

T.C.
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

TÜRKİYE’DE ÜRETİLEN BAZI ÇİÇEK VE SALGI BALLARININ
FENOLİK ASİT VE FLAVONOİD PROFİLİNİN BELİRLENMESİ

Mohammed Ishag HAROUN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2006

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Nevzat ARTIK danışmanlığında, Mohammed Ishag HAROUN tarafından hazırlan “Türkiye’de Üretilen Bazı Çiçek ve Salgı ballarının Fenolik asit ve Flavonoid Profilinin Belirlenmesi” adlı tez çalışması 11/10/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Nevzat ARTIK

Ankara Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Çetin FIRATLI

Ankara Üniversitesi, Zootekni Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Levent BAYINDIRLI

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU

Ankara Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

Ankara Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU

Enstitü Müdür

ÖZET

Doktora Tezi

TÜRKİYE’DE ÜRETİLEN BAZI ÇİÇEK VE SALGI BALLARININ FENOLİK ASİT VE FLAVONOİD PROFİLİNİN BELİRLENMESİ

Mohammed Ishag HAROUN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim dalı

Danışman: Prof. Dr. Nevzat ARTIK

Bu çalışmada, Türkiye’de üretilen bazı çiçek ve salgı ballarının karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. İki ana bal çeşidi olan, salgı ve çiçek ballarından toplam 44 bal numunesi kullanılmıştır. Salgı balları, çam ve meşe ballarıdır. Çiçek balları ise, pamuk (*Gossypium barbadense*), kestane (*Castanea sp.*), ayçiçek (*Helianthus annuus*), yayla, karışık çiçek ve narenciye ballarıdır. Bu ballarda bazı fiziksel ve kimyasal analizler gerçekleştirilmiş ve daha sonra HPLC kullanılarak farklı ballarının fenolik asit ve flavonoid profilleri belirlenmiştir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından; çam balları, yüksek pH değeri (4,36), düşük früktoz ve glukoz (30,61 ve 23,51 g/100g), düşük glukoz/nem oranı (1,49) göstermiştir. Meşe balı, en yüksek pH (5,05), düşük früktoz ve glukoz (30,37 ve 19,65 g/100g) ve çok koyu renk değerini (L = 23,84) içermiştir. Kestane balı, çok yüksek pH (4,81), en yüksek protein (1292,75 µg/g), düşük glukoz (21,89 g/100g), en yüksek früktoz/glukoz (1,69) ve en düşük glukoz/nem oranı (1,32) değerlerini içermiştir. Pamuk balı, oldukça yüksek pH (3,92), en yüksek glukoz (34,73 g/100g), en düşük früktoz/glukoz (1,12), en yüksek glukoz/nem (2,03) ve çok açık renk değerini (L = 29,42) içermiştir. Ayçiçek balı, en düşük pH (3,38), en yüksek früktoz (40,01 g/100g) ve çok yüksek glukoz (33,40 g/100g) içeriklerine sahiptir. Bu çalışmada ayrıca, HPLC kullanılarak 15 fenolik bileşik saptanmıştır. Fenolik asitlerden kafeik ve p-kumarik asit; flavonoidlerden ise pinokembrin ve krisin bu araştırmada kullanılan bütün ballarda saptanmıştır. Bütün salgı balları, yüksek konsantrasyonlarda protokateşik asit içerirken çiçek ballarının tamamına yakınında protokateşik aside rastlanılmamıştır. Meşe balı, çam ballarında hiç saptanmayan, yüksek konsantrasyonlarda ellajik asit içermektedir (336,75 µg/100g). Diğer taraftan, bu çalışmada kullanılan salgı ballarında hiç saptanmayan bir flavonoid olan kamferol; pamuk, yayla ve karışık çiçek balları gibi birçok çiçek balında bulunmuştur. Pamuk bal numunelerinin 5’te 4’ünde kuersetin saptanmıştır. Metil sirinjik asit, çok yüksek konsantrasyonlarda birçok karışık çiçek balında ve önemli konsantrasyonlarda yayla ballarında belirlenmiştir. Ayçiçek balları değişken bir fenolik profili göstermektedir. Ayçiçek ballarının 3’te 2’sinde bir flavonoid olan kuersetin bulunmuştur. Ayçiçek balının yalnız bir numunesinde (AÇB09), önemli düzeyde (85,23 µg/100g) mirisetin saptanmıştır.

2006, 110 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bal, fenolik asit, flavonoid, şeker, HPLC, protein, pH, renk.

ABSTRACT

Ph.D Thesis

DETERMINATION OF PHENOLIC AND FLAVONOID PROFILES OF SOME FLORAL AND HONEYDEW HONEYS PRODUCED IN TURKEY

Mohammed Ishag HAROUN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Nevzat ARTIK

The objective of this study was to characterize some floral and honeydew honeys produced in Turkey. Total of 44 honey samples of the main two types of honeys, honeydew and floral honeys were used. The honeydew honeys were pine (*Pinus sp.*) and oak (*quercus*) honeys, while the floral honeys were cotton (*Gossypium barbadense*), chestnut (*Castanea sp.*), sunflower (*Helianthus annuus*), yayla, multifloral and citrus honeys. To achieve this, some physicochemical analysis were carried out. Next, using HPLC the phenolic acid and flavonoid profiles of the different types of honeys were determined. In the terms of physicochemical analysis, pine honeydew honeys were characterized by higher values of pH (4.36), lower concentrations of fructose and glucose (30.61 and 23.51 g/100g) and low values of glucose/moisture ratio (1.49). The oak honeydew honey was showed highest pH (5.05), lower fructose and glucose (30.37 and 19.65 g/100g) and darkest (L=23.84). The chestnut honey was characterized by higher pH value (4.81), highest protein (1292.75 µg/g), lower glucose (21.89 g/100g), highest fructose/glucose (1.69) and lowest glucose/moisture ratio (1.32). The cotton honey was showed relatively high pH (3.92), highest glucose (34.73 g/100g), lowest fructose/glucose (1.12), highest glucose/moisture (2.03) and lightest (L=29.42). The sunflower honeys were lowest in pH (3.38), highest in fructose (40.01 g/100g) and higher in glucose (33.40 g/100g). In addition, using HPLC, 15 phenolic compounds were identified. The phenolic acids such as caffeic and p-coumaric, and the flavonoids such as pinocembrin and chrysin were detected in all the samples of this study. All the honeydew honeys contained protocatechuic acid in significant concentrations. In contrast, almost all the floral honey samples were devoid of protocatechuic acid. The oak honey contained significant concentration of ellagic acid (336.75 µg/100g), which never detected in pine honeydew honeys of this study. In the other hand, the flavonoid kaempferol, which was never detected in the honeydew honeys used in this study, was detected in many floral honeys, such as cotton, yayla and multifloral. 4 samples out of 5 cotton honey were contained the flavonoid quercetin. The methyl syringic acid was detected in highest amounts in most of the multifloral honeys, and in significant concentrations in yayla honeys. The sunflower honeys were inconsistent in phenolic compounds profile. 2 samples out of 3 sunflower honeys were contained quercetin, while one sample (AÇB09) honey was contained myricetin in significant amount (85.23 µg/100g).

2006, 110 pages

Key Words: Phenolic acids, flavonoids, sugar, HPLC, protein, pH, color.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bana araştırma olanağı sağlayan ve çalışmalarımın her aşamasında bilgi, yakın ilgi ve önerileri ile yönlendiren hocam sayın Prof. Dr Nevzat Artık'a (Ankara Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü), çalışmalarımın süresince geniş fikirleriyle sınırsız akademik yardımları yapan Tez İzleme Komitesi üyeleri hocalarım Prof. Dr. Çetin FIRATLI (Zootekni Bölümü, Ankara Üniversitesi) ve Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU'na (Ankara Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü), özellikle çalışmalarımın pratik kısmında maddi destek ve tez çalışmalarımın her aşamasında yardım eden hocam Doç. Dr. Ender Sinan POYRAZOĞLU'na, arkadaşlarım Gıda Mühendisliği Bölümü araştırma görevlilerine, bu çalışmada kullanılan bal numunelerini sağlayan Fer bal firmasına, Balparmak bal firmasına ve Arı Yetiştiriciler Birliğine en derin duygularla teşekkür ederim.

İkinci olarak, bana burs veren T.C. Milli Eğitim Bakanlığına, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne, maddi destek veren Sudan Yüksek Eğitim bakanlığına ve Zalingie Üniversitesine de teşekkür ederim.

Mohammed Ishag HAROUN

Ankara, Ekim 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1 GİRİŞ	1
2 KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Balın Genel Özellikleri	3
2.2 Balın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Parametreleri	3
2.2.1. Nem içeriği	3
2.2.2 Suda çözünür kuru madde (Briks)	6
2.2.3 pH değeri	8
2.2.4. Asitlik	8
2.2.5 Diyastaz sayısı (aktivitesi)	9
2.2.6 Protein içeriği	10
2.2.7 Şeker	11
2.2.8 Toplam fenolik madde	13
2.2.9 Antioksidan içeriği	16
2.2.10 Hunter CIE Lab renk değerleri	18
2.3 Balların Fenolik asit ve Flavonoidleri	18
2.3.1. Fenolik asitler ve flavonoidlerin kimyası	18
2.3.2 Fenolik bileşikleri kullanılarak balın orijinalliğinin kanıtlanması	25
2.3.3 Fenolik bileşiklerin balın coğrafi yöresinin belirlenmesinde kullanılması	25
2.3.4 Fenolik bileşiklerin balın bitkisel orijinin belirlenmesinde kullanılması	25
2.3.4.1 Salgı balların fenolik bileşikleri	26
2.3.4.2 Ayçiçek (<i>Helianthus annuus</i>) balı	26
2.3.4.3 Kestane (<i>Castanea sativa</i>) balı	27
2.3.4.4 Narenciye balı	27
2.3.4.5 Kekik (<i>Thymus vulgaris</i>) balı	27
2.3.4.6 Funda (<i>Calluna vulgaris</i> L.) balı	28
2.3.4.7 Okaliptüs (<i>Eucalyptus sp.</i>) balları	28
2.3.4.8 <i>Leptospermum</i> balları	29
3 MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1 Bal Numuneleri	31
3.2 Balların Fiziksel ve Kimyasal Analizleri	31
3.2.1 Nem içeriği tayini	31
3.2.2 Suda çözünür kuru madde (°Briks) tayini	31
3.2.3 pH değeri tayini	34
3.2.4 Asitlik tayini	34
3.2.5 Diyastaz sayısı tayini	34
3.2.6 Protein tayini	35

3.2.7 Şeker analizi	37
3.2.8 Toplam fenolik madde tayini	38
3.2.9 Antioksidan analizi	38
3.2.10 Renk tayini	40
3.3 Balın fenolik asitleri ve flavonoidlerinin belirlenmesi	40
3.3.1 Balın fenolik asitleri ve flavonoidlerinin ekstraksiyonu	40
3.3.2 Standart fenolik asitler ve flavonoidler	41
3.3.3 Fenolik bileşiklerin HPLC ile analizleri	41
3.4 İstatistiksel Analizler	42
4 ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	43
4.1 Balın Fiziksel ve Kimyasal Analizleri	43
4.1.1 Nem içeriği	43
4.1.2 Briks değeri	43
4.1.3 pH değeri	47
4.1.4 Asitlik	48
4.1.5 Diyastaz aktivitesi	49
4.1.6 Protein içeriği	51
4.1.7 Şeker içeriği	52
4.1.8 Toplam fenolik içeriği	61
4.1.9 Antioksidan içeriği	64
4.1.10 Hunter Lab renk içeriği	66
4.2 Balların Fenolik Asitleri ve Flavonoidleri	67
4.2.1 Salgı balları	67
4.2.3 Pamuk balları	72
4.2.3 Kestane balları	74
4.2.4 Ayçiçek balları	74
4.2.5 Yayla balları	76
4.2.6 Karışık çiçek balları	77
4.2.7 Narenciye balı	77
4.2.8 Bitkisel kaynağı bilinmeyen ballar.	79
4.2.9 Tağışlı ballar	79
4.3 Fenolik bileşik, antioksidan ve renk içerikler arasında olanaklı korelasyonlar	81
4.3 Absisik asit	82
5 SONUÇ	83
KAYNAKLAR	90
Ekler	96
Ek 1 Standart şekerlerin kromatogramları	97
Ek 2 Standart fenolik bileşiklerin kromatogramları	100
Ek 3 İncelenen parametrelerin ANOVA analizinin sonuçları	104
Ek 4 İncelenen parametrelerin tanımlayıcı istatistik analizinin sonuçları	106
ÖZÇEÇMİŞ	110

KISALTMALAR

AAE	Askorbik asit eşdeğeri
BSA	Bovin Serum Albumin
CBB	Coomassie Brilliant Blue
DPPH	1,1-difenil-2-pikrilhidrazil
GAE	Gallik asit eşdeğeri
PVPP	Polivinilpolipyrrolidon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Doğada yaygın olarak bulunan fenolik asitlerin genel yapısı	20
Şekil 2.2 Klorojenik asit ve ellajik asidin yapısı	21
Şekil 2.3 Flavonoidlerin genel yapısı	22
Şekil 2.4 Flavon ve flavondan türevleşen flavonoidlerin yapısı	23
Şekil 2.5 Flavanon ve flavanondan türevleşen flavonoidlerin yapısı	23
Şekil 2.6 Flavonoidlerin ana gruplarının yapısı ve sentezlenme yolları	24
Şekil 3.1 Çam balının (B16) diyastaz aktivitesi eğrisi	36
Şekil 3.2 Kalibrasyon eğrisi (BSA / Brilliant Blue G-250)	36
Şekil 3.3 Şeker çözeltisindeki gallik asit/ Folin-Ciocalteu çözeltisinin kalibrasyon eğrisi	39
Şekil 3.4 Askorbik asit-DPPH'nin kalibrasyon eğrisi	39
Şekil 4.1 Çam (ÇMB02) balının şeker kromatogramı	56
Şekil 4.2 Pamuk (PKB08) balının şeker kromatogramı	56
Şekil 4.3 Kestane (KSB27) balının şeker kromatogramı	57
Şekil 4.4 Ayçiçek (AÇB05) balının şeker kromatogramı	57
Şekil 4.5 Yayla (YLB22) balının şeker kromatogramı	57
Şekil 4.6 Karışık çiçek (KÇB14) balının şeker kromatogramı	58
Şekil 4.7 Meşe (MŞB25) balının şeker kromatogramı	58
Şekil 4.8 Narenciye (NRB35) balının şeker kromatogramı	58
Şekil 4.9 Bitkisel kaynağı bilinmeyen (KBB03) balının şeker kromatogramı	59
Şekil 4.10 Tağşişli (YPB36) balın şeker kromatogramı	59
Şekil 4.11.a. Çam (ÇMB02) balının fenolik bileşik kromatogramı	71
b Çam (ÇMB39) balının fenolik bileşik kromatogramı	71
Şekil 4.12 Meşe (MŞB25) balının fenolik bileşik kromatogramı	72
Şekil 4.13.a Pamuk (PKB06) balının fenolik bileşik kromatogramı	73
b. Pamuk (PKB08) balının fenolik bileşik kromatogramı	73
Şekil 4.14 Kestane (KSB27) balının fenolik bileşik kromatogramı	74
Şekil 4.15.a Ayçiçek (AÇB05) balının fenolik bileşik kromatogramı	75
b Ayçiçek (AÇB09) balının fenolik bileşik kromatogramı	75
Şekil 4.16 Yayla (YLB21) balının fenolik bileşik kromatogramı	76
Şekil 4.17.a Karışık çiçek (KÇB13) balının fenolik bileşik kromatogramı	78
b Karışık çiçek (KÇB28) balının fenolik bileşik kromatogramı	78
Şekil 4.18 Narenciye (NRB35) balının fenolik bileşik kromatogramı	79
Şekil 4.19 a Bitkisel kaynağı bilinmeyen (KBB01) balının fenolik bileşik kromatogramı.....	80
b Bitkisel kaynağı bilinmeyen (KBB33) balının fenolik bileşik kromatogramı.....	80
Şekil 4.20 Tağşişli (YPB36) balının fenolik bileşik kromatogramı.....	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre Türk ballarının genel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2 Doğal Türk ballarının bazı fiziksel ve kimyasal parametreleri	7
Çizelge 2.3 Fas ballarının bazı fiziksel ve kimyasal parametreleri	7
Çizelge 2.4 Bazı Fransız ballarının fiziksel ve kimyasal Özellikleri	12
Çizelge 2.5 Antalya bölgesinde üretilen bazı Türk ballarının şeker içerikleri	13
Çizelge 2.6 Burkina Faso ballarının toplam fenolik madde, prolin, ve antioksidan içerikleri	14
Çizelge 2.7 Bazı Yunan ballarının renk ve nem içerikleri	19
Çizelge 3.1 Bal numunelerin kodları	32
Çizelge 3.2 bal numunelerin grupları	33
Çizelge 3.3 Diyastaz sayısı tayin edilmesinde kullanılan periyodik aralıkların değerleri	35
Çizelge 3.4 Elüsyon profili	41
Çizelge 4.1 Bazı Türk çiçek ve salgı ballarının nem, Briks, pH, asitlik, diyastaz aktivitesi ve protein içerikleri	44
Çizelge 4.2 Nem, früktoz, glukoz, pH, asitlik (serbest, laktonik ve toplam) parametrelerinin arasındaki korelasyonları.....	50
Çizelge 4.3 Bazı Türk salgı ve çiçek ballarının şeker İçerikleri	53
Çizelge 4.4 Bazı Türk çiçek ve salgı ballarında belirlenen şekerlerin pik tanımları	56
Çizelge 4.5 Bazı Türk salgı ve çiçek ballarının toplam fenolik, antioksidan ve Hunter renk içerikleri	62
Çizelge 4.6 Toplam fenolik, antioksidan, Hunter renk (L, a, b) parametrelerinin arasındaki korelasyonları	65
Çizelge 4.7 Bazı Türk salgı ve çiçek ballarında belirlenen fenolik asitler ve flavonoidler	68
Çizelge 4.8 Bazı Türk ballarında belirlenen fenolik Bileşiklerin pik tanımları	70
Çizelge 4.9 Bazı Türk ballarında tespit edilen absisik asit içeriği	82
Çizelge 5.1 Bazı bal çeşitlerinin tanımlayıcı veya hakim fenolik bileşikleri	88
Çizelge 5.2 Balların orijinalliğinin kanıtı bulguları	89

1 GİRİŞ

Bal, aromatik ve viskoz bir madde olup insan tüketimi için çok değerli bir gıdadır. Balın üretimi zaman zaman piyasanın ihtiyaç duyduğu seviyenin altında kalmakta ve dolayısıyla, oldukça ucuz olan yüksek-früktozlu mısır şurubu, dekstroz ve galaktoz gibi şekerler ile sık sık tağşişe uğramaktadır (Croft 1987, Swallow and Low 1990). Bu nedenle, bitkisel kaynağının belirlenmesi ile, balın orijinalliğinin kanıtlanması büyük önem kazanmaktadır. Baldaki tağşişin saptanması çok güçtür ve bu balın bileşimine veya tağşiş amacıyla ilave edilen maddenin spesifik bileşiklerin saptanmasına bağlıdır. Bu amaçla farklı yöntemler uygulanmaktadır. Kullanılan yöntemlerin çoğunluğunda balların bazı parametreler yardımıyla bölgesel veya bitkisel orijinin tanımlanması ile gerçekleştirilmektedir.

