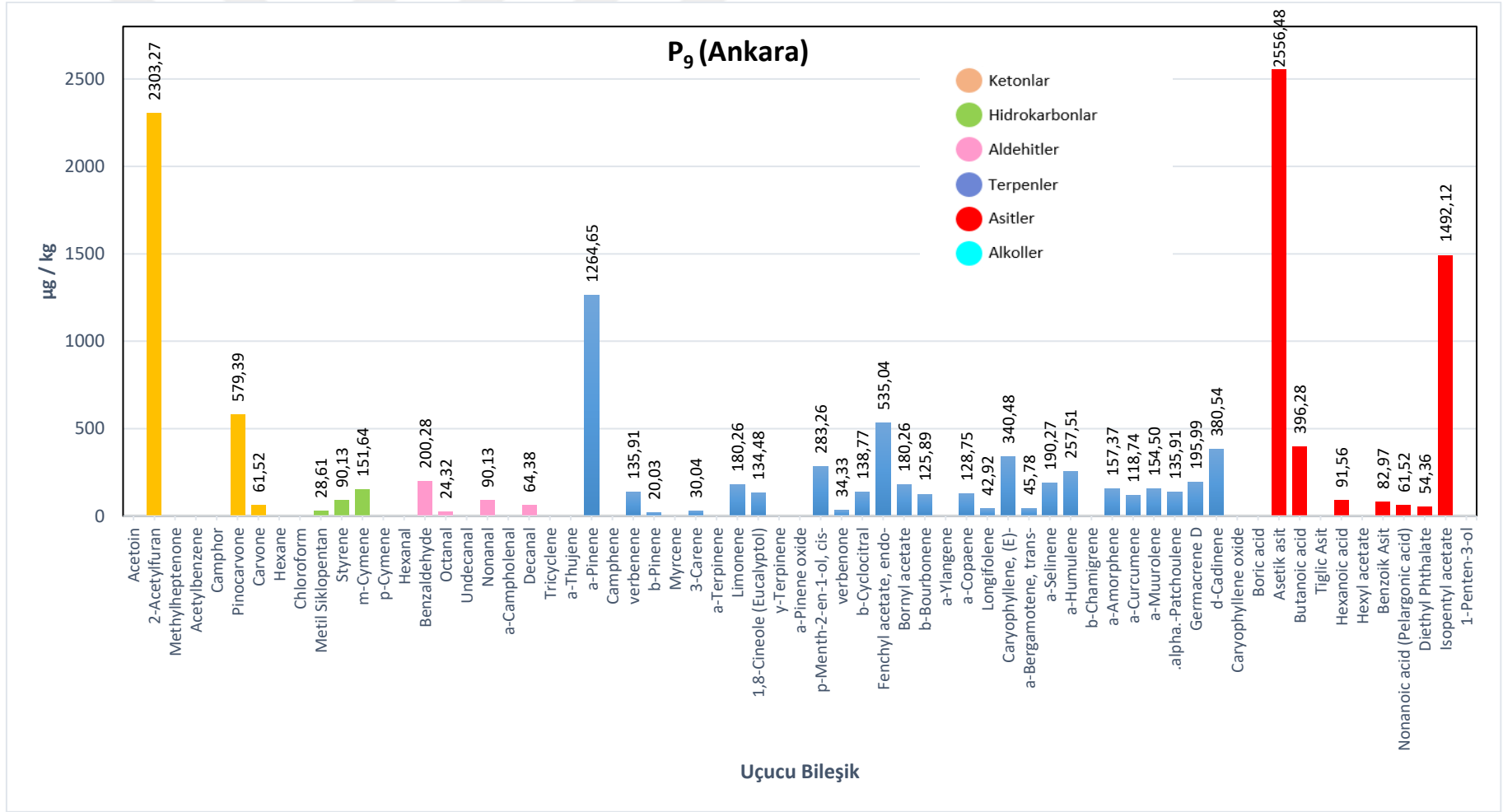
Ek 6. P₆ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