Ticari balların bitkisel orijinin tanımlanması güç bir olgudur. Fakat, tüketicilerin isteklerini karşılamak amacıyla Avrupa'da bu tanımlamaya yeni başlanmıştır. Tüketiciler, sadece temel kalite derecesini istememekte, bunun yanında bölgesel ve bitkisel orijininin belirlenmesini de istemektedirler. Bal konusunda araştırmalar, birçok ülkede yapılmakta ve bu çalışmaların sonuçları birçok mevzuatın ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Avrupa Birliği Direktiflerine göre, balın coğrafi ve bitkisel orijini mutlaka balın ambalajında belirtilmek zorunludur. Balın denetiminde, hiç bir kuşku kalmadan orijininin saptanabileceği parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir (Anonymous 2002, Terrab *et al.* 2004). Genelde, balın bitkisel kaynağı balda bulunan polenlerin analizi ile belirlenmektedir. Bu yöntem, polenin mikroskop altında incelenmesine dayanmaktadır. Fakat, bu yöntem çok tecrübeli bir analizci istemekte, analiz için uzun bir süre gerekme ve analizcinin beceri ve yeteneklerine bağlıdır (Howells 1969). Bununla birlikte, Tan *et al.* (1989)'a göre balın bitkisel kaynağının tanımlanmasında kimyasal analizlerin daha doğru ve daha kolay olduğu belirlenmiştir.

Fenolik asit ve flavonoidlerin balların tanımlanmasında kullanımı Amiot *et al.* (1989) tarafından önerilmiştir. Günümüzde bu yöntemin balların coğrafi ve bitkisel orijinin tanımlanmasında da kullanımı yaygınlaşmıştır. Baldaki polifenollerin tanımlanması ve miktarın tayin edilmesi çok önemlidir. Çünkü bal polifenolleri acılık ve renk gibi

duyusal ve kalite parametrelerine etki etmektedir (Campus *et al.* 1983, Amiot *et al.* 1989, Sabatier *et al.* 1992). Ayrıca, baldaki fenolik bileşikler, özellikle flavonoidler, antioksidan, antibakteriyel, antikanserojenik ve antialerjik gibi çok geniş biyolojik fonksiyonlar göstermektedir (Russel 1983, Bogdanov 1984, Cook and Samman 1996). Bu nedenle bal, gıdalarda doğal tatlandırıcı olarak kullanılmakla birlikte, bazen ilaç olarak da kullanılabilir (Molan *et al.* 2001). Yukarıda açıklanan bilgilere göre, balın fenolik asitlerinin ve flavonoidlerinin belirlenmesi çok önemli görülmektedir. Fakat, bal üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Türk ballarının bitkisel orijinin tanımlanmasına ilişkin araştırmalarda fenolik asitler ve flavonoidler konusunda yeterli bilgi olmadığı görülmüştür. Dolayısıyla, bu araştırma planlanırken; Türkiye’de farklı bitkisel kaynaklı ve farklı bölgelerden sağlanan balların fenolik asitleri ve flavonoidlerinin tanımlanması ve bu bileşiklerin miktarının saptanması, bazı Türk ballarının fenolik asit ve flavonoidlerinin dağılımı ve / veya miktarına dayanarak farklı bölgelerde üretilen ballar ve farklı bitkisel orijinli balların arasındaki farklılıkların incelenmesi, fenolik asitlerin ve flavonoidlerin antioksidan etkiye sahip olmasından dolayı (Halliwell 1990) fenolik asitlerin ve flavonoidlerin türü ve / veya miktarının söz konusu balların antioksidan aktivitesi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi, baldaki fenolik bileşiklerin türü ve / veya miktarı ile balın görünür rengi arasında ilişkilerin incelenmesi, ve nem, pH, asitlik, protein ve şeker gibi bazı fiziksel ve kimyasal parametreleri kullanılarak farklı bitkisel orijinli ballardaki farklılıkların incelenmesi amaçlanmıştır.

2 KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Balın Genel Özellikleri

Bal, bitkilerin çiçeklerinde bulunan nektarların veya bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından bal arıları (*Apis mellifera*) tarafından üretilen bir gıda maddesidir. Çiçek nektarları veya bitki salgıları bal arıları tarafından toplandıktan sonra vücutlarında bileşimlerinin değiştirilmesi, özel maddeler ile birleştirilmesi ve petek gözlerinde depo edilmeleri sırasında olgunlaşması sonucunda meydana gelen tatlı bir üründür (Martin 1979, Ötleş 1995). Doğal olarak üretilen en karmaşık gıda maddelerinden biri baldır. Kesinlikle hiç bir işlem yapılmadan, tatlandırıcı madde olarak insanlar tarafından kullanılabilen tek gıda maddesidir. Aslında bal, indirgen şekerlerin derişik bir çözeltisi olsa da, diğer bazı şekerleri, enzimleri, amino asitleri, organik asitleri, fenolik maddeleri, Maillard reaksiyon ürünleri, vitaminleri ve mineral maddeleri de içeren çok kompleks bir karışımdır (Gheldof *et al.* 2002). Beslenme değerin yüksek olması (303 kcal / 100 g bal) ve karbonhidratlarının hızlı emilmesi nedeniyle, bal her yaştaki insan için uygun bir gıdadır. Bal, özellikle çocuklar ve sporculara önerilmektedir. İlaç olarak tek başına bal, hastalar ve yaşlı insanların iyileştirilmesine yardımcı olabilmektedir (Blasa *et al.* 2005). Çizelge 2.1’de Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre Türk ballarının genel özellikleri verilmiştir (Anonim 2005).

Bal kalitesi, bitkisel kaynağı ve kimyasal bileşimi ile değerlendirilmektedir (Cherchi *et al.* 1994). Bitkisel kaynak; bal kalite parametreleri içinde en önemlisidir. Çoğu zaman balın fiyatı bitkisel kaynağı ile ilgilidir (Tomas-Barberan *et al.* 1994). Farklı bölgelerde üretilen ve farklı bitkisel orijinli balların bileşimi farklıdır. Aşağıda farklı balların bazı fiziksel ve kimyasal parametreler sunulmuştur.

2.2 Balın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Parametreleri

2.2.1 Nem içeriğı

Balın nem içeriğı iklim koşulları ile ilişkili bir parametre olup, üretim yılı veya üretim mevsimi ve olgunluk derecesine bağlıdır (White 1978). Balın nem içeriğı, depolama

Çizelge 2.1 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre Türk ballarının genel özellikleri (Anonim 2005)

Bileşim ögesi	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Nem (en fazla)	% 20 % 23 (püren- <i>Calluna</i> ballarında)	% 20	% 20	% 23 % 25 (püren- <i>Calluna</i> kaynaklı fırıncılık ballarında)
Sakaroz (en fazla)	5 g/100g 15 g/100g (Yalancı akasya – <i>Robina pseudoacacia</i> , adi yonca- <i>Medicago sativa</i> , <i>Banksia mezei</i> çiçek balı, tatlı yonca- <i>Hedysarum</i> , kırmızı okaliptüs- <i>Eucalyptus camadulensis</i> , meşin ağacı- <i>Eucryphia lucida</i> - <i>Eucyrphia milliganii</i> , narenciye ballarında) 10 g/100g (Lavanta çiçeği- <i>Lavandula spp.</i> , <i>Boraga officinalis</i> ballarında)	5 g/100g 10 g/100g (Kızıl çam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	5 g/100g	5 g/100g
Fruktoz +Glukoz (en az)	100g’da 60 gram	100g’da 45 gram	100g’da 45 gram	-
Fruktoz / Glukoz	0,9 – 1,4	1,0 - 1,4	1,0 - 1,4	-
Suda çözünmeyen madde (en fazla)*	0,1 g/100g	0,1 g/100g	0,1 g/100g	0,1 g/100g
Serbest asitlik (en fazla)	50 meq/kg	50 meq/kg	50 meq/kg	80 meq/kg
Elektrik iletkenliği	En fazla 0.8 mS/cm (Kocayemiş- <i>Arbutus unedo</i> , çan otu- <i>Erica</i> , okaliptüs, ıhlamur- <i>Tilia spp.</i> , süpürge çalı- <i>Calluna vulgaris</i> , okyanus mersini- <i>Leptospermum</i> ve çay ağacı- <i>Melaleuca spp</i> ’ den elde edilenler hariç olmak üzere) En az 0.8 mS/cm (Kestane balında)	En az 0.8 mS/cm	En fazla 0.8 mS/cm En az 0.8 mS/cm (kestane balı ve salgı balı karışımlarında)	En fazla 0.8 mS/cm

Çizelge 2.1 Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre Türk ballarının genel özellikleri (Anonim 2005) (devam)

Bileşim ögesi	Çiçek Balı	Salgı Balı	Çiçek ve Salgı Balı Karışımı	Fırıncılık Balı
Diyastaz sayısı (en az)	8 3 (Narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim bulunan ve doğal olarak HMF miktarı 15 mg/kg'dan fazla olmayan balda)	8	8	-
HMF (en fazla)**	40 mg/kg	40 mg/kg	40 mg/kg	-
Balda protein ve ham bal delta Cl3 değerleri arasındaki fark	-1.0 veya daha pozitif	-1.0 veya daha pozitif -1,6 veya daha pozitif (Kızılçam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	-1.0 veya daha pozitif	-1.0 veya daha pozitif
Balda protein ve ham bal delta Cl3 değerlerinden hesaplanan C4 şekerleri oranı (en fazla)	%7 %10 (Kızılçam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	%7 %10 (Kızılçam <i>Pinus brutia</i> ve fıstık çamlarından <i>Pinus pinea</i> elde edilen salgı ballarında)	%7	%7
Prolin miktarı (en az)	180 mg/kg	180 mg/kg	180 mg/kg	180 mg/kg
Naftalin miktarı (en fazla)***	10 ppb	10 ppb	10 ppb	10 ppb

* Pres balında suda çözünmeyen madde miktarı 0,5 g/100g'ı geçemez.

** Üretildiği bölge etiketinde belirtilmek koşulu ile tropikal iklim bölgeleri kaynaklı ballarda HMF miktarı en çok 80mg/Kg olmalıdır.

*** Balmumunda naftalin miktarı 10 ppb'den fazla olamaz.

sırasında fermentasyon olayının önlenmesi ve balın stabilitesinin devamı açısından önemlidir. Bazı mayalar (ozmofilik maya), yüksek oranda nem içeren ballarda canlı kalabilmekte, balın bozulmasına neden olmaktadır. Buna karşın, olgunlaşmış balın nem içeriği herhangi bir mikroorganizmanın gelişimine olanak vermeyecek kadar düşüktür. Balın nem içeriği %17'den düşük ise hiç bir şekilde fermentasyon gerçekleşmemektedir (Amor 1978, Molan 1992b, Singh and Bath 1997).

Genelde, farklı bal çeşitlerinin nem içerikleri nadiren %13 den düşük ve %29 den yüksek olabilmektedir (Junzheng and Changying 1998). Örneğin, farklı ülkelerde üretilen bazı balların nem içerikleri; Türk ayçiçeği ballarında % 18,43 (Velioğlu ve Köse 1983), Türk çiçek ve salğı ballarında sırasıyla %17,35 ve 17,20 (Çizelge 2.2) (Sorkun *et al.* 2002), Fas (okaliptüs narenciye, *Lythrum sp.* akasya, çok çiçekli ve salğı) ballarında %16,8–20,3 (Çizelge 2.3) (Terrab *et al.* 2002), Hindistan ballarında %17–22,6 (Anupama *et al.* 2003), Fransız (kestane, ayçiçek, akasya, *Abies sp.*, *Erica cinerea*, lavanta çiçeği., ve *Brassica napus*) ballarında %16,7–18,8 (Çizelge 2.4) (Devillers *et al.* 2004) ve İspanyol (*Thymus vulgaris*) ballarında %14,2–18 arasında değişmektedir (Terrab *et al.* 2004).

2.2.2 Suda çözünür kuru madde (Briks)

Bal, şekerlerin doymuş veya aşırı doymuş çözeltisidir. Dolayısıyla, normal depolama sırasında mikrobiyel bozulma oluşmamaktadır. Şeker içeriğinin yüksek olması, mikroorganizmalar için çok az kullanılabilir serbest su kalması anlamına gelir. Başka bir tanım ile, şeker molekülleri ile su molekülleri arasındaki güçlü etkileşim sonucunda, mikroorganizmalar için çok az kullanılabilir serbest su kalmaktadır. Tam olgunlaşmış ballarda hiç bir şekilde bakteri ve maya gelişmemektedir. Ancak, su ile seyreltilmiş ballar, birçok mikroorganizmanın gelişimi için uygun bir ortam oluşturmaktadır (Molan 1992b).

Suda çözünür kuru madde; şeker içeriği, anormal değerlerde bulunduğu zaman, bal taşımasının güvenilir bir indisi olabilecek bir parametredir. Suda çözünür kuru maddenin normal değerleri %78,8 ve 84,0 arasında, ortalama olarak da %81,9 dolayında olduğu

Çizelge 2.2 Doğal Türk ballarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Sorkun *et al.* 2002)

Bileşim ögesi	Bal çeşitleri							
	Çiçek balları (n = 127)				Salgı balları (n = 33)			
	Min.	Maks.	Ort.	St. Sapma	Min.	Maks.	Ort.	St. Sapma
Nem (%)	14,00	21,80	17,35	0,85	13,60	19,60	17,20	0,37
pH değeri	3,16	4,77	4,03	0,15	4,12	5,30	4,26	0,09
Toplam asitlik (meq / kg bal)	15,00	64,68	29,33	4,08	16,65	50,51	32,01	2,81
Diyastaz sayısı	5,00	50,00	22,68	4,07	10,90	38,50	25,29	2,33
Früktoz (%)	32,78	46,52	34,29	1,14	31,30	43,90	37,49	0,56
Glukoz (%)	26,10	48,50	27,04	0,99	26,05	35,21	31,55	1,097
Früktoz/Glukoz	1,01	1,68	1,08	0,05	1,02	1,38	1,19	0,04
Sakaroza (%)	0,24	15,02	3,91	0,92	1,33	10,18	5,98	0,87
Prolin (mg/kg)	15,87	96,30	59,80	10,26	17,14	67,46	37,21	2,96

Çizelge 2.3 Fas ballarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Terrab *et al.* 2002)

Bileşim ögesi	Bal çeşitleri					
	Okaliptüs (n = 12)	Narenciye (n = 10)	<i>Lythrum</i> (n = 7)	<i>Apiaceae</i> (n = 7)	Salgı (n = 3)	Çok çiçekli (n = 59)
Nem (%)	17,3±1,5*	16,8±1,9	16,8 ±0,9	17,6±1,77	20,3±3,7	17,6±1,88
pH değeri	3,65±0,5	3,55±0,35	3,62±0,22	3,99±0,36	4,28±0,39	3,72±0,38
Serbest asitlik (meq / kg)	19,5±5,31	20,8±10,9	28,4±5,36	30,0±10,7	88,6±23,4	29,8±10,7
Laktonik asitlik (meq / kg)	9,3±4,86	9,3±5,03	7,6±5,67	12,1±6,84	8,1±4,87	12,1±4,51
Toplam asitlik (meq / kg)	28,8±8,83	30,1±11,7	36,0±8,79	42,1±12,9	96,7±24,0	71,9±12,4
Diyastaz sayısı	40,5±39,0	40,2±89,2	34,7±24,9	35,4±34,7	11,2±2,6	27,6±32,6
Prolin(mg/100g)	56,1±14,1	25,0±9,42	38,5±23,1	63,9±41,5	227,0±80,4	74,1±37,9

*Değerler: Ortalama ± standart sapma

belirtilmiştir. Diğer taraftan, nem ve şeker içeriği arasında bir ilişki mevcuttur (Conti 2000). Balın yüksek viskozite, higroskopisite ve kristalleşme (Cavia *et al.* 2002), yoğunluk ve tatlılık (Azeredo *et al.* 2003), gibi fiziksel ve kimyasal karakterleri, aslında, yüksek konsantrasyonlu şekerlerin çözeltisi olmasından kaynaklanmaktadır.

2.2.3 pH değeri

Bal; tipik asitli bir ortam olup, genel olarak pH değeri 3,20–4,50 arasında değişmektedir. Bu asitlik temel olarak, nektarın olgunlaşması sırasında enzimin etkisinin sonucunda meydana gelen glüktonlakton / glükonik asit içeriğinden kaynaklanmaktadır (White 1975). Balın pH değerinin düşük olması, birçok bakteri türünün ve özellikle hayvansal kökenli patojen bakterilerin gelişimini engellemede etkilidir. Çünkü bu tür bakterilerin optimum gelişim pH değerleri genel olarak 7,2–7,4 arasında değişmektedir (Molan 1992b). Balın pH değeri, içindeki farklı asitlerin miktarı ve mineral (kalsiyum, sodyum, potasyum ve diğer kül bileşikleri) içeriği ile ilişkilidir. Mineral tuzlar ile zengin ballar genel olarak yüksek pH değerlerine sahiptir (Lawless *et al.* 1996).

Daha önce yapılan araştırmalarda, farklı bölgelerdeki farklı balların pH değerleri; Türk ayçiçeği ballarında 3,74 (Velioğlu ve Köse 1983), Türk çiçek ve salgı ballarında sırası ile 3,26 ve 4,77 (Çizelge 2.2)(Sorkun *et al.* 2002), Hindistan çiçek ballarında 4,10–4,76 (Anupama *et al.* 2003), Fransız ballarında 3,70–5,28 (Çizelge 1.4) (Devillers *et al.* 2004), Fas ballarında 3,55–4,72 (Çizelge 2.3) (Terrab *et al.*, 2002), İspanyol *Thymus vulgaris* ballarında 3,56–4,79 (Terrab *et al.* 2004), aralıklarında bulunmuştur. Balın pH değerinin, balın ekstraksiyon ve depolama üzerine büyük önemi vardır. Çünkü, pH değerinin, tekstür, stabilite, ve raf ömrü gibi faktörlerin üzerinde etkisi vardır (Terrab *et al.* 2004).

2.2.4 Asitlik

Asitlik, balın önemli kalite parametrelerinden birisidir. Esti *et al.* (1997)'e göre, çok yüksek düzeyde serbest asitlik oluşumu, balda istenmeyen bir özellik olan fermentasyonun meydana geldiğinin bir kanıtıdır. Ancak, normal koşullar altında,

asitlik; organik asitler ile laktonlar arasında bir denge olmasından veya esterler ve sülfatlar ve fosfatlar gibi bazı inorganik iyonlardan kaynaklanmaktadır. Serbest ve laktonik asitlik, depolama süresi ve nem içeriği ile biraz artmakta, fakat depolama sıcaklığı ile değişmemektedir (Terrab *et al.* 2004).

Balın asitliği serbest, laktonik ve toplam asitlik veya sadece asitlik terimi ile ifade edilmektedir. Asitlik, bitkisel kaynağı ve üretim bölgesine bağlı olarak, baldan bala değişmektedir. Avrupa Birliği Direktifleri ve Türk Gıda Kodeksi Yönetmenliğine göre, balın toplam asitliği 50 meq/kg değerini geçmemelidir (Fırıncılık balı hariç, bu balın toplam asitliği 80 meq/kg değerine kadar kabul edilmektedir) (Anonymous 2002, Anonim 2005). Bununla birlikte, Türk ayçiçeği ballarında 14,35 meq/kg (Velioğlu ve Köse 1983), Türk çiçek ve salgı ballarının toplam asitliği sırası ile 15,00–64,68 meq/kg ve 16,65–50,51 meq/kg arasında (Çizelge 2.2) (Sorkun *et al.* 2002), Fas ballarının serbest, laktonik ve toplam asitlik değerleri sırası ile 19,5–88,6 meq/kg arasında, 7,6–2,1 meq/kg ve 28,8–96,7 meq/kg (Çizelge 2.3) (Terrab *et al.* 2002), üç farklı bitkisel kaynaklı Hindistan ballarının toplam asitliği 29,5–41,5 meq/kg (Anupama *et al.* 2003) ve İspanyol ballarının serbest, laktonik ve toplam asitliği sıra ile 17,6–39,8, 4,3–11,3 ve 25,6–40,7 meq/kg arasında bulunmuştur (Terrab *et al.* 2004).

2.2.5 Diyastaz sayısı (aktivitesi)

Diyastaz aktivitesi, deney koşullarında, 40°C’de, bir saat içinde %1 nişastayı belirlenen son noktaya (0,235 absorbansa ulaşmak için gereken süre) dönüştürecek enzimin miktarı olarak tanımlanır. Bir gram başına Schade birimi veya Gothe birimi şeklinde ifade edilmektedir (Bogdanov 2002). Diyastaz enzimi (amilaz), nişastanın maltoza dönüşmesini sağlamaktadır. Diyastaz aktivitesi, depolamadan etkilenmekte olup sıcaklığın artmasına karşı duyarlıdır. Bu nedenle, balın tazeliğinin bir işareti ve ne kadar ve hangi koşullarda depolandığının da bir göstergesidir. Bitkisel kaynağına bağlı olarak ballarda farklı düzeylerde bulunmakla birlikte, diyastaz aktivitesinin beklenen düzeyinden az çıkması, ballarda kalitenin önemli bir işaretidir. Narenciye balları ile sıcak iklimlerde üretilen ballar doğal olarak düşük miktarlarda diyastaz aktivitesi içermektedir (La Grange and Sanders 1988). Avrupa Birliği Direktifleri ve Türk Gıda

Kodeksi Bal Tebliği (Anonymous 2002, Anonim 2005)'e göre balın diyastaz aktivitesi, 8 birim düzeyinden daha az olmamalıdır. Narenciye ballarında ise, 3 birim düzeyinden daha az olmamalıdır.

2.2.6 Protein içeriği

Balın protein içeriği ortalama olarak %5 düzeyindedir. Bal proteinleri, balın floral kaynağının kimyasal karakteri olarak düşünülmektedir (Komanine 1960). Çünkü, bal arısının proteinleri ve amino asitleri bütün bal çeşitlerinde aynı olabilmektedir. Lysin, histidin, arginin, aspartik asit, teronin, serin ve prolin gibi farklı amino asitler balda bulunabilmektedir. Balın protein içeriğinin belirlenmesi çalışmalarında ve yaklaşık olarak bütün rutin analizlerinde, prolin içeriği değeri yoğun olarak kullanılmaktadır. Prolin, balda bulunan amino asitler arasında en yüksek düzeydedir. Prolin tüm amino asitler arasında tek başına ortalama olarak %50 dolayında bulunmaktadır (Komanine 1960). Prolin içeriği, farklı ballar arasında büyük ölçüde farklılık gösteren, balın toplam amino asit içeriğinin bir indeksi sayılabilmektedir. Prolinin, ek kalite değeri ve bazı durumlarda balın olgunluğunun belirlenmesinde bir kriter olmasının yanısıra, şeker ile taşışın belirlenmesinin bir kanıtıdır. Almanya'da, prolin içeriği 18,0 mg/100 g dan daha düşük olduğu zaman, balın taşış ugratıldığı veya olgunlaşmamış olduğu kabul edilmektedir (Bogdanov 2002). Daha önce yapılan araştırmaların çoğunluğunda, prolin içeriği, asidik ortamda ninhidrinin uygulanmasının sonucunda oluşturan renk karşılaştırma metodu ile tayin edilmiştir. Prolin içeriği, bal orijinine göre baldan bala değişmektedir. Sorkun *et al.* (2002) tarafından Türk balları üzerinde yapılan bir araştırmada, Türk çiçek ve salgı ballarının prolin içeriği sıra ile 15,87-96,3 mg/100 g ve 17,14-67,46 mg/100 g arasında belirlenmiştir (Çizelge 2.2). Aynı zamanda, Fas (okaliptüs, narenciye, *Lythrum sp.*, akasya, *Apiaceae*, salgı ve çok çiçekli) ballarının prolin içeriği 15,8-300 mg/100 g dolayında bulunduğu açıklanmıştır (Çizelge 2.3) (Terrab *et al.* 2002). Son zamanlarda, Meda *et al.* (2005), Burkina Fas (*Vitellaria sp.*, akasya ve *Lanea sp.*) balları üzerinde yaptıkları bir araştırmada, prolin içeriğinin 43,8-216,9 mg/100 g, ortalama olarak 98,9 mg/100 g düzeyinde olduğunu ortaya koymuşlardır (Çizelge 2.6).

Bradford (1976) metodu, Brezilya ballarının protein içeriğinin belirlenmesinde kullanılmıştır(Azeredo *et al.* 2003). Bradford metodu, protein içeriğini tayin etmek için çabuk ve doğru bir yöntemdir. Bu teknik, Lowry ve diğer metodlarından daha basit, çabuk ve çok duyarlıdır. Ayrıca, çözeltiler ve protein olmayan numunelerin biyolojik bileşikleriyle çok az etkileşim yapmaktadır. Bu teknik, kırmızı ve mavi olmak üzere iki renkli formunda bulunan Coomassie Brilliant Blue G-250 çözeltisinin reaksiyonlarına dayanmaktadır. Kırmızı formundaki boya, protein-boya bağlanması ile mavi formuna değişmektedir. Protein-boya karışımının yüksek absorbans değerine sahip olmasından dolayı, en yüksek duyarlılıkta proteinin tayinine olanak sağlamaktadır. Azeredo *et al.* (2003), tarafından bazı Brezilya balları üzerinde yapılan bir araştırmada, protein içeriği 19,9-223,6 mg/100 g arasında bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, bu yöntem bal protein içeriklerinin tayin edilmesinde uygun yöntem olarak benimsenmiştir.

2.2.7 Şeker

Özellikle monosakaritlerden früktoz ve glukoz başta olmak üzere, doğal olarak çiçek ve salgı ballarında kuru maddenin çoğunluğu karbonhidratlardır. Yaklaşık bütün bal çeşitlerinde, miktar açısından früktozun üstünlüğü bulunmakla birlikte, pek az balda (*Brassica napus* balı gibi) glukoz daha fazladır (Cavia *et al.* 2002, Devillers *et al.* 2004) (Çizelge 2.4). Balların çoğu glukozun aşırı doymuş çözeltisidir. Bu şeker oda sıcaklığında glukoz monohidrat şeklinde kendiliğinden oluşan kristalleşmeye eğilimlidir (Cavia *et al.* 2002). Balın şeker içeriği, balın çeşidi ve üretim bölgesine göre değişmektedir. Örneğin İtalya Molise bölgesinde üretilen ballarda ortalama %40,6 früktoz, %35,5 glukoz ve %1,09 sakaroz bulunmaktadır (Esti *et al.* 1997). Karkacier *et al.* (2000)'nin Antalya bölgesinde üretilen bazı Türk balları üzerinde yaptıkları araştırmanın sonuçları Çizelge 2.5'de verilmiştir. Bu çalışmanın amacı, şeker içerikleri kullanılarak farklı ballarının birbirinden ayırt edilmesine yöneliktir. İncelenen balların şeker içerikleri arasında anlamlı farklılıklar bulunmadığından dolayı, şeker içeriği kullanılarak farklı balların birbirinden ayırt edilmesinin mümkün olmadığı bu araştırmada belirlenmiştir. Başka bir çalışmada, Türk çiçek balları şeker bileşiminde %34,29 früktoz ve %27,04 glukoz; salgı ballar ise, %37,49 früktoz ve %31,55 glukoz içerdiği belirlenmiştir (Sorkun *et al.* 2002) (Çizelge 2.2). Son zamanlarda, Devillers *et*

Çizelge 2.4 Bazı Fransız ballarının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Devillers *et al.*, 2004)

Bileşim ögesi	Bal çeşitleri						
	Kestane (n = 62)	Ayçiçek (n = 120)	Akasya (n = 34)	Kök nar (n = 57)	<i>Erica cinerea</i> (n = 43)	Lavanta (n = 57)	<i>Brassica napus</i> (n = 96)
Nem (%)	18,79 ± 0,857	18,19 ± 0,566	18,48 ± 0,690	17,60 ± 0,581	18,21 ± 0,510	16,70 ± 0,485	18,46 ± 0,655
pH değeri	5,28 ± 0,461	3,89 ± 0,087	3,90 ± 0,127	5,15 ± 0,286	4,06 ± 0,154	3,70 ± 0,083	4,02 ± 0,119
Serbest asitlik (meq/kg)	12,20 ± 2,517	19,91 ± 3,423	8,95 ± 1,171)	24,24 ± 3,535	18,96 ± 1,728	14,86 ± 1,447	10,66 ± 1,318
Diyastaz sayısı	23,29 ± 3,747	25,04 ± 5,653	19,03 ± 6,568	24,15 ± 3,777	14,73 ± 3,002	14,51 ± 1,964	26,85 ± 5,911
Früktoz (%)	37,39 ± 1,374	38,76 ± 1,048	39,81 ± 1,107	33,37 ± 1,422	40,17 ± 1,213	35,51 ± 1,085	37,90 ± 1,218
Glukoz (%)	31,60 ± 1,885	37,62 ± 1,071	26,88 ± 1,149	25,63 ± 1,592	35,75 ± 1,396	31,37 ± 1,829	40,74 ± 1,320
Früktoz/Glukoz	1,183	1,030	1,481	1,302	1,124	1,132	0,930
Sakaro z (%)	0,250 ± 0,280	0,227 ± 0,146	2,049 ± 1,239	1,352 ± 0,609	0,122 ± 0,121	2,688 ± 0,852	0,000 ± 0,000
Erlo z (%)	0,047 ± 0,083	0,000 ± 0,000	1,554 ± 0,610	0,816 ± 0,200	0,000 ± 0,000	0,922 ± 0,564	0,000 ± 0,000
Rafino z (%)	0,218 ± 0,247	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	1,565 ± 0,468	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000
Melezito z (%)	0,423 ± 0,307	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	2,217 ± 0,481	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000

Çizelge 2.5 Antalya bölgesinde üretilen bazı Türk ballarının şeker içerikleri
(Karkacier *et al.* 2000)

Şeker	Bal çeşitleri		
	Sahil çiçek balları	Yayla balları	Salgı balları
Früktoz (%)	39,42 ± 0,345*	42,20 ± 0,629	42,02 ± 0,165
Glukoz (%)	31,19 ± 0,379	31,40 ± 0,610	29,61 ± 0,55
Sakaroza (%)	3,04 ± 0,393	2,32 ± 0,127	3,25 ± 0,434
Maltoz (%)	2,16 ± 0,280	2,30 ± 0,180	2,58 ± 0,619
Galaktoz (%) .	0,16 ± 0,153	0,11 ± 0,064	0,14 ± 0,11
Riboz (%)	0,07 ± 0,007	0,07 ± 0,025	0,29 ± 0,053
Ksiloz (%)	0,10 ± 0,057	0,02 ± 0,011	0,11 ± 0,04
Toplam şeker (%)	75,67 ± 0,747	78,40 ± 0,210	78,00 ± 0,423
Früktoz/Glukoz	1,25 ± 0,001	1,35 ± 0,04	1,42 ± 0,027
Glukoz / Su	1,48 ± 0,003	1,72 ± 0,04	1,60 ± 0,032

al. (2004), çok sayıda Fransız balının bazı fiziksel ve kimyasal parametrelerini belirlemişlerdir (Çizelge 2.4). Görüldüğü gibi, incelenen balların arasından yalnız köknar ve kestane balları, früktoz, glukoz ve sakaroz şekerlerine ilaveten, analiz edilen di- ve trisakaritlerinin hepsini içermektedir.

2.2.8 Toplam fenolik madde

Doğada oluşan polifenoller, antioksidan olmaları ve burukluk, acılık, esmerleşme reaksiyonları ve renk gibi özellikleri üzerine etkilerinden dolayı büyük önem kazanmaktadır. Polifenoller, basit benzen türevlerine ilaveten, bal da dahil, bitkiler ve bitkilerden kaynaklanan gıdaların hidroksisinamatlar ve flavonoidler grubunu kapsamaktadır. Folin-Ciocalteu çözeltisi ile toplam fenolik madde içeriği deneyleri, monofenollerin yanı sıra daha kolay oksitlenebilir polifenollerin tayin edilmesini olanak vermektedir (Singleton *et al.* 1999).

Düşük konsantrasyonlarda oda sıcaklığında, şeker tek başına fenoller ile büyük ölçüde reaksiyona girmemektedir. Ancak, konsantrasyonu çok yüksek ise, fenollerin analizine

Çizelge 2.6 Burkina Faso ballarının toplam fenolik madde, prolin, ve antioksidan içerikleri (Meda *et al.* 2005)

Bal (n = 27)	Tarih	Toplam fenolik madde (mg GAE/100 g)	Prolin (mg / 100 g)	Antioksidan içeriği (AAE/100 g)
Çok çiçekli / Fada	Temmuz 2003	65.95 ± 12,161	78.99 ± 15,388	23.97 ± 5,143
<i>Combretaceae</i>	Temmuz 2003	59,67 ± 0,000	87,00 ± 0,000	23,40 ± 0,000
Akasya / Fada	Temmuz 2003	93,43 ± 0,000	79,04 ± 0,000	17,50 ± 0,000)
Salgı / Fada	Temmuz 2003	113,05 ± 0,000	121,66 ± 0,000	32,38 ± 0,000
Çok çiçekli / Fada	Temmuz 2003	61,49 ± 0,000	91,17 ± 0,000	28,70 ± 0,000
Çok çiçekli / Fada	Temmuz 2003	62,04 ± 0,000	68,76 ± 0,000	17,56 ± 0,000
Salgı / Fada	Aralık 2002	114,75 ± 0,000	79,71 ± 0,000	24,80 ± 0,000
Çok çiçekli / Fada	Nisan 2003	69,43 ± 0,000	43,78 ± 0,000	19,05 ± 0,000
Çok çiçekli / Gonse	Temmuz 2003	68.88 ± 7,792	68.25 ± 10,352	24.43 ± 7,029
Çok çiçekli / Gonse	Şubat 2003	43,41 ± 0,000	132,04 ± 0,000	10,20 ± 0,000
<i>Vitellaria</i> / Gonse	Şubat 2003	76,10 ± 0,000	159,35 ± 0,000	57,72 ± 0,000
<i>Lannea</i> / CPFRA	Mayıs 2003	42,96 ± 0,000	89,08 ± 0,000	11,27 ± 0,000
Çok çiçekli / CPFRA	Mayıs 2003	57,63 ± 0,000	97,37 ± 0,000	17,34 ± 0,000
<i>Combretacea</i> /Pabre	Temmuz 2003	52,02 ± 0,000	109,05 ± 0,000	16,34 ± 0,000
Çok çiçekli / Pabre	Temmuz 2003	32.59 ± 0,000	89,08 ± 0,000	12.34 ± 0,000
Çok çiçekli / Banfora	Temmuz 2003	86.482 ± 6,784	68.530 ± 5,888	34.137 ± 2,673
<i>Vitellaria</i> / Gaoua	Temmuz 2003	100,39 ± 0,000	196,81 ± 0,000	65,86 ± 0,000
Çok çiçekli / Gaoua	Temmuz 2003	80.412 ± 9,830	111.060 ± 22,054	19.7475 ± 4,205
Min.		32,59	43,78	10,20
Mak.		114,75	216,94	65,86
Ort.		74,37	98,95	27,11
St. Sapma		20,54	40,74	14,69

girişim yapabilmektedir. Bu sorun, standart düzeltmelerin uygulanması ile veya standartların örnek ile aynı konsantrasyondaki şeker çözeltisinde hazırlanması ile çözülmektedir (Singleton *et al.* 1999). Balda, büyük miktarda indirgen şekerlerin bulunmasından dolayı, Folin-Ciocalteu denemesinde fenoller ile girişim beklenmektedir.