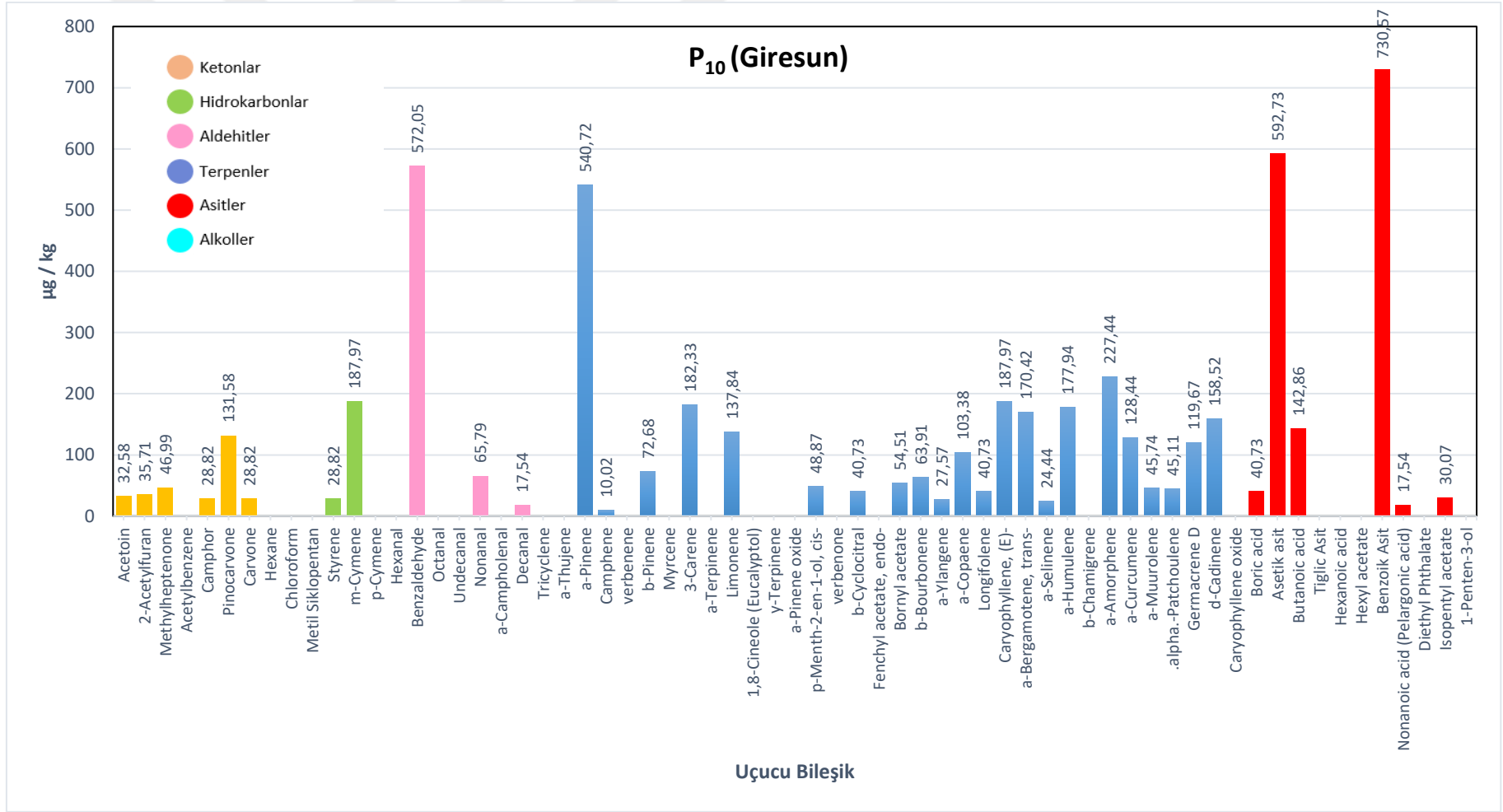
Ek 7. P₇ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



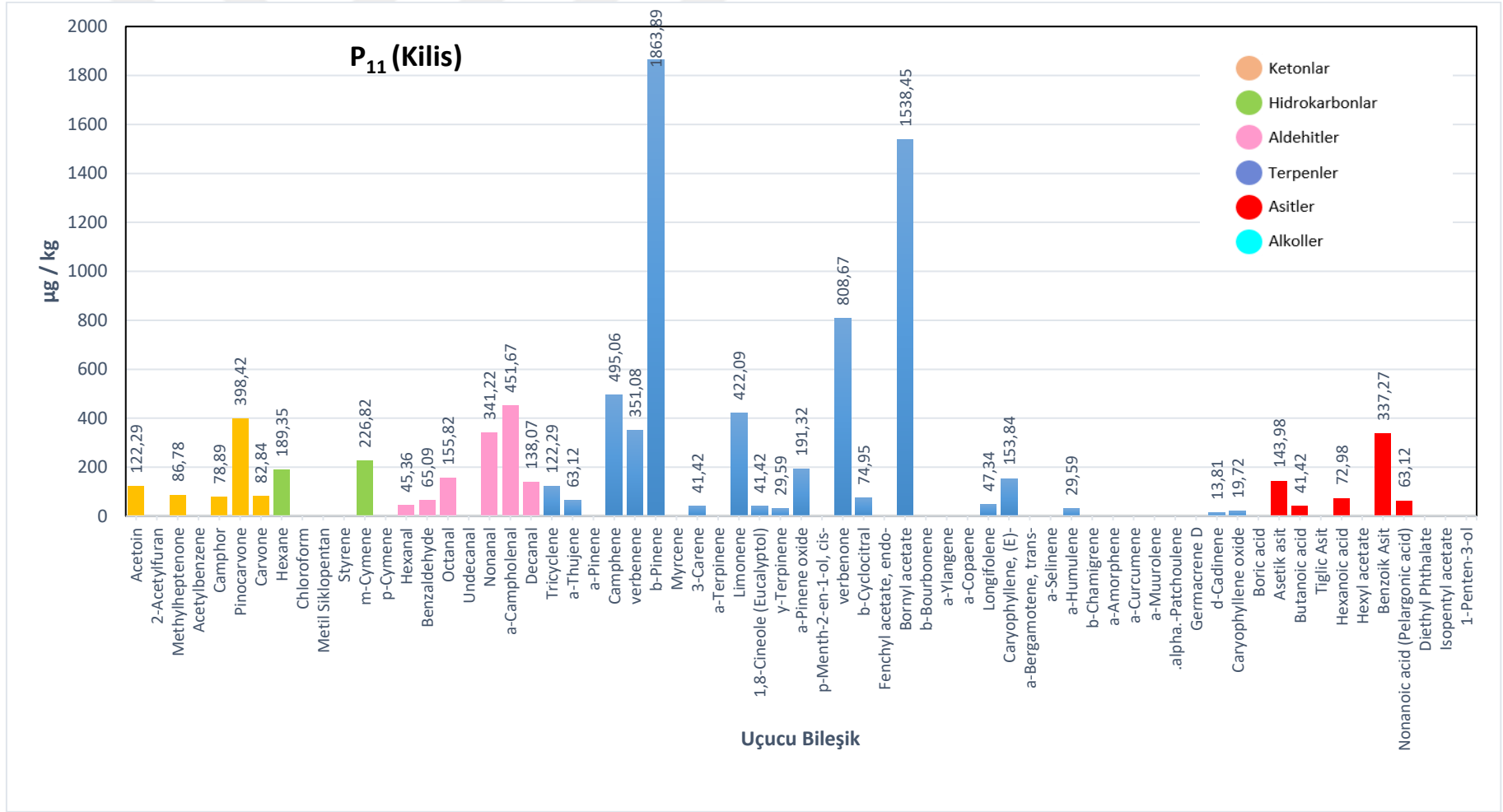
Ek 8. P₈ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