Balın toplam fenolik madde içeriği, bitkisel ve coğrafi orijini, indirgen şekerlerin etkileşiminin giderilmesinde izlenen yöntemle bağılı olarak değişmektedir. Al Mamary *et al.* (2002), Folin-Ciocalteu metodu kullanılarak, indirgen şekerlerin girişimini gidermeden, Akasya, *Zizipus sp.* ve tropikal çiçeklerin ballarının toplam fenolik madde içeriğini tayin etmiştir. Elde edilen değerler 61,05–246,21 mg GAE / 100g arasında değişmektedir. Benzer bir şekilde, Meda *et al.* (2005), Burkina Fas (*Conbretaceae*, *Vitellaria* ve *Lannea sp.*) ballarının toplam fenolik madde içeriği belirlemiştir. Ortalama değerleri 32,59–114 mg GAE / 100 g arasında tespit edilmiştir (Çizelge 2.6). Bu sonuçlara göre, salgı balları, çiçek ballarına kıyasla daha yüksek toplam fenolik madde içermektedir. Bu iki araştırmada açıklanan toplam fenolik madde değerleri, diğer yöntemler ile elde edilen sonuçlara kıyasla, oldukça yüksek görülmektedir. Bu durum, indirgen şekerlerin analizdeki girişiminin dikkate alınmamış olmasından kaynaklanmaktadır.

Başka bir çalışmada, Beretta *et al.* (2005), bazı İtalyan ballarının toplam fenolik madde içeriklerini belirlemiştir. İndirgen şekerlerin etkileşiminin uzaklaştırılması amacıyla, Folin-Ciocalteu çözeltisi asidik koşulda (sodyum karbonatın ilave edilmemesinden) gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, Singleton *et al.* (1999)'a göre Folin-Ciocalteu çözeltisi asidik koşulda, askorbik asit ve çok kolay oksitlenebilir bileşiklerinin tayin edilmesinde kullanılabilir. Bu nedenle, bu yöntem ile elde edilen değerlerin yalnız fenolik içeriğin bir göstergesi olduğu doğru değildir. Çünkü, bu değerler diğer değerlere kıyasla düşük görülmektedir. Bu araştırmada toplam fenolik madde içeriği 5,25 -78,96 mg GAE / 100 g aralığında bulunmuştur. Örneğin, çilek, kestane ve akasya ballarının toplam fenolik madde içeriği sırasıyla 78,96, 21,21 ve 5,25 mg GAE / 100 g dolayındadır.

Son zamanlarda, Blasa *et al.* (2005), meşhur İtalyan *Millefiori* ve akasya ballarının toplam fenolik madde içeriğini Folin-Ciocalteu çözeltisi kullanılarak belirlemiştir. Elde edilen değerler sıra ile 12,5 ve 17,5 mg GAE /100 g dolayındadır. Bu çalışmada, bütün ballarda büyük miktarlarda bulunan indirgen şekerlerinin girişimini gidermesi amacıyla, incelenen balın şahit çözeltisi hazırlanmıştır. Şahit çözeltide, balın bir kısmı PVPP ile belli süreyle karıştırılıp filtre edilmiştir. Fenolik bileşikler PVPP ile uzaklaştırılmaktadır. Filtrat (şeker çözeltisi) şahit olarak kullanılmaktadır.

2.2.9 Antioksidan içeriği

Son zamanlarda, serbest radikallerin oksidatif reaksiyonlarının sonucunda, lipid, protein ve nükleik asitler gibi vücutta bulunan bileşiklerin zarar gördüğüne inanılmaktadır. $O^{\cdot -}$, $OH^{\cdot}$ ve lipid peroksit ($LOO^{\cdot}$) gibi aktif oksijen moleküllerin, kansere ve mutasyona yol açma başta olmak üzere birçok biyolojik sorunlara neden olduğu açıklanmaktadır (Halliwell and Gutteridge 1989). Serbest radikal zincirinin reaksiyonu, lipidin indirgenmesine neden olduğundan dolayı, membran geçirgenliğine zarar verebilme ve insan vücudunda malonaldehit ve asetaldehit gibi zehirli bileşiklerin üretebilmesine neden olabilmektedir. Bu zehirli bileşikler, DNA ve RNA da dahil, biyolojik bileşikler ile anormal karmaşık bileşikler üretmektedir (Glavind *et al.* 1952, Esterbaur *et al.*, 1991). Bu serbest radikaller, genel olarak farklı antioksidanların sirkülasyonu ile yok edilmektedir. Antioksidan terimi, oksitlenebilir substrat ile karşılaştırıldığında, düşük konsantrasyonlarda bulunmakta, fakat bu substratın (vücuttaki her türlü moleküller dahil) oksitlenmesini büyük ölçüde engelleyen veya geciktiren her hangi bir madde (Halliwell 1990, Percival 1998, Young and Woodside 2001) anlamına gelmektedir.

Bitkilerden türevleşen ürünlerinin çoğundaki oksijen kapasitesi çoğunlukla polifenollerden kaynaklanmaktadır. Genel olarak gıdadaki antioksidanlar fenollerdir. Diğer biyolojik bileşiklerinin çok az rolleri vardır. Antioksidanın etkisi, oksidanın rekabete dayanan tüketiminden; hedefli moleküllerin korunması, ve serbest radikallerini üreten zincir reaksiyonunun durdurulmasından kaynaklanmaktadır (Singleton *et al.* 1999). Fenoller, molekül yapısının aromatik halkasında mobil hidrojenleri içeren hidroksil grupları içermesinden dolayı, peroksil radikalleri uzaklaştırmada çok etkilidir

(Halliwell 1990, Aruoma 1994). Serbest radikaller şu şekilde yok edilmektedir: Fenolat anyonundan bir elektron uzaklaştırıldığı zaman, oluşan ürün semikinon serbest radikaldir. Orto veya para-difenolden ikinci elektron uzaklaştırıldığı zaman kinon oluşmaktadır. Fenol ve kinon karışımı dengelenip ara semikinon açığa çıkmaktadır. Çünkü, serbest radikaller çiftlenmemiş elektronlar karşısında çok reaktif moleküllerdir. Herhangi kaynaktan başka bir serbest radikal ile karşılaşıldığında, iki bileşik birleşip kovalent bağ oluşturmaktadır. Dolayısıyla, reaksiyon zinciri sona ermektedir (Singleton *et al.*1999).

Balın, kronik yaraların, diyabetik ülserin, mide ülseri ve mide-bağırsak ülseri gibi birçok hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir. Balın tedavi edici rolü kısmen antimikrobiyel etkisinden ve kısmen de antioksidan madde içermesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü, bu hastalıkların bazılarının, serbest radikallerinin verdiği zararlardan ortaya çıktığı bilinmektedir (Aljadi and Kumaruddin 2004).

Balın bitkisel ve coğrafi orijinin tanımlanması amacıyla bal üzerinde yapılan araştırmaların çoğunluğunda, pH, asitlik, diyastaz aktivitesi, prolin, amino asitler, polen, şeker içeriği, mineral, uçucu maddeler ve fenollerin içeriği ve / veya dağılımı gibi parametrelerin üzerinde yoğunlaşılmıştır. Ancak özellikle Türkiye’de, balların antioksidan aktivitesi üzerinde çok az çalışılmıştır. Antioksidan aktivitesi balın bir kalite kriteri olarak kullanılabilmesinin yanısıra, onun tedavi edici potansiyeli ve kalitenin değerlendirilmesinin iyi bir parametresi olabilmektedir. Meda *et al.* (2005), askorbik asit kalibrasyon eğrisi kullanılarak, Burkina Faso (*Conbretaceae*, *Vitellaria* ve *Lannea sp.*) ballarının antioksidan içeriğini tayin etmiştir (izelge 2.6). iek ballarının antioksidan içeriği 10,20-65,86 mg AAE /100 g arasında değişirken, salgı ballarının antioksidan içeriği 24,80-32,38 mg AAE /100g arasında değişmektedir. Toplam fenolik madde açısından salgı balları iek ballarından daha yüksek değerler gösterirken, antioksidan içeriği bakımından çok sayıda iek balı salgı ballarından daha yüksek değerler göstermektedir. Farklı balların fenolik madde içerikleri aynı düzeylerde bulunsa bile bu balların antioksidan içeriklerinin aynı düzeylerde bulunmasının zorunluluğu yoktur. Bunun anlamı, bir numunenin antioksidan aktivitesi, toplam fenolik madde içeriği kullanılarak değerlendirilemez. Balların antioksidan aktivitesi; fenolikler,

peptitler, organik asitler, enzimler, Maillard reaksiyon ürünleri ve muhtemelen düşük miktarlarda bulunan bileşikler gibi birçok bileşiklerin aktivitelerinin toplamının sonucu olarak meydana gelmektedir (Gheldof *et al.* 2002).

2.2.10 CIE-Lab renk değerleri

Balın rengi dünya piyasasında bal fiyatlarını tayin eden faktörlerinden biri olup balın tüketici tarafından kabul edilmesi ile ilişkilidir. Açık renkli balların tadı yumuşaktır ve koyu renkli ballardan daha yüksek ticari değere sahiptir (Wooton *et al.* 1976a, 1976b, White 1978). Anupama *et al.* (2003)'e göre, balın renk, aroma ve tat gibi özellikleri, iklim, üretim koşulları ve floral kaynağına balı olarak değişmektedir. Genel olarak , bal, yalnız kırmızı ve sarı renklerine sahiptir (Çizelge 2.7). Koyu renkli numunelerin L değerleri düşük olup, doğal olarak yarı saydamdırlar (Anupama *et al.* 2003, Lazarido *et al.* 2004).

2.3 Balların Fenolik Asit ve Flavonoidleri

2.3.1 Fenolik asitler ve flavonoidlerin kimyası

Fenolik bileşikler, bitkilerde bulunan önemli bileşik gruplarını kapsamaktadır (Brovo 1998). Fenolik asitler (aromatik karbonik asitler), fenolik bileşiklerin alt grubu olup, bitkilerdeki fenil- propanoid metabolizmasından meydana gelmektedir (Anklam 1998). En az iki fenol alt-birimine sahip olan fenolik bileşikler flavonoidlerdir. Diyet fenoliklerin yaklaşık üçte ikisi flavonoidlerdir. Üç veya üçten fazla fenol-alt birimine sahip olan bileşikler tanenler olarak tanımlanmaktadır (Robbins 2003).

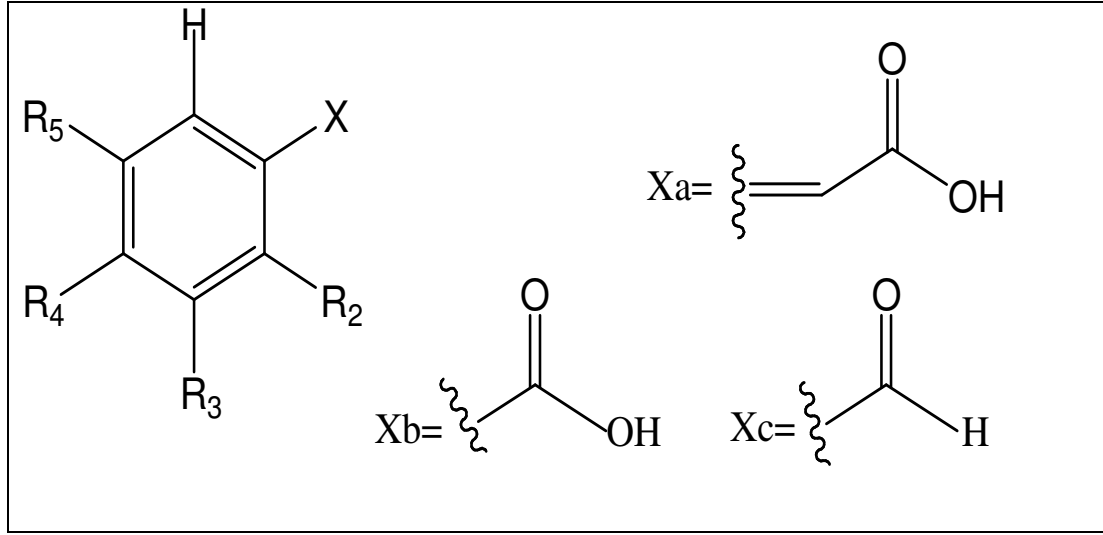
Genelde, fenolik asitler bir karboksilik fonksiyon grubuna sahip olan fenollerdir. Bununla birlikte, ayrı ve belirgin organik asitleri fenolik asitler olarak adlandırılmakta, sinamik asit (Xa), benzoik asit (Xb) ve aldehit analog (Xc) olmak üzere farklı üç ayırt edici karbon iskelet yapısını içermektedir (Şekil 2.1). Temel yapı aynı kalsa da, aromatik halkasındaki hidroksil gruplarının sayısı ve yeri değişerek farklılık oluşturmaktadır (Robbins 2003). Fenolik asitler bütün bitkilerde bulunmaktadır. Özellikle, **kafeik**, **p-kumarik**, **vanilik**, **ferulik** ve **protokatesik** asitler gibi sinamik

Çizelge 2.7 Bazı Yunan ballarının renk ve nem içerikleri (Lazaridou *et al.* 2004)

No	Bal	Nem (%)	Hunter renk		
			L*	a*	b*
1	Salgı (çam) / Thasos	18,9	45,48	12,13	40,15
2	Salgı (çam) / Thasos	17,4	42,98	13,48	40,09
3	Salgı (çam)/ Thasos	18,3	43,40	12,75	40,49
4	Salgı (çam)/ Thasos	13,9	40,72	18,35	41,41
5	Salgı (çam)/ Thasos	15,4	42,18	15,05	40,42
6	Salgı (çam)/ Thasos	15,2	43,80	16,17	41,60
7	Salgı (çam)/ Halkidiki	15,0	45,38	9,48	38,48
8	Salgı (çam)/ Halkidiki	14,9	43,42	15,21	40,77
9	Salgı (çam)/ Halkidiki	15,4	44,32	11,91	36,76
10	Salgı (çam) / Halkidiki	15,7	39,24	17,32	39,42
11	Salgı (çam) / Halkidiki	15,4	43,70	20,76	42,79
12	Salgı (çam)/ Halkidiki	14,8	42,30	16,16	40,96
13	Salgı (çam)/ Evia	16,3	40,14	19,36	39,96
14	Salgı (çam) / Evia	14,8	44,04	16,58	41,05
15	Salgı (köknar)/ Helmos	13,4	41,63	19,36	41,53
16	Salgı (köknar) / Helmos	13,0	41,63	17,35	40,11
17	Salgı (köknar) / Vytina	13,9	39,79	18,49	40,59
18	Salgı (köknar) / Vytina	13,3	40,51	16,09	39,67
19	Salgı (köknar)/ Vytina	14,6	41,66	16,35	39,65
20	Salgı (köknar) / Vytina	15,0	43,48	21,55	42,92
21	Salgı (köknar)/ Vytina	14,1	39,87	18,75	38,95
22	Salgı (köknar) / Vytina	14,0	39,80	17,65	38,08
23	Salgı (köknar)) / Vytina	15,2	41,45	16,16	39,65
24	Salgı (köknar) / Vytina	13,8	42,02	13,77	38,71
25	Çiçek / Laviadia	13,8	42,97	27,27	39,50
26	Çiçek / Laviadia	14,1	35,79	23,49	35,59
27	Çiçek / Laviadia	15,1	39,30	21,30	40,84
28	Çiçek(portakal) / Argos	15,1	47,34	1,70	22,72
29	Çiçek(portakal)/ Argos	15,8	45,75	0,89	19,85
30	Çiçek(portakal) / Argos	16,2	59,56	- 5,06	16,91
31	Çiçek(portakal) / Argos	17,9	45,76	- 2,79	18,93
32	Çiçek(portakal) / Sparti	15,6	51,62	7,29	28,93
33	Çiçek(portakal) / Sparti	15,6	47,18	2,96	23,31

ve benzoik asitlerin türevleri, meyveler, sebzeler ve tahıllar gibi gıdalarda yaygın olarak bulunmaktadır. **Genistik** ve **sirinjik** gibi diğer fenolik asitler ise, sınırlı bazı gıdalar veya bitkilerde bulunmaktadır (Robbins 2003). **Klorojenik** asit, doğal bir fenolik bileşik olup, yapısı açısından, üç hidroksil grubunu içeren kuinik asit ve kafeik asidin esteridir (Şekil 2.2)(Anonymous 2005b). **Ellajik** asit ise, gallik asidin dimerizasyonu (ikizleşmesi) olup, bitkilerde, meyvelerde ve fındık ve ceviz gibi sert kabuklu

yemişlerde, serbest halde veya diğeri fenolik maddelerle bir arada bulunur (şekil 2.2) (Heur *et al.* 1992). Fenolik asitler, gıdaların renkleri, duyuusal kaliteleri, beslenme ve antioksidan özellikleri ile ilişkilidir. Dolayısıyla, fenolik asitlerin antioksidan özellikleri ve potansiyel sağılık yararlarının ortaya çıkması ile bu bileşiklere ilgi artmaktadır (Robbins 2003). Balda yaygın olarak bulunan fenolik asitler, benzoik asitler ile esterleri

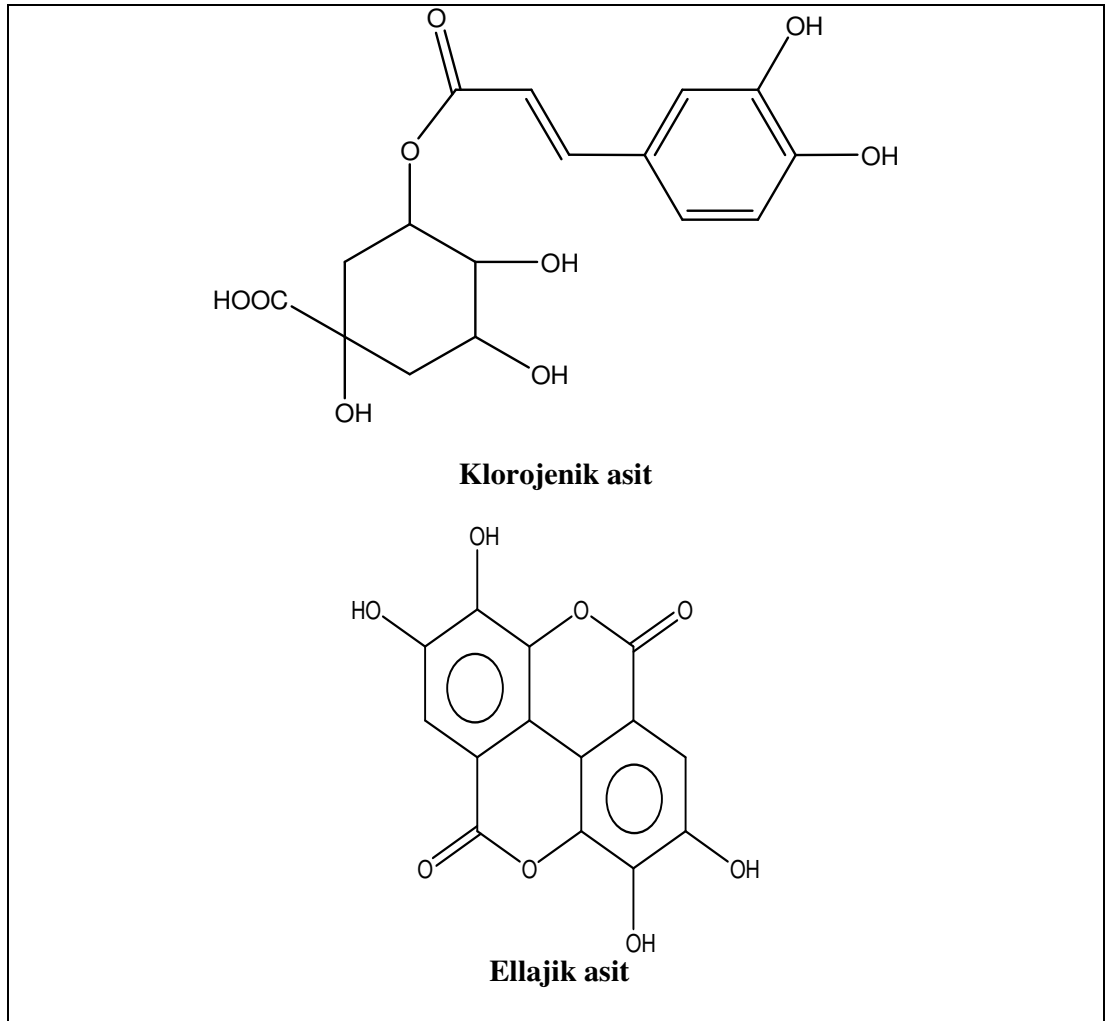


No.	Genel adı	X	R_2	R_3	R_4	R_5
1	Sinnamik asit	a	H	H	H	H
2	o- kumarik asit	a	-OH	H	H	H
3	p- kumarik asit	a	H	H	-OH	H
4	m- kumarik	a	H	-OH	H	H
5	Rosmarinik asit	a	H	-OH	-OH	H
6	Ferulik asit	a	H	-OCH ₃	-OH	H
7	Sinnapik asit	a	H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃
8	Kafeik asit	a	H	-OH	-OH	H
9	Benzoik asit	b	H	H	H	H
10	Salisilik asit	b	-OH	H	H	H
11	p- hidroksibenzoik asit	b	H	H	-OH	H
12	Vanilik asit	b	H	-OCH ₃	-OH	H
13	Sirinjik asit	b	H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃
14	Protokateşik asit	b	H	-OH	-OH	H
15	Genistik acid	b	-OH	H	H	-OH
16	Gallik asit	b	H	-OH	-OH	-OH
17	Sirinjaldehit	c	H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃
18	Vanillin	c	H	-OCH ₃	-OH	H

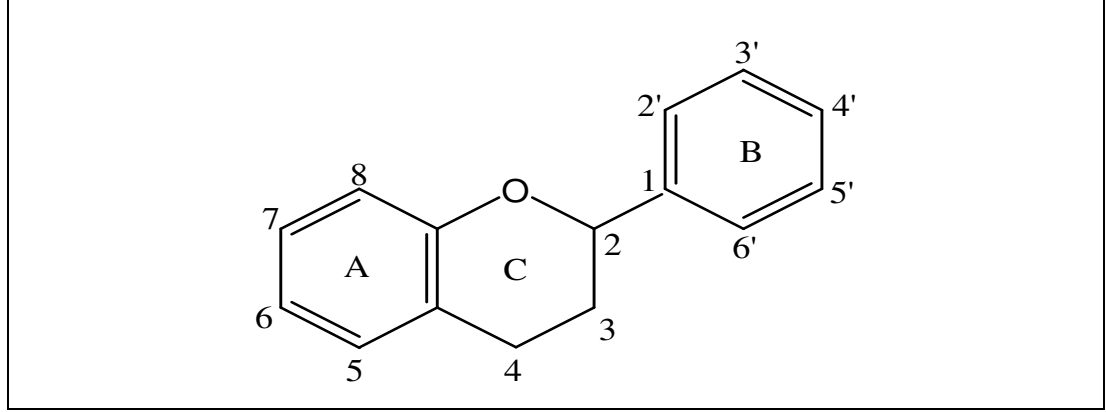
şekil 2.1 Doğada yaygın olarak bulunan fenolik asitlerin genel yapısı (Robbins 2003)

ve sinnamik asitler ile esterleridir (Sabatier *et al.* 1992). Fenolik asitler, fenolik esterler, ve aromatik karbonil bileşiklerin dağılımının belirlenmesi, balın bitkisel orijinin saptanmasına yardımcı olmaktadır (Anklam 1998).

Basit fenolik türevleri ve flavonoidler çok yaygın olarak bulunan polifenollerdir. Bunlar, bitkilerin ikincil metabolitleri olup, bugüne kadar çok sayıda bileşik tanımlanmıştır (Brovo 1998). Yapı açısından flavonoidler 1,3-difenil propanın türevleridir (Sivam 2002). Bunlar, düşük molekül ağırlıklı olup, C₆-C₃-C₆ karbon iskelet ile tanımlanan flavan çekirdeğe dayanmaktadır (Şekil 2.3) (Peterson and Dwyer 1998). Genel yapısındaki üç halkalar A, B ve C (Pyran) halkaları olarak tanımlanmaktadır



Şekil 2.2 Klorojenik asit ve ellajik asidin yapısı (Heur *et al.* 1992, Anonymous 2005b)

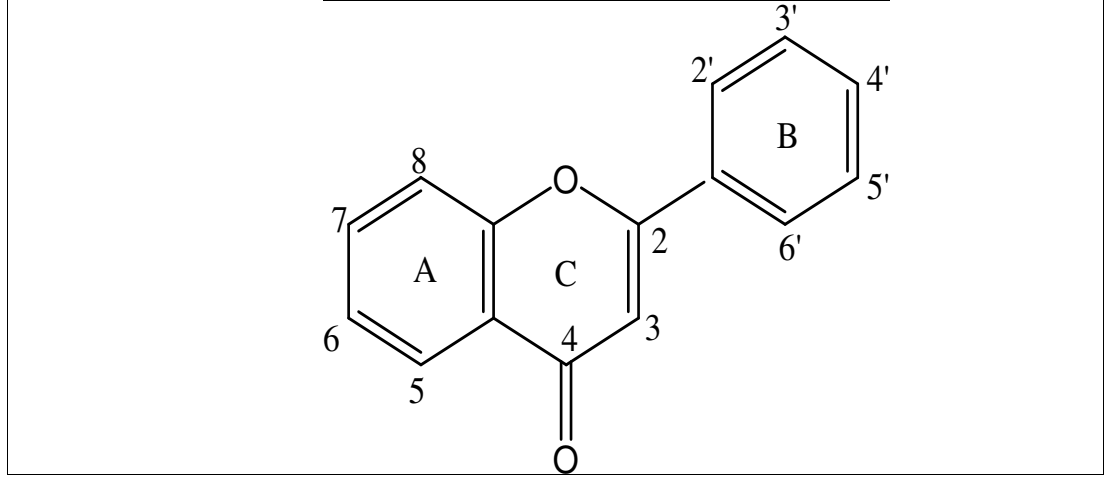


Şekil 2.3 Flavonoidlerin genel yapısı (Brovo 1998, Peterson and Dwyer 1998).

(Cook and Samman 1996). Trisetin, kuersetin, luteolin, kaempferol, krisin, mirisetin, kuersetin 3-metil eter, isorhamnetin, apigenin ve galangin gibi balda yaygın olarak bulunan flavonoidlerin çoğu flavondan türevleşmektedir (Şekil 2.4). Pinokembrin ve pinobanksin gibi flavonoidler ise flavanondan türevleşmektedir (Şekil 2.5).

Doğal olarak flavonoidler glikozit şeklinde (şeker molekülü ile beraber) bulunurlarsa da, bazen aglikon şeklinde (şeker molekülünü içermeyen) de bulunmaktadır (Peterson and Dwyer 1998). Flavonoidler; flavanonlar, flavonlar, izoflavonlar, antosiyaninler, flavonoller ve flavanlar olmak üzere altı ana grubuna ayrılmaktadır (Şekil 2.6) (Peterson and Dwyer 1998). Flavanlar tek başına mono, bi ve triflavan oluşmaktadır. Flavonoidlerin yapılarının bu farklılığı, hidrogenasyon, hidroksilasyon, metilasyon, sulfasyon ve glikosilasyon gibi polimerizasyon ve yerine geçme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır (Cook and Samman 1996).

Balın flavonoidleri, nektar, polen ve propolisten kaynaklanmaktadır. Propolis, bal kovanların doğal bir bileşimi olup, bileşikler oldukça lipofilik olan balmumu ve çok hidrofilik olan bal arasında dağıtılmaktadır (Ferrerres *et al.* 1992). Flavonoidler oldukça lipofilik olduğundan dolayı, baldaki konsantrasyonları propolisteki konsantrasyonlarından daha düşüktür (Bogdanov 1989, Ferrerres *et al.* 1992). Flavonoid içeriği, yaklaşık olarak, polende %0,5, propoliste %10 ve balda yaklaşık %0,005-0,01 dolayındadır (Ferrerres *et al.* 1992).



Trisetin: 5, 7, 3', 4', 5' = -OH

Kuersetin: 3, 5, 7, 3', 4' = -OH

Luteolin: 5, 7, 3', 4' = -OH

Kaempferol: 3, 5, 7, 4' = -OH

Krisin: 5, 7 = -OH

Mirisetin: 3, 5, 7, 3', 4', 5' = -OH

İzorhamnetin: 3, 5, 7, 4' = -OH, 3' = -OCH₃

Apigenin: 5, 7, 4' = -OH

Galangin: 3, 5, 7 = -OH

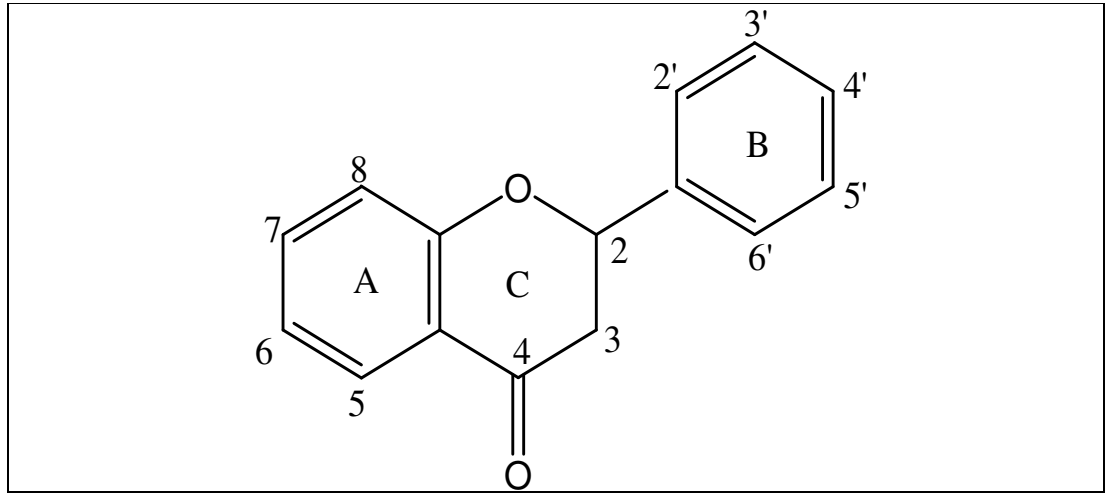
Hesperetin: 5, 7, 3' = -OH, 4' = -OCH₃

Tektokrisin: 5 = -OH, 7 = -OCH₃

Genkwanin: 5, 4' = -OH, 7 = -OCH₃

Kuersetin 3-metil eter: 5, 7, 3', 4' = -OH, 3 = -OCH₃

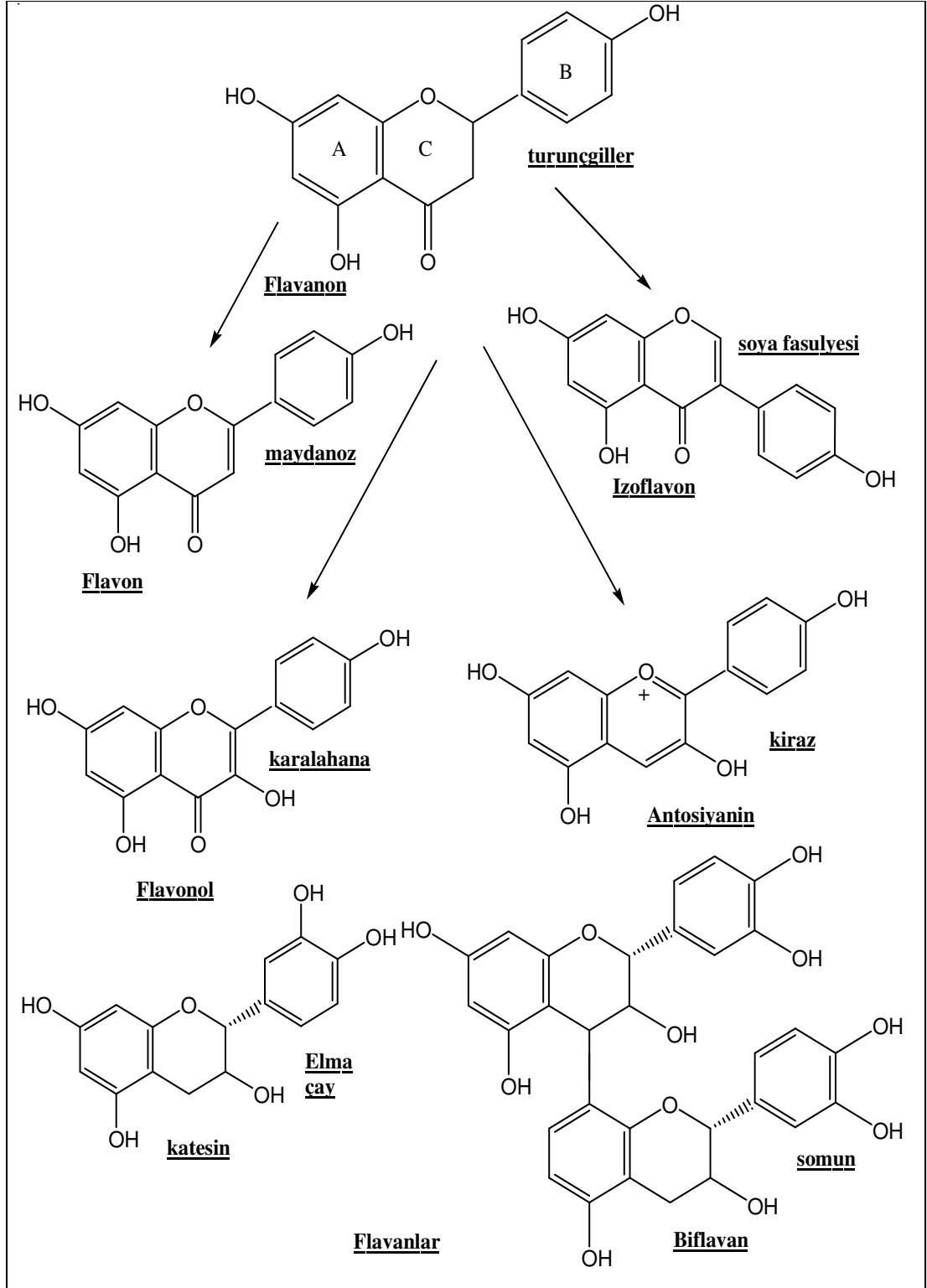
Şekil 2.4 Flavon ve flavondan türevlenen flavonoidlerin yapısı (Martos *et al.* 1997, Yao *et al.* 2003, Yao *et al.* 2004b, D'Arcy 2005)



Pinokembrin: 5, 7 = -OH

Pinobanksin: 3, 5, 7 = -OH

Şekil 2.5 Flavanon ve flavanondan türevlenen flavonoidlerin yapısı (D'Arcy 2005).



Şekil 2.6 Flavonoidlerin ana gruplarının yapısı ve sentezlenme yolları (Peterson and Dwyer 1998)

2.3.2 Fenolik bileşikler kullanılarak balın orijinalliğinin kanıtlanması

Balın fiyatı kalitesine bağlıdır ve çoğunlukla floral kaynağına göre değişim göstermektedir (Cherchi *et al.* 1994, Andrade *et al.* 1997b). Genelde, balın floral orijini balda bulunan polenlerin analizi ile tanımlanmaktadır. Bununla birlikte, Tan *et al.* (1989)'a göre, kimyasal yaklaşımlar balın bitkisel kaynağının tanımlanmasında daha doğru ve kolay olabilmektedir. Fenolik bileşiklerin analizlerinin balın tanımlanmasında kullanılması Amiot *et al.* (1989) tarafından önerilmiştir. O zamandan bu yana balın floral ve coğrafi yöresinin belirlenmesi çalışmalarına yoğun bir şekilde devam edilmektedir. Farklı ballardaki flavonoidlerin genel dağılımı balın floral orijininin tanımlanmasına yardımcı olmadığı takdirde, farklı floral orijinli ballarının ayırt edilmek için tek bir flavonoidin konsantrasyonu ve toplam flavonoid içeriği kullanılabilir (Soler *et al.* 1995, Anklam 1998).