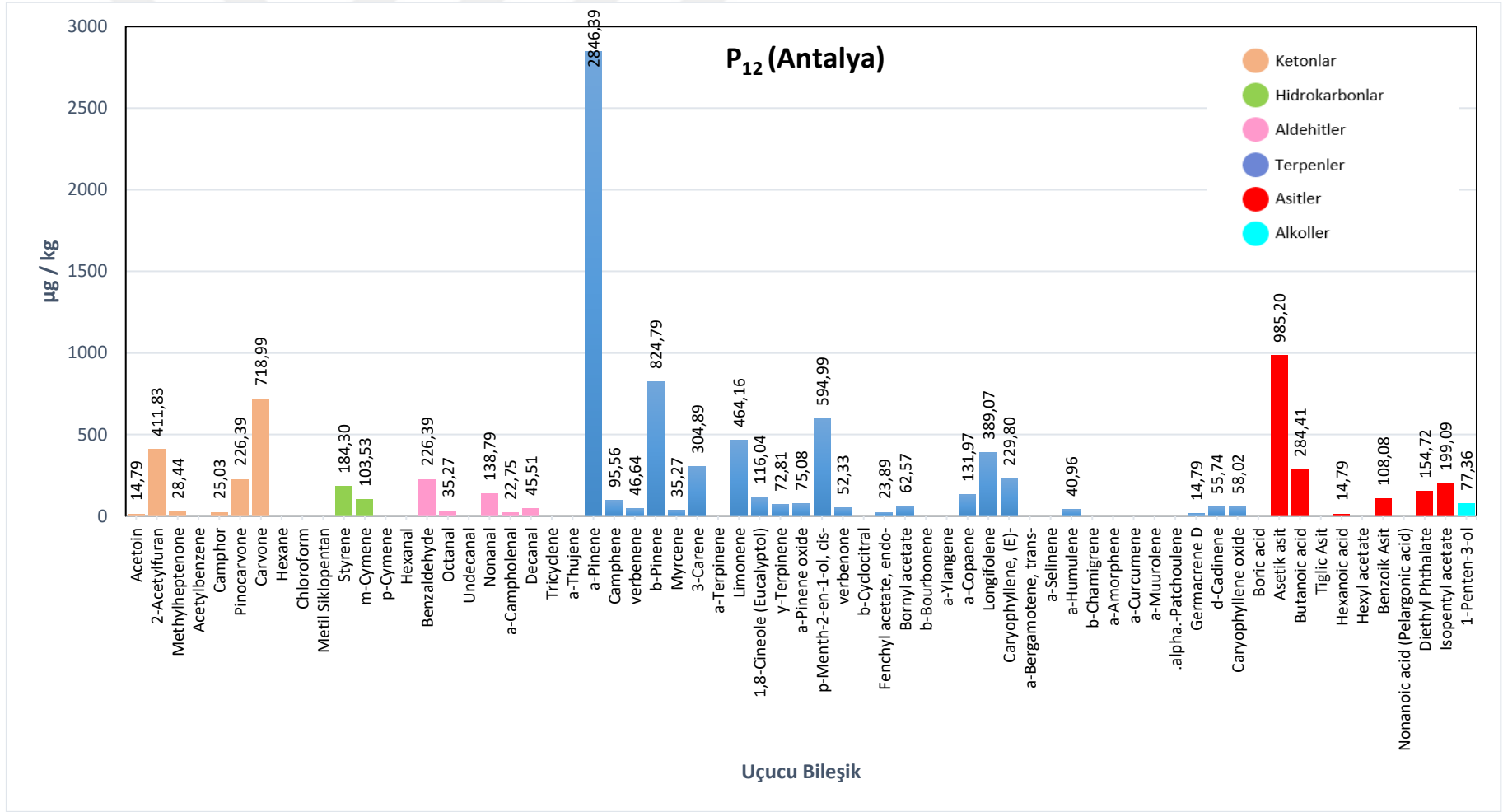
Ek 9. P₉ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