2.3.3 Fenolik bileşiklerin balın coğrafi yöresinin belirlenmesinde kullanılması

Dünyanın farklı bölgelerinde üretilen farklı bal numunelerinin flavonoid profilleri Tomas-Barberan *et al.* (1993a) tarafından incelenmiştir. Genel olarak, kuzey yarı kürenin Orta ve Güney Amerika gibi kavak ağaçların (propolisin kaynağı) yerleşik olduğu, ve Yeni Zelanda gibi kavak ağaçların yerleşik olmayıp, fakat dikildiği bölgelerinde üretilen ballar, **pinokembrin**, **pinobanksin** ve **krisin** gibi propolisten kaynaklanan flavonoidlerin bulunması ile tanımlanan flavonoid profillerini göstermektedir. Buna karşın, ekvatora yakın yerlerde ve Avustralya kıtasında üretilen ballar, propolisten kaynaklanan flavonoidleri içermeyip, yerine nektar ve polen gibi diğer bitki kısımlarının flavonoidlerini içermektedir.

2.3.4. Fenolik bileşiklerin balın bitkisel orijinin belirlenmesinde kullanılması

Balın bitkisel orijinin belirlenmesi, balın kalite kontrol çalışmalarında en önemli görev olarak tanımlanmaktadır (Ferrerres *et al.* 1992, 1994c, Guyot *et al.* 1998, 1999). Bu nedenle, fenolik bileşiklerin profilleri kullanılarak balın floral kaynağının belirlenmesi ile ilgili araştırmalar, aynı parametreler kullanılarak balın coğrafi orijinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalarından daha yoğun yapılmıştır (D'Arcy 2005).

2.3.4.1 Salgı balların fenolik bileşikleri

Bogdanov (1989), farklı orijinli balların üzerinde yaptığı bir araştırmada, antimikrobiyel etki açısından önemli bir flavanon olan **pinocembrinin**, 12 salgı bal numunesinin 11'inde bulunduğunu açıklamıştır. Ayrıca, **pinokembrin**, dört İsveç çiçek ve salgı balında bulunmuştur (Bogdanov 1989, Anklam 1998). Büyük miktarlarda salgı ballarını içeren orman ağaç çiçeği balları, yüksek konsantrasyonlarda **protokateşik** asit içermektedir (0,5 mg / 100g bal düzeyinden fazla). Bu bileşiğin bulunması, bu balın diğer bal çeşitlerinden ayırt edilmesine yardımcı olmaktadır (Joreg and Sontag 1992, 1993). Salgı ballarında, protokateşik asidin konsantrasyonu 0,34-0,68 mg/100 g bal dolayındadır. Bu düzey diğer kaynaklı ballarının sahip olduğundan daha yüksektir (Steeg and Montag 1987, 1988c). D'Arcy (2005) 'a göre köknar balını, içindeki **metil ferulat** konsantrasyonu ile, *Brassica napus* balını ise **metil sirinjat** ile tanımlamak mümkündür.

2.3.4.2 Ayçiçek (*Helianthus annuus*) balı

Ünifloral ballar arasında özellikle, ayçiçek balları flavonoid içeriği açısından zengindir (Amiot *et al.* 1989, Sabatier *et al.* 1992). Bunlar toplam fenoliklerin %42'sini kapsamaktadır. Ayrıca, Fransa'nın farklı bölgelerinden toplanan 44 ayçiçek balının flavonoid / toplam fenolik oranları arasında önemli farklılıklar görülmüştür (Sabatier *et al.* 1992). Bu araştırmacılar, farklı teknikleri kullanarak Fransız ayçiçek ballarının flavonoidlerini ekstrakte edip tanımlamışlardır. **Pinokembrin**, **pinobanksin**, **krisin**, **galangin** ve **kuersetin** olmak üzere beş ana flavonoid, ve **tektokrisin** ve **kamferol** olmak üzere iki daha düşük miktarda flavonoidleri tayin etmişlerdir. Berahia *et al.* (1993), Fransız ayçiçek ballarının flavonoid profilinde **pinokembrin** egemen olduğunu açıklarken, Tomas-Barberan *et al.* (2001), **kuersetinin** ayçiçek balları için tanımlayıcı olduğunu açıklamıştır. Tunus ayçiçeği balları, Avrupa ayçiçek balları gibi, **pinokembrin**, **pinobanksin**, **krisin**, **galangin** ve **tektokrisin** gibi kavak ağaçlarından kaynaklanan flavonoidlere ilaveten **kamferol** ve **fenil kafeat** fenolik profili göstermektedir (Martos *et al.* 1997). Avustralya ayçiçek ballarının flavonoid içerikleri oldukça düşüktür. Flavonoidlerin toplam içeriği yalnız 1,7 mg/100 g bal dolayındadır. **Kuersetin** bu balın ana flavonoid olup, toplam flavonoidlerinin %21,39'unu

oluşturmaktadır. Bunu izleyenler kuersetin 3, 3-dimetil eter (%17,6), mirisetin (%14,8), ve luteolin (%17,7) dir (Yao *et al.* 2004b). Bu flavonoid profili, Avrupa ve Tunus ayçiçeği ballarının flavonoid profilinden farklıdır.

2.3.4.3 Kestane (*Castanea sativa*) balı

Kestane balının flavonoid profili ile ilgili oldukça az bilgi bulunmaktadır. Andrade *et al.* (1997b), kapiler zon elektroforez tekniğini kullanarak farklı bitkisel kaynaklı Avrupa ballarının flavonoid profilini belirlemiştir. Bu araştırmaya göre, kestane balı fenolik asitler açısından çok zengin olup, **p-hidroksibenzoik, protokateşik, klorojenik, kafeik, sirinjik, p-kumarik, sinnamik** ve **ferulik asitleri** içerdiği açıklanmıştır. Ancak flavonoidler açısından oldukça fakirdir. Yalnız **pinokembrin, pinobanksin** ve **krisin** flavonoidleri içermektedir. D'Arcy (2005), kestane, ayçiçek, lavanta ve akasya ballarında **hidroksisinamat, kafeik, p-kumarik** ve **ferulik asitlerin** egemen olduğunu saptamıştır.

2.3.4.4 Narenciye balı

Hesperetin, sadece narenciye ballarında saptanan ve diğer kaynaklı ballarda hiç saptanmayan bir flavonoid olup, bu balın floral orijinin bir karakteri olabilmektedir (Ferrerres *et al.* 1993). Uçucu bileşik metil antranilat, hem narenciye nektarının hem de narenciye balının floral tanımlayıcısı olarak önerilmiştir (Ferrerres *et al.* 1994c). Çünkü, turunçgillerde, metil antranilatın konsantrasyonu çok yüksek olmakta, ve narenciye balına diğerlerinden farklı bir tat vermektedir. Martos *et al.* (1997), Tunus portakal balının miktar açısından İspanyol narenciye ballarında açıklandığı gibi karakteristik hesperetin gösterdiğini ifade etmiştir. Ayrıca, incelenen Tunus portakal ballarının üç numunesinden ikisinde **pinobanksin pinokembrin** ve **krisin** gibi kavak ağaçların flavonoidlerine rastlanılmıştır (Martos *et al.* 1997).

2.3.4.5. Kekik (*Thymus vulgaris*) balı

Farklı teknikler ile tayin edilen ve farklı bölgelerde üretilen kekik ballarının fenolik bileşikleri farklıdır. Andrade *et al.* (1997b), kapiler zon elektroforez tekniği kullanarak

İspanyol kekik ballarında **pinokembrin**, **kuersetin**, **pinobanksin** ve **galangin** gibi flavonoidleri, ve **sinnamik**, **p-kumarik** ve **rosmarinik asit** gibi fenolik asitleri belirlemiştir. Sonuç olarak, **rosmarinik asit** bu bal türünün tanımlayıcısı olarak ifade edilmiştir. Başka bir araştırmada, Martos *et al.* (1997), HPLC analizi kullanarak Tunus kekik balının bir numunesinde **ellajik asit**, **pinobanksin**, **kuersetin**, **kamferol**, **apigenin**, **izorhamnetin**, **pinokembrin**, **krisin** ve **galangin** olmak üzere çok sayıda fenolik bileşikleri belirlemiştir. Aynı çalışmada, kekik balının diğer bir numunesi fenolik bileşikler açısından fakirdir; sadece **kamferol**, **apigenin** ve **izorhamnetin** flavonoidlerini içermektedir. Görüldüğü gibi incelenen üç kekik balının fenolik bileşiklerinin dağılımı arasında çok farklılık vardır (Martos *et al.* 1997).

2.3.4.6. Funda (*Calluna vulgaris* L.) balı

Farklı bölgelerde üretilen *Calluna vulgaris* balları farklı fenolik profil göstermektedir. Portekiz funda ballarının toplam flavonoidleri 0,06-0,5 mg/100 g bal arasına olup, **mirisetin**, **mirisetin 3-metil eter**, **mirisetin 3'-metil eter**, ve **trisetin**, bu balların karakteristik flavonoidleridir (Ferrerres *et al.* 1994a, Anklam 1998). Başka bir araştırmada, Andrade *et al.* (1997b), İspanyol funda ballarında **pinobanksin**, **pinokembrin** ve **krisin** flavonoidleri, ve **klorojenik**, **p-kumarik**, **m-kumarik**, **sinnamik**, **kafeik** ve **ferulik asit** gibi fenolik asitler olmak üzere farklı bir fenolik profili belirlemiştir. Weston *et al.* (2000), Yeni Zelanda funda ballarının antibakteriyel etkilerine sahip olan bileşikleri incelerken, Andrade *et al.* (1997b) belirlediği gibi bir flavonoid profili belirlemiştir. Fakat, fenolik asitlerin profili tamamen farklıdır. Yeni Zelanda funda balları, **p-hidroksibenzoik**, **vanillik**, **benzoik** ve **sinnamik** asitleri içermektedir. **Ellajik asidin** de birçok funda balında önemli düzeyde (0,1-0,6 mg/100g) bulunduğu açıklanmıştır (Ferrerres *et al.* 1996a). Diğer yandan, **absisik asit** de funda ballarında bulunmaktadır (2,5–16,6 mg/100 g)(Ferrerres *et al.* 1996b).

2.3.4.7. Okaliptüs (*Eucalyptus* sp.) balları

Dünyanın birçok bölgelerinde ticari bal olarak üretilen, okaliptüs ballarının fenolik profili yoğun olarak incelenmiştir. Martos *et al.* (1997), Tunus okaliptüs ballarının

fenolik profilini, **kuersetin**, **8-metoksikaempferol**, **kamferol**, **mirisetin -3, 7, 4', 5 metil** ve **ellajik asit** olarak belirlemiştir. Bu fenolik profili, son zamanlarda Avrupa ve Avustralya okaliptüs ballarında saptanan fenolik profilinden biraz farklıdır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, Avrupa ve Avustralya okaliptüs ballarının karakteristik yapılarını ortak HPLC profilleri göstermiştir. Bu ballarda, fenolik bileşik miktarlarında bazı farklılıklar varsa da, hepsinde **tirisetin**, **mirisetin**, **kuersetin**, **luteolin** ve **kamferol** flavonoidler bulunmuştur (Martos *et al.* 2000a, b). Bu flavonoid profili, Avustralya *Melaleuca*, *Lophostemon* ve *Banksia* ballarının profilini benzemektedir (Yao *et al.* 2004b). Avrupa ve Avustralya okaliptüs ballarının profillerinin arasındaki ana farklılık, bazı Avustralya okaliptüs ballarında propolisten kaynaklanan flavonoidlerin bulunmaması, bazılarında ise , Avrupa okaliptüs balları ile karşılaştırıldığında, çok düşük düzeyde oldukları belirlenmiştir. Ayrıca, bazı Avrupa okaliptüs ballarında ellajik asit bulunurken, Avustralya ballarında saptanmamıştır (Martos *et al.* 2000a, b).

Son yıllarda gerçekleştirilen başka bir araştırmada, Yao *et al.* (2004a, b), Avustralya okaliptüs ballarında **gallik**, **klorojenik**, **kafeik**, **p-kumarik**, **ferulik**, **o-kumarik**, **ellajik** ve **absisik** asitleri belirlemiştir. Ancak, gallik asidin, asitli ortamda Amberlit XAD-2 ile ekstrakte edilmesi mümkün olmadığından dolayı (D'Arcy 2005), bu çalışmadaki gallik asidin doğru tanımlandığı kesin değildir.

2.3.4.8. *Leptospermum* balları

Yeni Zelanda Manuka (*Leptospermum scoparium*) balı, antibakteriyel etkiye sahip olduğu çok iyi bilinen bir baldır (Weston *et al.* 1999b). Farklı çalışmalarda, bu balın farklı fenolik bileşik profilleri ortaya çıkarılmıştır. Weston *et al.* (1999b), Yeni Zelanda Manuka balında **kafeik** asit, **sirinjik** asit, **apigenin**, **galangin**, **luteolin** ve **pinobanksin** belirlemişlerdir. Başka bir araştırmaya göre, Manuka balının, **metil sirinjat**, **sinnamik** asit, **pinobanksin**, **pinokembrin**, **krisin** ve **galangin** gibi fenolik bileşikler içerdiği ve metil sirinjatın ise tek başına bu balın fenolik içeriğinin yaklaşık %70'i oluşturduğu belirlenmiştir (Weston *et al.* 2000). Son zamanlarda, Yao *et al.* (2003), Yeni Zelanda

Manuka balının flavonoid profilini belirlemiştir. Bu balda, **kuersetin**, **izorhamnetin**, **krisin** ve **luteolin** ana flavonoidler olup, toplam flavonoid içeriğinin %64,6'sını temsil etmektedir. Flavonoidler ile beraber **gallik**, **klorojenik**, **kafeik**, **p-kumarik**, **ferulik**, **ellajik** ve **absisik asitler** de bulunmuştur. Toplam fenolik asit içeriği 13,1-14,0 mg/100 g dolayındadır.

Avustralya *Leptospermum polygalifolium* balının fenolik profili, Yao *et al.* (2003) tarafından açıklanan Yeni Zelanda Manuka (*Leptospermum scoparium*) balının fenolik profiline benzemekte ve **mirisetin**, **tirisetin**, **kuersetin**, **luteolin**, **pinobanksin** ve **kamferol** flavonoidlerini içermektedir. Bu iki balın arasındaki temel fark; Avustralya *Leptospermum polygalifolium* balının toplam fenolik içeriğinin (2,22 mg/100g), Yeni Zelanda Manuka (*Leptospermum scoparium*) balının toplam fenolik içeriğinden (3,06 mg/100g) daha düşük olmasıdır (Yao *et al.* 2003). Yine, Avustralya *Leptospermum polygalifolium* balının fenolik asit profili, Yeni Zelanda Manuka (*Leptospermum scoparium*) balının fenolik asit profiline benzemekle birlikte, Avustralya balının toplam fenolik asit içeriği (0,44-11,9 mg/100 g), Yeni Zelanda Manuka balının toplam fenolik asit içeriğinden (13,1 – 14,9 g/100g) oldukça düşüktür (Yao *et al.* 2003).

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Bal Numuneleri

Bu araştırmada, iki ana bal çeşidi olan, salgı ve çiçek ballarından toplam 44 bal numunesi kullanılmıştır. Salgı balları, çam ve meşe balıdır. Çiçek balları ise, pamuk (*Gossypium barbadense*), kestane (*Castanea sp.*), ayçiçek (*Helianthus annuus*), yayla, karışık çiçek ve narenciye ballarıdır. Bu bal numuneleri farklı kaynaklardan sağlanmıştır. 14 bal numunesi BALPARMAK Firmasından ve 14 bal numunesi FER Firmasından, farklı bölgelerden 2003 ve 2004 yıllarının bal üretim mevsiminde bal firmalarının örnek toplayan elemanlarınca toplanmıştır. İki bal numunesi (narenciye balı (NRB35) ve kestane balı (KSB26)) Ankara piyasasından satın alınmıştır. Bir bal numunesi (meşe balı) Ankara Üniversitesi, Zootekni Bölümü tarafından verilmiştir. Geri kalan 11 bal numunesi, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı tarafından Arı Yetiştiriciler Birliğinden sağlanmıştır. Bütün bal numuneleri, analiz anına kadar buzdolabında depolanmıştır. Toplanan bal numuneleri kodlanmış ve gruplandırılmıştır (Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2).

3.2 Balların Fiziksel ve Kimyasal Analizleri

3.2.1 Nem içeriği tayini

Balın nem içeriği, Atago Refraktometre’de (Atago, Tokyo, Japan), 20°C’de elde edilen kırılma indisi kullanılarak, nem miktarını hesaplama çizelgesinden faydalanarak tayin edilmiştir (Anonymous 1990, Ötleş 1995). Balın şeker granüllerini çözündürmek amacıyla, kırılma indisi okunmadan önce, balın az bir kısmı cam tüpe alınıp 40-50°C’deki su banyosunda 30-45 dakika süreyle ısıtılmıştır.

3.2.2 Suda çözünür kuru madde (°Briks) tayini

Balın suda çözünür kuru madde (° Briks), Bölüm 3.2.1’de açıklandığı gibi şeker kristalleri çözündürüldükten sonra, 20°C’de, Atago Refraktometre (Atago, Tokyo, Japan) ile tayin edilmiştir.

Çizelge 3.1 Bal numunelerin kodları

Bal	Balı sağlayan firma	Kodu
Yüksekova (4482-3)	Balparmak	KBB01
Çam balı (4386)	Balparmak	ÇMB02
Kayseri (4472)	Balparmak	KBB03
Şemdinli (4478)	Balparmak	KBB04
Ayçiçeği balı (4476)	Balparmak	AÇB05
Pamuk balı (Ege, 4470)	Balparmak	PKB06
Bingöl (4390)	Balparmak	KBB07
Pamuk balı (Harran, 4366)	Balparmak	PKB08
Ayçiçeği balı (Tekirdağ)	Balparmak	AÇB09
Pamuk balı Ege- Soke –Aydın)	Balparmak	PKB10
Pamuk balı (Urfa)	Balparmak	PKB11
Çam balı (Muğla)	Balparmak	ÇMB12
Çiçek balı (Bingöl)	Balparmak	KÇB13
Çiçek balı (Yüksekova)	Balparmak	KÇB14
Acı balı (Kaynaşlı)	Fer	KBB15
Çam balı-03 (Muğla)	Fer	ÇMB16
----Cizre	Fer	KBB17
----İdil	Fer	KBB18
----Sivas	Fer	KBB19
Ayçiçeği balı (Edirne)	Fer	AÇB20
Yayla balı (Şanlıurfa)	Fer	YLB21
Yayla balı (Kayseri)	Fer	YLB22
Pamuk balı (Adana)	Fer	PKB23
Çam balı –04 (Muğla)	Fer	ÇMB24
Meşe balı	Zootečni Bölümü	MŞB25
Kestane balı (Karadeniz)- Balcılar	Ankara piyasası	KSB26
Kestane balı (örnek No: 3)	Anı Yetiştiriciler Birliği	KSB27
Çiçek balı	Anı Yetiştiriciler Birliği	KÇB28
Çam balı	Anı Yetiştiriciler Birliği	ÇMB29
Rize Ardeşen (örnek No: 1)	Anı Yetiştiriciler Birliği	KBB30
Erzincan karışık (bal katkılı)	Anı Yetiştiriciler Birliği	KBB31
Erzurum balı (örnek No: 4)	Anı Yetiştiriciler Birliği	KBB32
Dere balı	Anı Yetiştiriciler Birliği	KBB33
Erdeşen (örnek No: 2)	Anı Yetiştiriciler Birliği	KBB34
Narenciye balı	Ankara piyasası	NRB35
Petekli süzme balı	-	YPB36
Süzme çiçek balı	-	YPB37
Çam balı (örnek)	Anı Yetiştiriciler Birliği	ÇMB39
Yunus Aktar –1	Anı Yetiştiriciler Birliği	KSB40
Yunus Aktar –2	Anı Yetiştiriciler Birliği	KSB41
Yayla balı	Fer	YLB42
Özel bal	Fer	KBB43
Karakovan çiçek balı	Fer	KÇB44
Çam balı	Fer	ÇMB45

Çizelge 3.2 Bal numunelerin grupları

Grup	Bitkisel kaynağı	Kodu
A	Çam balları (ÇMB)	ÇMB02 ÇMB12 ÇMB16 ÇMB24 ÇMB29 ÇMB39 ÇMB45
B	Pamuk balları (PMB)	PMB06 PMB08 PMB10 PMB11 PMB23
C	Kestane balları (KSB)	KSB26 KSB27 KSB40 KSB41
D	Ayçiçek balları (AÇB)	AÇB05 AÇB09 AÇB20
E	Yayla balları (YLB)	YLB21 YLB22 YLB42
F	Karışık çiçek balları (KÇB)	KÇB13 KÇB14 KÇB28 KÇB44
G	Meşe balı (MŞ)	MŞB25
H	Narenciye balı	NRB35
I	Bitkisel kaynağı bilinmeyen ballar (KBB)	KBB01 KBB03 KBB04 KBB07 KBB15 KBB17 KBB18 KBB19 KBB30 KBB31 KBB32 KBB33 KBB34 KBB43
J	Tağışlı	YPB36 YPB37

3.2.3 pH değeri tayini

Balın pH değeri Anonymous (1990)'a göre pH-metre (pH 890, Nel Elektronik, İstanbul, Türkiye) ile belirlenmiştir.

3.2.4 Asitlik tayini

Yukarıda Bölüm 3.2.3'de belirtilen şekilde hazırlanan bal çözeltisinin pH değeri ölçüldükten sonra, serbest, laktonik ve toplam asitlik, üç aşamalı titrasyon kullanılarak şu şekilde tayin edilmiştir. Önce 0,05M sodyum hidroksit çözeltisinin bal çözeltisine ilave edilmesi ile pH 8,50'ye getirilmiş ve harcanan sodyum hidroksit (mL) serbest asitlik olarak tespit edilmiştir. Daha sonra ortama 10 mL 0,05M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilmiş ve hiç geciktirmeden 0,05M HCL çözeltisi kullanılarak pH 8,30'ye düşene kadar geri titrasyon yapılmış ve harcanan HCL miktarı (mL) kaydedilmiştir. Hesaplama aşağıdaki eşitlikler kullanılarak yapılmış ve sonuçlar meq/kg bal şeklinde ifade edilmiştir (Anonymous 1990).

Hesaplama:

Serbest asitlik = ((mL 0,05 NaOH – mL şahit) x 50) / g bal

Laktonik asitlik = ((10 - mL 0,05 HCL) x 50) / g bal

Toplam asitlik = serbest asitlik + laktonik asitlik

3.2.5 Diyastaz sayısı tayini

Diyastaz aktivitesi, Anonymous (1990)'a göre ve Bogdanov (2002) tarafından belirlenen küçük modifikasyonlardan da yararlanarak tayin edilmiştir. 10 gram bal numunesi, 40mL'lik beherde tartıldı. 15mL damıtık su, 5mL tampon çözeltisi (87,9 gram sodyum asetat (NaOAc,3H₂O), 400 mL su ve 10,5 mL asetik asit ile karıştırılıp, 500 mL'ye seyreltilmiş, pH = 5,3), ile karıştırılıp 3mL 0,5 M sodyum klorür içeren 50mL'lik balon jojeye aktarıldı. Elde edilen karışım hacmine tamamlandı. 10 mL %1 nişasta çözeltisi, 50 mL'lik bir erlenmayere pipet ile aktarıldı. 10mL bal çözeltisi, başka 50mL'lik erlenmayere pipet ile aktarıldı. Erlenmayerlerin ikisi 40°C'daki su banyosunda 15 dakika tutuldu. Sonra nişasta çözeltisinden 5 mL, bal çözeltisine

aktarıldı. Elde edilen karışım iyice karıştırılıp süre izlenmeye başlanmıştır. Periyodik aralıklarda; ilk okuma için 5 dakika sonra, mikropipet ile 0,5mL alınıp, hızlı 5mL seyreltik iyot çözeltisini içeren erlenmayere aktarıldı. Periyodik aralıkların değerleri Çizelge.3.3'e göre belirlenebilmektedir. Elde edilen karışıma 21mL damıtık su ilave edildi (nişasta çözeltisinin kalibrasyonunda istenilen su miktarı). Elde edilen kısmı iyice karıştırılıp, absorbansı hemen 660 nm 'de spektrometrede (UV-1601, Shimadzu, Kyoto, Japan) okunmuştur. Şahit olarak damıtık su kullanılmıştır. Spesifik absorbansa (0,235) ulaşmak için gereken süre t_x ' i tayin edilmesi amacıyla absorbans-süre eğrisi çizildi. Bir örnek olması açısından Şekil.3.1.'de diyastaz aktivitesinin eğrisi verilmiştir. Diyastaz sayısı, aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\text{Diyastaz sayısı} = 60 (\text{dakika}) / t_x \times (0,1 / 0,01) \times (1,0 / 2,0) = 300 / t_x$$

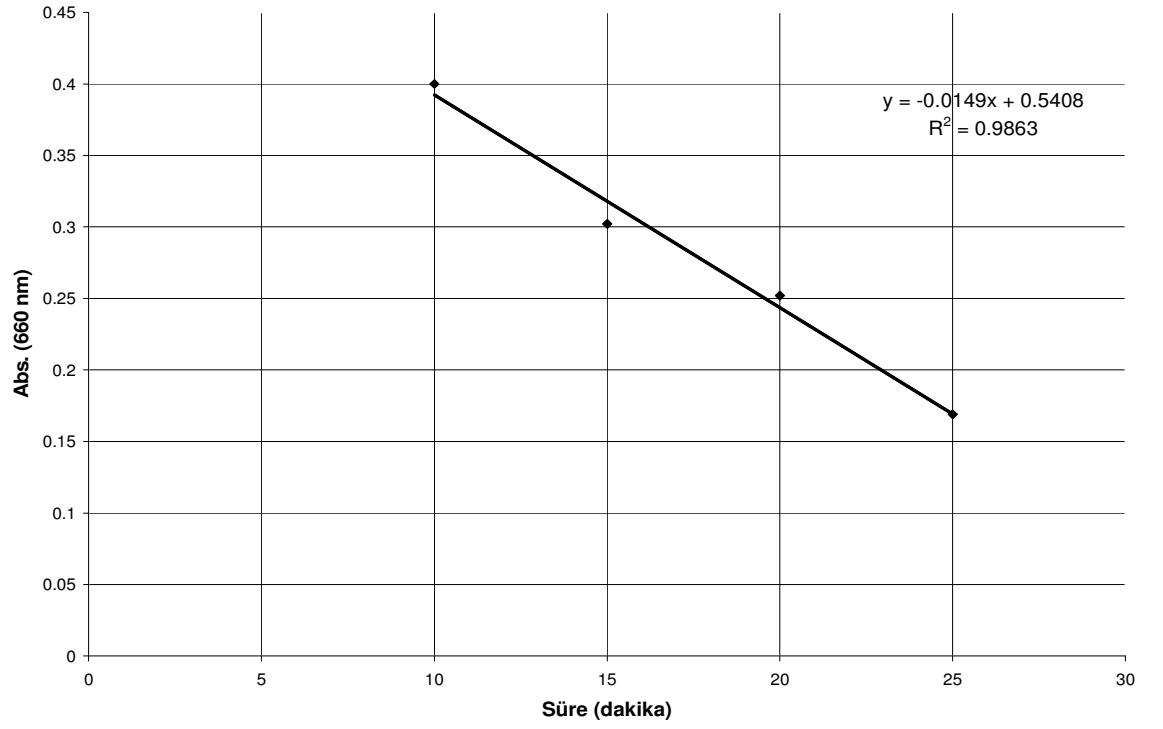
t_x , reaksiyon süresi, elde edilen absorbans değerlerden 0,155 – 0,456 aralığındaki absorbanların regresyon çizgisinden belirlenmiştir(kör değerler çıkarıldıktan sonra).

Çizelge 3.3 Diyastaz sayısı tayin edilmesinde kullanılan periyodik aralıkların değerleri (Bogdanov 2002)

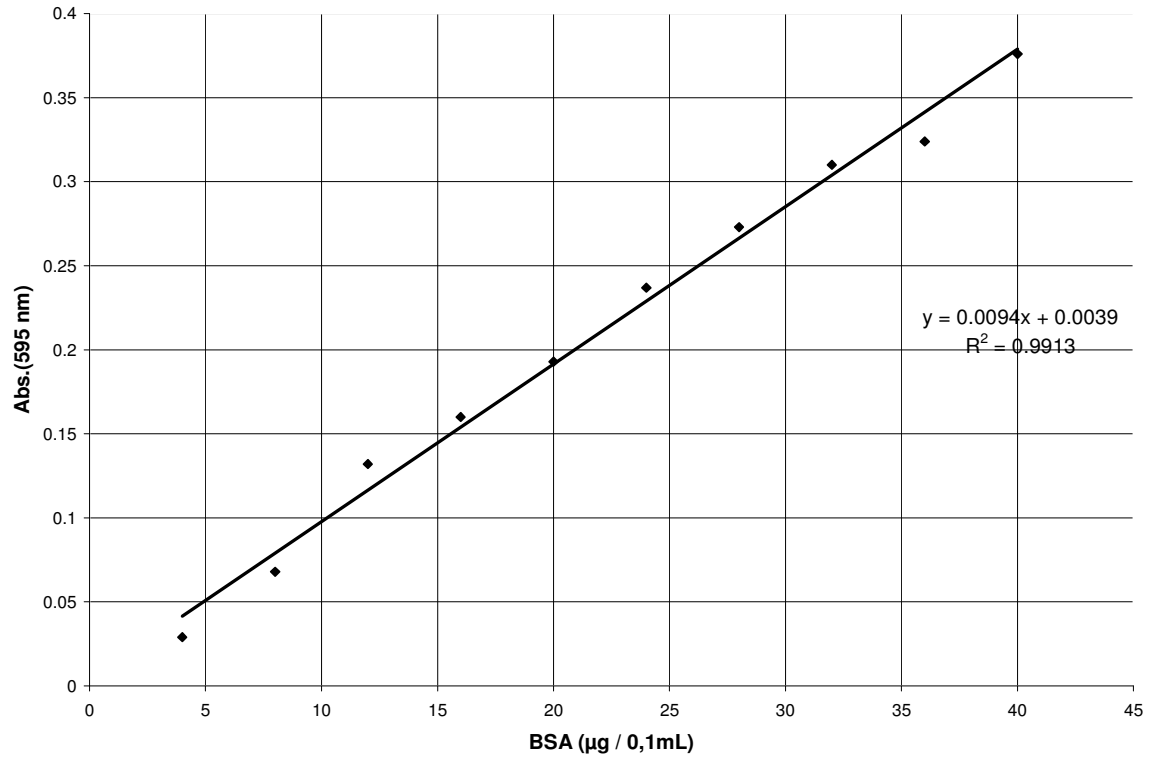
Absorbans 5 dakika sürede	Süre aralığı
$A > 0.658$	10 dakika veya fazla
$0.658 > A > 0.523$	5 -10 dakika
$0.523 > A > 0.456$	2 - 5 dakika

3.2.6 Protein tayini

Protein içeriği, Bradford (1976) metodu kullanılarak tayin edilmiştir. Bradford metodu, bal proteinin tayin edilmesinde Azeredo *et al*, (2003) tarafından kullanılmıştır. %25'lik bal çözeltisinden 0,1 mL deney tüpüne aktarıldı. Üzerine 5 mL CBB (200 mg CBB G-250 100 mL % 95 etanolda tamamen çözündürülmüş, elde edilen 2 L'ye seyreltilmiş), ilave edildi. CBB proteinlerle kompleks mavi bir renk oluşturmaktadır. Oda sıcaklığında, 4 dakika inkübe edildikten sonra, absorbansı, 595 nm'de, spektrometre (UV-1601, Shimadzu, Kyoto, Japan) ile ölçülmüştür. BSA çözeltisi (0 – 40 µg/0,1 mL)(Sigma Diagnostics, St. Louis, USA) standart olarak kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil .3.1 Çam balının (B16) diyastaz aktivitesi eğrisi



Şekil 3.2 Kalibrasyon eğrisi (BSA / CBB G-250)

3.2.7 Şeker analizi

Şeker analizi Anonymous (1990) ve Bogdanov (2002) tarafından önerilen HPLC yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. HPLC koşulları aşağıda sunulmuştur:

HPLC: Shimadzu Class VP (LC-10AD VP)

Dedektör: Refraktif İndeks (RID, 10A VP)

Kolon: 300 x 0,46 mm ET 300/7.8 NUCLEOGEL karbonhidrat kolonu (MACHEREY-NAGEL GmbH&Co.KG., Germany)

Mobil faz: saf su

Kolon fırını sıcaklığı: 80°C

Akış hızı: 0,4 ml / dakika

Enjeksiyon hacmi: 20 µl.

Saf su kullanılarak 10000 ppm früktoz, glikoz, sakaroz, galaktoz, manoz, arabinoz ve maltoz standart şekerlerin çözeltileri hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltiler HPLC’de enjekte edilmiştir. Standart şekerlerin çıkış zamanı ve kromatogramları Ek 1’de verilmiştir. Bal numunesi ise, aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır: 5 gram bal küçük beherde tartılıp 75 ml damıtık suda çözündürüldükten sonra 100 ml’lik balon jojeye aktarılmıştır. Elde edilen karışım damıtık su ile hacmine tamamlanmıştır. Sonra 0,45 µm membran filtresi üzerinden geçirilmiştir. Elde edilen çözelti Chromabond SB kartuş üzerinden geçirilmiştir. Bu şekilde şeker dışındaki bileşikler ayrılmıştır. Elde edilen bal numunesinin çözeltisi HPLC’de enjekte edilmiştir. Bal şekerlerinin çıkış zamanı ve pik alanlarını, standart şekerlerinin çıkış zamanı ve pik alanları ile karşılaştırılarak bal şekerlerinin dağılımı belirlenmiş ve miktarı tayin edilmiştir. 100 gram baldaki früktoz, glukoz, galaktoz, sakaroz ve maltoz kütle yüzdesi şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Şekerin kütle yüzdesi (g / 100g bal)} = (A_1 \times V_1 \times m_1 \times 100) / (A_2 \times V_2 \times m_0)$$

Burada:

A_1 = numunedeki şekerin pik alanı

A_2 = standart şekerin pik alanı

V_1 = numunenin toplam hacmi

V_2 = standart şekerin toplam hacmi

m_1 = standart şekerin miktarı (gram)

m_0 = bal numunesinin miktarı (gram)

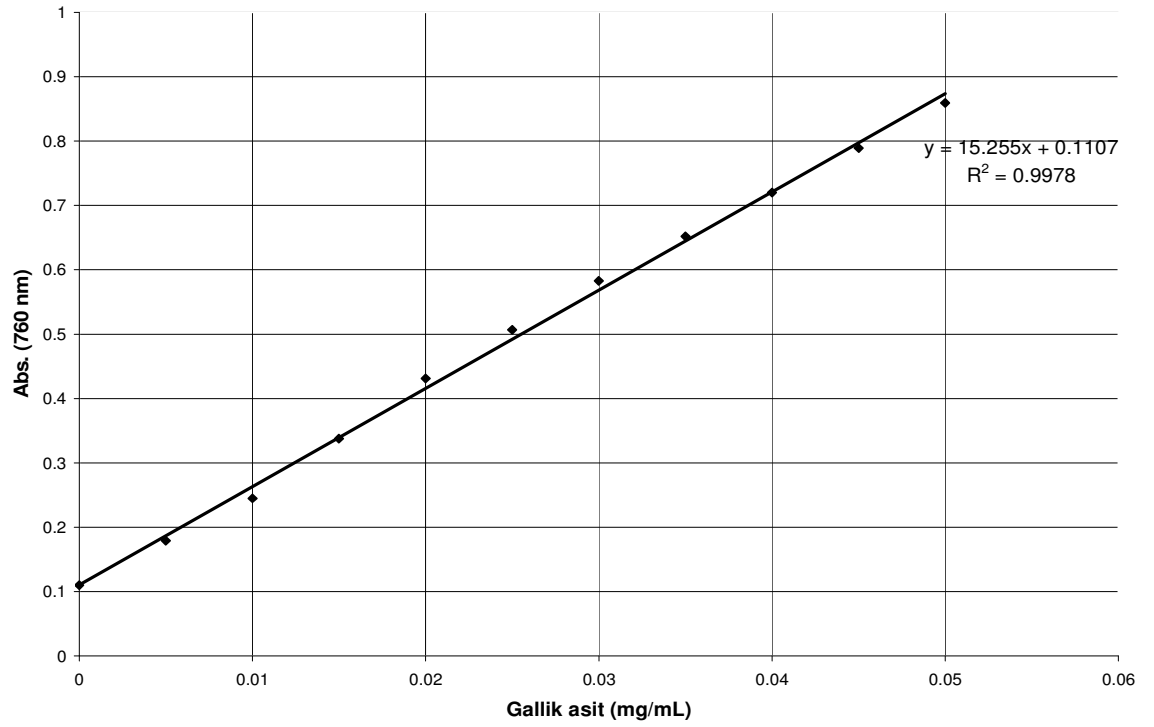
3.2.8 Toplam fenolik madde tayini

Balın toplam fenolik madde içeriği Folin-Ciocalteu metodu ile tayin edilmiştir. Bal numuneleri (5 gram), damıtık su ile 50mL'ye tamamlanıp iyice karıştırıldı. Sonra Whatman No. 1 filtre kağıdı üzerinden filtre edildi. Bu çözeltiden 0,5mL, 2,5mL Folin-Ciocalteu çözeltisi (10 kat seyreltilmiş) (Sigma-Aldrich, Deisenhofen), ile karıştırıldı. 4-6 dakika sonra 2 mL sodyum karbonat (Na_2CO_3 , 75 g/L)(Ferak, Wasserfrei, Berlin Germany) ilave edildi. Oda sıcaklığında, karanlıkta 2 saat süreyle inkübe edildi. Sonra elde edilen karışımın absorbansı 760 nm'de, spektrometre (UV-1601, Shimadzu, Kyoto, Japan) ile ölçüldü. Kalibrasyon eğrisinin elde edilmesinde, gallik asit (0 – 50 mg/mL) (Sigma Company, St, Louis, USA), standart olarak kullanılmıştır (Singleton *et al.* 1999, Meda *et al.* 2005). Kalibrasyon eğrisi Şekil 3.3'te verilmiştir. Toplam fenolik madde içeriği mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/100 g bal olarak ifade edilmiştir.