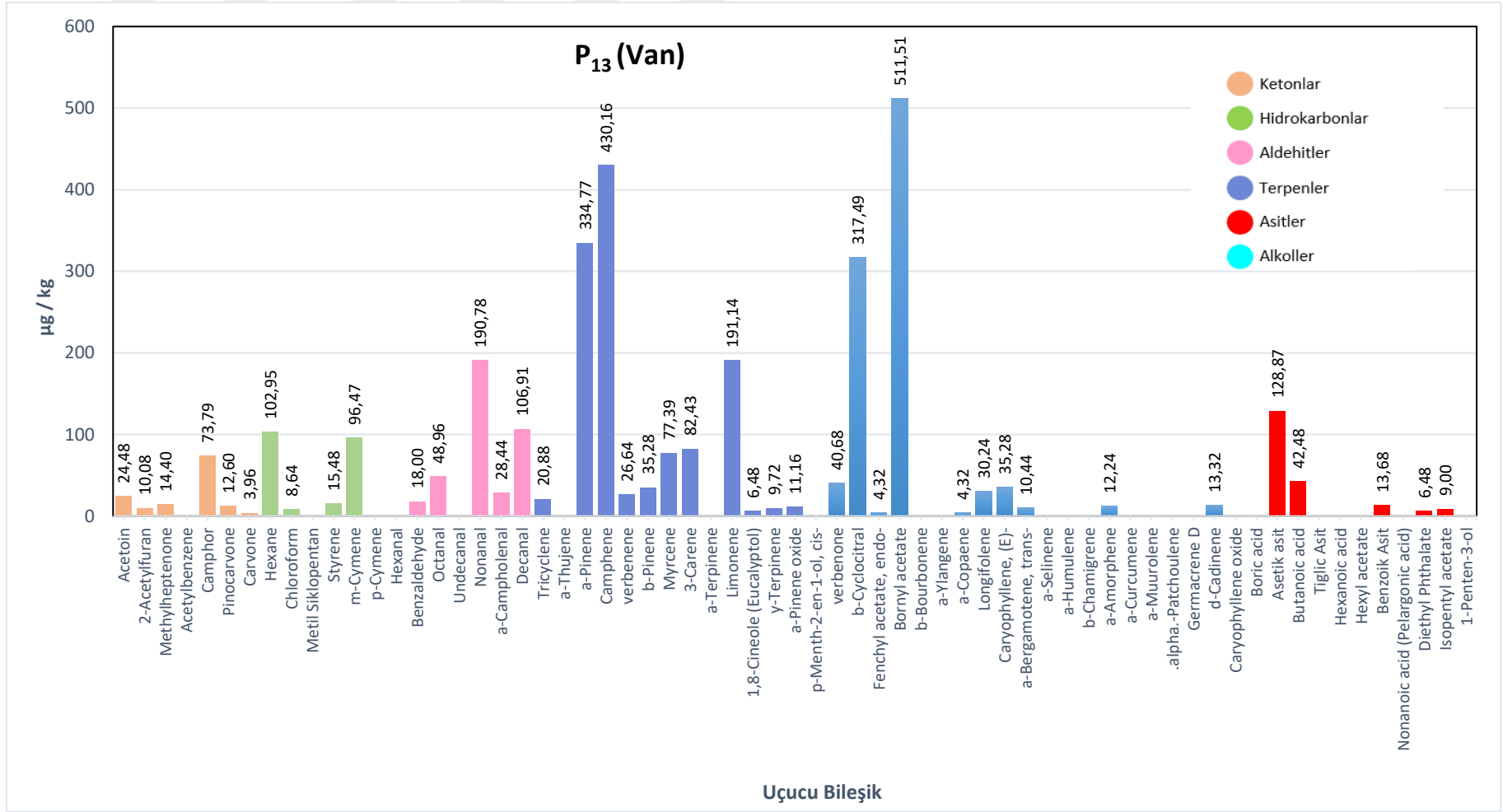
Ek 10. P₁₀ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



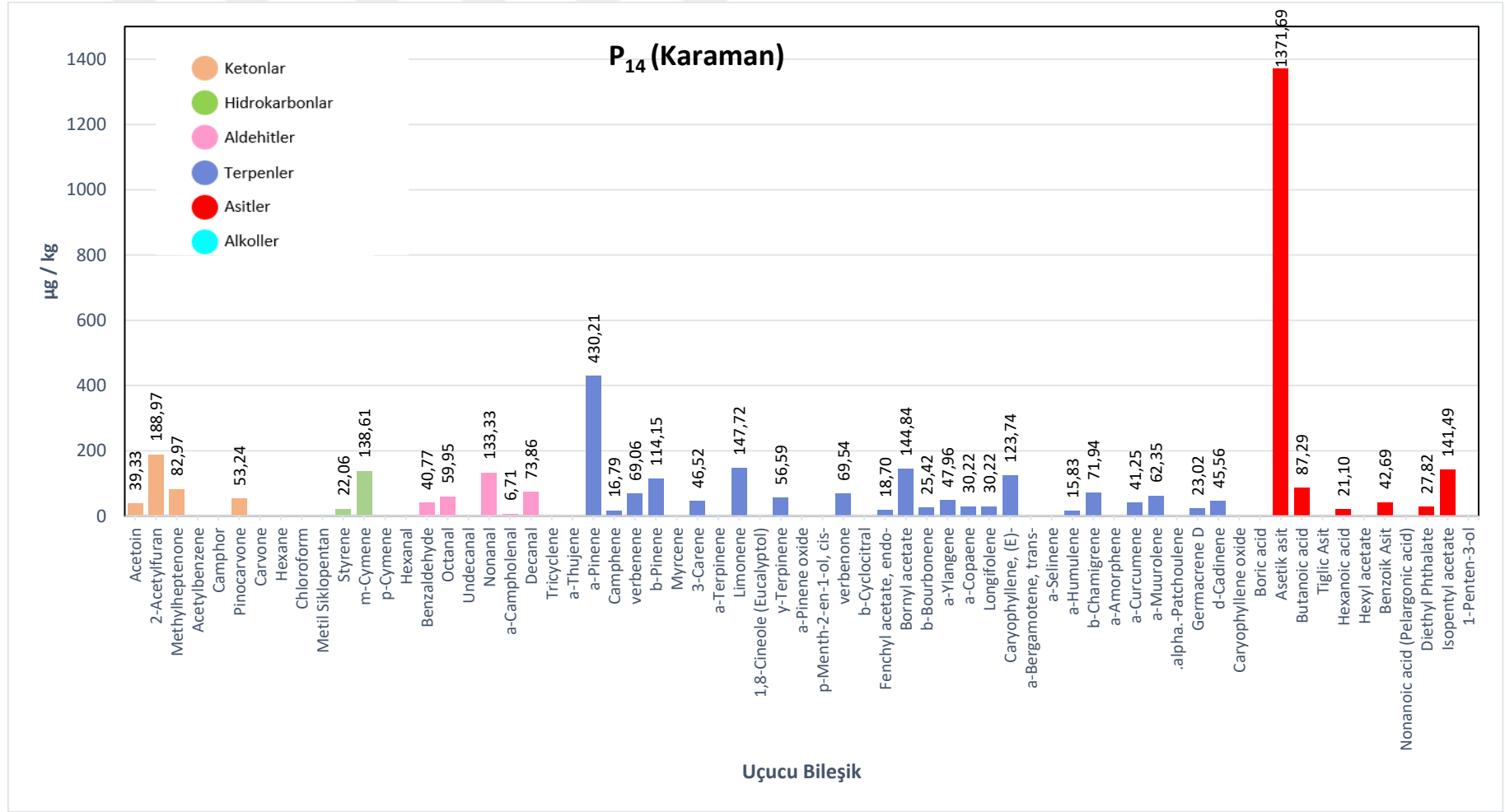
Ek 11. P₁₁ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



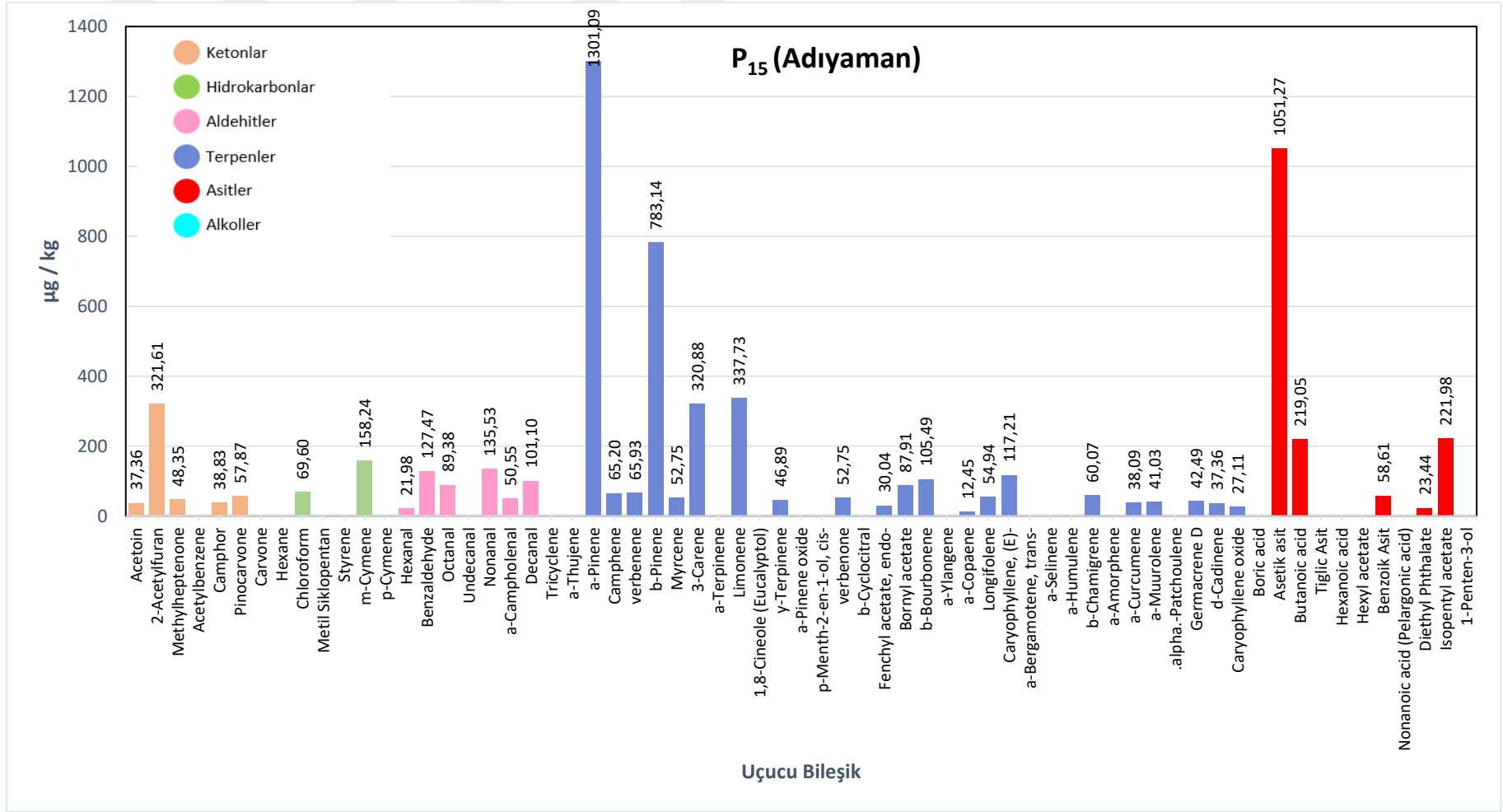
Ek 12. P₁₂ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



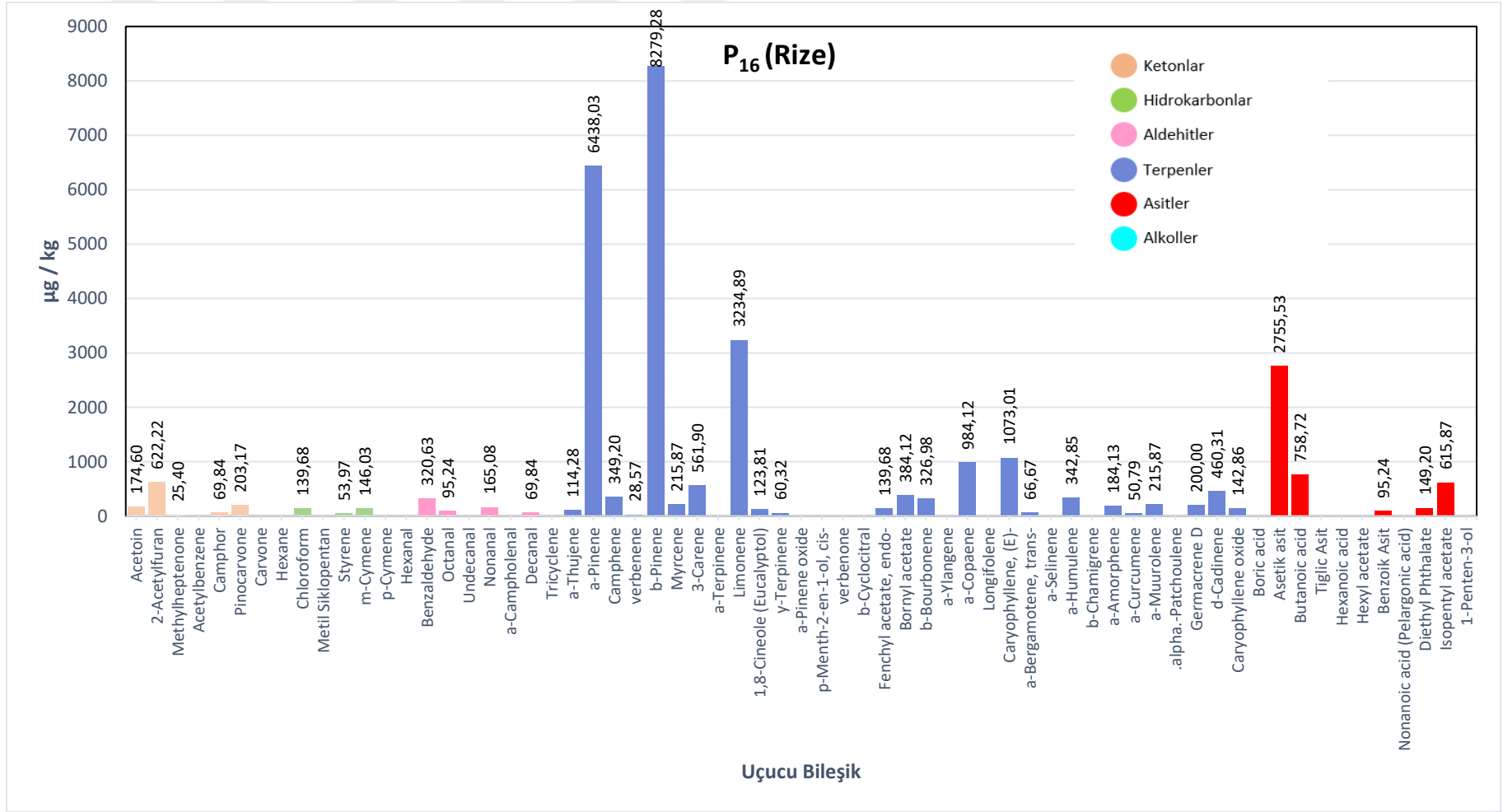
Ek 13. P₁₃ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



Ek 14. P₁₄ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



Ek 15. P₁₅ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.



Ek 16. P₁₆ propolisinde belirlenen uçucu bileşenler.

Ek 17. Propolislerde belirlenen uçucu bileşikler (%)

Uçucu Bileşen	RI	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
Ketonlar																	
Acetoin	714	0.81		0.36							0.61	1.31	0.14	0.77	0.94	0.57	0.57
2-Acetylfuran	910	2.71	4.45		0.22	10.86	1.92	6.25	14.72	17.01	0.67		3.90	0.32	4.54	4.93	2.04
Methylheptenone	988	1.03	0.66	0.81	0.63	0.64		0.82			0.88	0.93	0.27	0.45	1.99	0.74	0.08
Acetylbenzene	1067			0.51	1.11		0.55										
Camphor	1144			0.30	0.36				0.26		0.54	0.84	0.24	2.33		0.60	0.23
Pinocarvone	1162	2.07	0.88	0.36	0.95	1.19	3.48	1.65	1.36	4.28	2.46	4.26	2.15	0.40	1.28	0.89	0.67
Carvone	1218			4.69		1.46				0.45	0.54	0.89	6.82	0.12			
Hidrokarbonlar																	
Hexane	726	20.87	30.68					27.11	5.00			2.02		3.25			
Chloroform	731	1.72	0.93			0.22								0.27		1.07	0.46
Metil Siklopentan	733	0.68	0.51			0.16		0.47		0.21							
Styrene	893	1.64		1.95	8.31		2.40	0.85	1.46	0.67	0.54		1.75	0.49	0.53		0.18
m-Cymene	1020	14.42	10.69	3.49	1.28	3.76	1.08	2.80	0.29	1.12	3.52	2.42	0.98	3.04	3.33	2.43	0.48
p-Cymene	1025					0.42											
Aldehitler																	
Hexanal	810	0.44	0.21	1.59								0.48				0.34	
Benzaldehyde	967	1.38	4.09	32.40	6.47	0.70	6.51	2.77	1.09	1.48	10.70	0.70	2.15	0.57	0.98	1.96	1.05
Octanal	1003	0.66	1.10	0.83		0.55	0.63	0.61	0.34	0.18		1.67	0.33	1.55	1.44	1.37	0.31
Undecanal	1070				2.59												
Nonanal	1104	2.67	4.12	2.80	2.84	1.94	2.42	2.11	0.78	0.67	1.23	3.65	1.32	6.02	3.20	2.08	0.54
a-Campholenal	1125	2.12		0.52					0.59			4.83	0.22	0.90	0.16	0.78	
Decanal	1205	0.37	1.23	1.17	0.71	0.66	15.80	0.96	0.40	0.48	0.33	1.48	0.43	3.37	1.77	1.55	0.23
Terpenler																	
Tricyclene	921											1.31		0.66			
a-Thujene	930	2.22						1.15				0.67					0.38
a-Pinene	937	16.70	6.75	7.20	5.05	10.27	1.97	7.63	25.05	9.34	10.11		26.99	10.57	10.33	19.96	21.15
Camphene	952	1.42					0.43		0.34		0.19	5.29	0.91	13.58	0.40	1.00	1.15
verbenene	965	1.59	0.59	0.84		0.20	0.79	0.45	0.81	1.00		3.75	0.44	0.84	1.66	1.01	0.09
b-Pinene	979	0.92	0.65	0.93		1.13			8.31	0.15	1.36	19.93	7.82	1.11	2.74	12.02	27.20

Ek 17. Propolislerde belirlenen uçucu bileşikler (%) (Devamı)

Uçucu Bileşen	RI	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
Myrcene	997												0.33	2.44		0.81	0.71
3-Carene	1005		1.57	0.86		1.29			3.14	0.22	3.41	0.44	2.89	2.60	1.12	4.92	1.85
a-Terpinene	1017	0.44															
Limonene	1027	3.79	3.41	2.30	0.82	2.31	1.86	1.31	2.42	1.33	2.58	4.51	4.40	6.03	3.55	5.18	10.63
1.8-Cineole	1032	2.04	1.54	0.48	0.86	0.14		5.26	0.10	0.99		0.44	1.10	0.20			0.41
y-Terpinene	1060			0.73	0.40	0.94						0.32	0.69	0.31	1.36	0.72	0.20
a-Pinene oxide	1095	0.55										2.05	0.71	0.35			
cis-p-Menth-2-en-1-ol	1126	1.13			17.91	1.25	2.61	1.69	0.71	2.09	0.91		5.64				
verbenone	1206	0.71	0.50	0.45		0.66				0.25		8.65	0.50	1.28	1.67	0.81	
b-Cyclocitral	1220	0.79	0.91		1.70		1.21	0.96	0.31	1.02	0.76	0.80		10.02			
Fenchyl acetate, endo-	1243				0.19	1.64	1.59	0.96	0.77	3.95			0.23	0.14	0.45	0.46	0.46
Bornyl acetate	1285	0.63	0.43	0.58	0.61	1.29		0.78	0.41	1.33	1.02	16.45	0.59	16.14	3.48	1.35	1.26
b-Bourbonene	1290			0.79						0.93	1.20				0.61	1.62	1.07
a-Ylangene	1322										0.52				1.15		
a-Copaene	1376	0.18	2.22		1.60		0.90		0.19	0.95	1.93		1.25	0.14	0.73	0.19	3.23
Longifolene	1400		1.92	1.17		3.32	0.29		0.31	0.32	0.76	0.51	3.69	0.95	0.73	0.84	
Caryophyllene, (E)-	1419	0.21	1.41	0.88	0.16	2.27		2.56	0.32	2.51	3.52	1.64	2.18	1.11	2.97	1.80	3.52
trans-a-Bergamotene	1432	0.53	0.63		3.04	0.72				0.34	3.19			0.33			0.22
a-Selinene	1433		0.32		0.58	0.60		0.70		1.41	0.46						
a-Humulene	1466		0.65		0.65	0.64				1.90	3.33	0.32	0.39		0.38		1.13
b-Chamigrene	1474		1.47												1.73	0.92	
a-Amorphene	1475		1.70		1.03		0.57			1.16	4.25			0.39			0.60
a-Curcumene	1486		2.01		2.53	0.56		0.77	0.15	0.88	2.40				0.99	0.58	0.17
a-Murolene	1498		1.65		1.13		1.13	0.49		1.14	0.86				1.50	0.63	0.71
.alpha.-Patchoulene	1501				0.53	0.85				1.00	0.84						
Germacrene D	1502				2.42		0.97	0.52		1.45	2.24		0.14		0.55	0.65	0.66
δ-Cadinene	1524	0.89	1.10		4.33	0.35	2.21	1.55	0.15	2.81	2.97	0.15	0.53	0.42	1.09	0.57	1.51
Caryophyllene oxide	1532			0.55								0.21	0.55			0.42	0.47

Ek 17. Propolislerde belirlenen uçucu bileşikler (%) (Devamı)

Uçucu Bileşen	RI	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
Asitler																	
Boric acid	698		2.88								0.76						
Asetik asit	717	1.91		5.63	6.75	32.59	11.89	13.06	11.71	18.88	11.09	1.54	9.34	4.07	32.95	16.13	9.05
Butanoic acid	807	3.12	2.18	0.84	0.85	5.33	0.50	4.42	4.35	2.93	2.67	0.44	2.70	1.34	2.10	3.36	2.49
Tiglic Asit	954				1.82												
Hexanoic acid	990	0.54	0.59	0.30		0.30	0.97	0.33		0.68		0.78	0.14		0.51		
Hexyl acetate	1007			0.27													
Benzoik Asit	1186	0.76		0.74	17.32	0.29	27.43	4.32	3.81	0.61	13.67	3.61	1.02	0.43	1.03	0.90	0.31
Nonanoic acid	1275	1.26	0.43	21.93	1.48	0.58	1.10	0.84		0.45	0.33	0.67					
Diethyl Phthalate	1540	1.92	0.71	0.54	0.25	0.60	0.41	1.31	0.43	0.40			1.47	0.20	0.67	0.36	0.49
Isopentyl acetate	878	1.70	2.22			7.04	6.40	1.99	9.57	11.02	0.56		1.89	0.28	3.40	3.41	2.02
Alkoller																	
1-Penten-3-ol	750	0.46						0.57	0.36				0.73				



ÖZ GEÇMİŞ

Adıyaman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümünden 2016 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul’da bir hazır yemek firmasında gıda mühendisi olarak bir yıl çalıştı. 2016-2017 öğretim yılında Yeni Yüzyıl Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği alanında yüksek lisansını tamamlayarak mezun oldu. Sonrasında Bitlis Tatvan’da B Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı olarak çalışmaya başlayıp burada ikametini devam ettirdi. 2018 Şubat ayında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yağ Teknolojisi alanında yüksek lisans öğrenimine başladı. Şu anda bir firmada B Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı olarak çalışmaktadır.