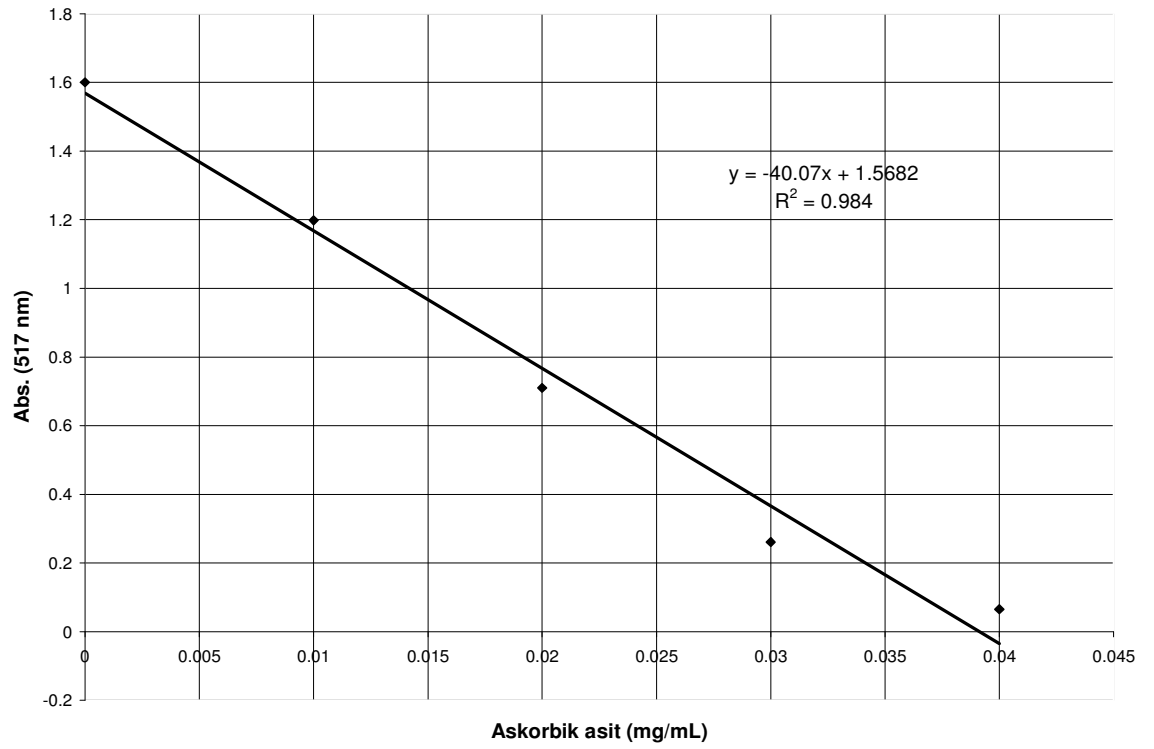
İndirgen şekerlerin analizi olumsuz etkilemesinden kaçınmak için, Singleton *et al.*(1999) tarafından açıklandığı gibi, gallik asit %70 früktoz-glikoz karışımının çözeltisinde çözündürülmüştür (früktoz/glukoz = 1,22). Bu çözeltiden 0,1 g/mL çözelti hazırlandı. Gallik asit az miktar metanolda çözündürüldükten sonra 0,1 g/mL früktoz-glikoz çözeltisi ile hacmine tamamlanmış ve şahit deneme ile indirgen şekerden oluşabilecek hatalar giderilmiştir.

3.2.9 Antioksidan analizi

Balın antioksidan içeriği Frankel *et al.* (1998) ve Chen *et al.* (2000) tarafından geliştirilen metotlar kullanılarak tayin edilmiştir. Antioksidanın bulunduğu ortamlarda, DPPH'nin rengi değişmektedir. Absorbans değişimi 517 nm dalga boyunda spektrometre ile izlenebilmektedir. Bu çalışmada 0,75mL bal çözeltisi (0,05 – 0,1 g/mL), 1,5mL DPPH (metanolda, 0,09 mg/mL)(Sigma Company, St. Louis, USA), ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışımının absorbansı, karanlıkta, oda sıcaklığında 30 dakika tutulduktan sonra, 517 nm'de, spektrometre, UV-1601 (Shimadzu, Kyoto, Japan) ile ölçülmüştür. Askorbik asit (0,0 - 0,04 mg/mL) standart olarak kullanılmıştır (Şekil 3.4). Sonuçlar mg AAE/100g bal cinsinden ifade edilmiştir.



Şekil 3.3 Şeker çözeltisindeki gallik asit/ Folin-Ciocalteu çözeltisinin kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.4 Askorbik asit-DPPH'nin kalibrasyon eğrisi

3.2.10 Renk tayini

Bal numunelerinin rengi, Hunter (L, a, b) renk ölçüm sisteminde Minolta aygıtı ile ölçülmüştür. Bal numunesi küvete konulmadan önce, 50°C sıcaklıktaki su banyosunda 30 – 45 dakika ısıtılmıştır (Anupama *et al.* 2003). Bu işlemin amacı şeker kristallerini çözündürmek ve balın viskozitesi düşürmektir. Üç okuma değerinin ortalaması alınıp renk değerleri belirlenmiştir.

3.3 Balın fenolik asitleri ve flavonoidlerinin belirlenmesi

3.3.1 Balın fenolik asitleri ve flavonoidlerinin ekstraksiyonu

Balın fenolik asitleri ve flavonoidlerinin ekstraksiyonu daha önce Ferreres *et al.*(1991), Andrade *et al.* (1997a), Martos *et al.* (1997), Martos, *et al.* (2000a, b), Yao *et al.* (2003), Yao *et al.*, (2004a, b) tarafından açıklanan yöntemle göre yapılmıştır. Bu çalışmada, 50 gram bal numunesi ile 250mL damıtık su ile oda sıcaklığında homojen bir karışım elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen çözeltinin pH değeri HCL (% 37) kullanılarak pH = 2'ye ayarlandı. Elde edilen karışım cam pamuğundan süzülerek katı parçacıklar uzaklaştırıldı. Sonra Filtrat 75 gram Amberlit XAD-2 (Supelco, Bellefonte, PA., USA, gözenek büyüklüğü 9 nm, tanecik büyüklüğü 0.3-1,2mm)'i içeren behere aktarılmıştır. Elde edilen karışım manyetik karıştırıcıda 20 dakika süreyle karıştırılıp, 25x2 cm'lik cam kolona dolduruldu. Sonra cam kolon 125 mL asitlendirilmiş damıtık su (HCL ile pH = 2'ye ayarlanmış) ile ve hemen sonra 150 mL damıtık su ile yıkandı. Bu aşamada baldaki fenolik bileşikler kolon içinde kalırken şekerler ve diğer polar bileşikler sulu çözelti ile uzaklaştırıldı. Kolon içinde tutulan fenolik bileşikler 200 mL metanol ile yıkanarak alınmıştır. Metanol ekstraktları vakum altında, 40°C'de rotary evaporatörde kurutuldu. Elde edilen kalıntı 5 mL damıtık su içinde çözündürülüp, üç kere 5 mL dietil eter ile ekstrakte edildi. Dietil eter ekstraktları birleştirilip, dietil eter kısmı azot ile uzaklaştırıldı. Nihayet kurutulmuş çökelti 1 mL metanol içinde çözündürülüp 0.45µm'lik membran filtreden geçirilerek örnek Ependorf tüplerinde toplandı. Elde edilen örnekler HPLC'de analiz için kullanıldı.

3.3.2 Standart fenolik asitler ve flavonoidler

Bu çalışmada, protokateşik (1000 ppm, 50 mL), kafeik (1000 ppm, 50 mL), sirinjik (1000 ppm, 50 mL), p-kumarik (1000 ppm, 50 mL), ferulik(1000 ppm, 50 mL), ellajik (1000 ppm, 50 mL) asit gibi fenolik asitler, ve mirisetin (1000 ppm, 10 mL), kuersetin (1000 ppm, 50 mL), luteolin (1000 ppm, 10 mL), apigenin (1000 ppm, 25 mL), kamferol (1000 ppm, 10 mL), pinokembrin (500 ppm, 50 mL), krisin (1000 ppm, 50 mL) ve akasetin (1000 ppm, 10 mL) gibi flavonoidler standart fenolik bileşikler olarak kullanılmıştır. Standart fenolik bileşiklerin çıkış zamanı ve kromatogramları Ek 2’de verilmiştir.

3.3.3 Fenolik bileşiklerin HPLC ile analizleri

Fenolik asitleri ve flavonoidlerinin analizleri SHIMADZU VP serisi HPLC cihazı ile yapılmıştır. HPLC koşulları aşağıda sunulmuştur:

HPLC: LC-10AD VP

Kolon: TEKNOKROMA, TR-416056, TRACER EXTRASIL ODS2, 12,5 x 0,4
Cm, 5 µm (TEKNOKROMA, Barcelona, Spain)

Kolon fırını sıcaklığı: 35°C

Dedektör: DAD (SPD-M10A VP)

Akış hızı: 1 ml / dakika

Mobil faz: % 0,1 (v/v) %85 fosforik asit (solvent A) ve asetronitril (solvent B)

Enjeksiyon hacmi: 20 µl

Gradient elüsyon profili aşağıda Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Elüsyon profili

Zaman (dakika)	Solvent A%	Solvent B%
0	94	6
7	94	6
30	90	10
70	67	33
95	67	33

Farklı fenolik bileşiklerinin UV spektrumunu elde edebilmek için, kromatogramlar, 290 nm ve 340 nm’de izlenmiştir. Çünkü, bal fenolik asitleri ve flavonoidlerinin çoğunluğu bu iki dalga boyunun civarında en yüksek UV ışıkları absorbe etmektedir (Martos *et al.* 1997). Fenolik bileşiklerinin miktarı, HPLC kromatogramlarının alanı, dış standart kromatogramlarının alanı ile karşılaştırılması ile aşağıdaki gibi tayin edilmiştir. Elde edilen değer, 1000000 ile çarpılarak µg / 100 g bal şeklinde ifade edilmiştir.

$$\text{Fenolik bileşiğin kütle yüzdesi (g / 100g bal)} = (A_1 \times V_1 \times m_1 \times 100) / (A_2 \times V_2 \times m_o)$$

Burada:

A_1 = numunedeki fenolik bileşiğin pik alanı

A_2 = standart fenolik bileşiğin pik alanı

V_1 = numunenin toplam hacmi (1 mL)

V_2 = standart fenolik bileşiğin toplam hacmi

m_1 = standart fenolik bileşiğin miktarı (gram)

m_o = bal numunesinin miktarı (gram)

3.4 İstatistiksel Analizler

Farklı bal gruplarının nem, briks, pH, asitlik, diyastaz aktivitesi, protein, şeker, toplam fenolik, antioksidan, Hunter renk içeriklerinin ortalamaları, yazılım (software) SPSS programı kullanılarak tanımlayıcı analizi ve tek yön varyans analizi ile karşılaştırılmıştır (Ek 3, Ek 4). Ayrıca, bu parametrelerin arasındaki korelasyonlar, serbestliğin iki derecesini içeren SPSS korelasyon testi ile incelenmiştir (Çizelge 4.2, Çizelge 4.5).

4 ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Balın Fiziksel ve Kimyasal Analizleri

Fiziksel ve kimyasal parametreler balın nitelendirilmesinde çok önemlidir. Bu araştırmada kullanılan 44 bal numunesinin fiziksel ve kimyasal analizlerinin bulguları ve sonuçların irdelenmesi aşağıda sunulmuştur.

4.1.1 Nem içeriği

Bu araştırmada kullanılan bal numunelerinin nem içerikleri % 13,70 – 20,80 arasında değişmekte olup, ortalaması % 16,49 dolayındadır (Çizelge 4.1). Varyans analizi ile incelendiğinde, farklı bal gruplarının nem içerikleri arasında farkın önemli olmadığı bulunmuştur (anlamlılık % 95) (Çizelge Ek 3.1). Avrupa Birliği Direktifleri ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre, balın nem içeriği % 20 düzeyini aşmamalıdır (Anonymous 2002, Anonim 2005). Hemen hemen bütün bal numuneleri bu sınırın altındadır. Yalnız bir bal numunesi, kestane (KSb27) % 20 üzerinde nem içeriği göstermiştir. En düşük nem içerik (% 13,70), meşe (MŞB25) balında bulunmuştur. Bu araştırmada elde edilen değerler arasında bazı farklılıklar varsa da, daha önce Türk ballarında (Velioğlu ve Köse 1983, Sorkun *et al.* 2002), Fas ballarında (Terrab *et al.* 2002), Hindistan ballarında (Anupama *et al.* 2003) ve Fransız ballarında (Devillers *et al.* 2004) ve İspanyol ballarında (Terrab *et al.* 2004) bulunan değerler ile uyumlu bulgular içermektedir. Fakat Yunanistan ballarında açıklanan nem içeriklerinden daha düşüktür (Lazaridou *et al.* 2004). Bazı farklılıklar, balın nem içeriği iklim koşulları, üretim yılı veya üretim mevsimi ve olgunluk derecesi ile ilişkili bir parametre olduğundan ortaya çıkmaktadır (Amor 1978).

4.1.2 Briks değeri

Bu araştırmada elde edilen farklı bal gruplarının briks ortalamaları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Görüldüğü gibi, en yüksek briks değeri (% 84,47) grup G (meşe) balında bulunmuştur. Bu briks değeri, Conti (2000) tarafından belirlenen doğal balların briks

Çizelge 4.1 Bazı Türk çiçek ve salgı ballarının nem, Briks, pH, asitlik, diyastaz aktivitesi ve protein içerikleri

Balın grubu	Balın kodu	Nem %	Briks %	pH değeri	Asitlik (meq. / kg bal)			Diyastaz aktivitesi	Protein (µg / g bal)
					Serbest	Laktonik	Toplam		
A (n = 7) (Çam)	ÇMB02	16,5	81,76	4,35	29,2	4,2	33,4	8,5	747
	ÇMB12	15,2	82,98	4,29	26,0	2,7	28,7	21,4	939
	ÇMB16	16,9	81,34	3,95	29,5	3,0	32,5	14,5	994
	ÇMB24	14,9	83,35	4,83	24,7	2,2	26,9	18,2	740
	ÇMB29	14,9	83,31	4,01	31,5	4,5	36,0	12,5	717
	ÇMB39	15,5	82,69	4,19	32,2	4,0	36,2	13,0	1122
	ÇMB45	16,6	81,73	4,95	20,5	1,7	22,2	8,9	718
	Min.	14,90	81,34	3,95	20,50	1,70	22,20	8,50	717,00
	Mak.	16,90	83,35	4,95	32,20	4,50	36,20	21,40	1122,00
	Ort.	15,78	82,45	4,36	27,66	3,18	30,84	13,85	853,86
	St. sapma	0,86	0,83	0,38	4,16	1,07	5,15	4,69	163,48
B (n = 5) (Pamuk)	PKB06	19,3	79,09	3,68	33,5	7,2	40,7	7,8	717
	PKB08	16,7	81,49	3,83	32,7	5,7	38,4	9,1	930
	PKB10	18,5	79,87	3,55	27,2	6,2	33,4	8,8	665
	PKB11	16,1	82,16	4,21	28,7	1,2	29,9	8,3	742
	PKB23	15,5	82,75	4,31	27,7	2,7	30,4	6,5	510
	Min.	15,50	79,09	3,55	27,20	1,20	29,90	6,50	510,00
	Mak.	19,30	82,75	4,31	33,50	7,20	40,70	9,10	930,00
	Ort.	17,22	81,07	3,92	29,96	4,60	34,56	8,10	712,80
	St. sapma	1,62	1,4	0,33	2,93	2,53	4,82	1,02	151,21
C (n = 4) (Kestane)	KSB26	16,3	81,97	4,73	18,0	2,7	20,7	8,1	1284
	KSB27	20,80	77,59	4,37	43,5	10,5	54	7,8	1541
	KSB40	15,1	83,08	5,22	15,5	1,5	17,0	13,9	1137
	KSB41	15,3	82,99	4,92	21,0	2,5	23,5	13,6	1209
	Min.	15,10	77,59	4,37	15,50	1,50	17,00	7,80	1137,00
	Mak.	20,80	83,8	5,22	43,50	10,50	54,00	13,90	1541,00
	Ort.	16,87	81,41	4,81	24,50	4,30	28,80	10,85	1292,75
	St. sapma	2,67	2,59	0,36	12,86	4,17	17,01	3,35	176,05

Çizelge 4.1 Bazı Türk çiçek ve salgı ballarının nem, Briks, pH, asitlik, diyastaz aktivitesi ve protein içerikleri (devam)

Balın grubu	Balın kodu	Nem %	Briks %	pH değeri	Asitlik (meq. / kg bal)			Diyastas aktivitesi	Protein (µg / g bal)
					Serbest	Laktonik	Toplam		
D (n = 3) (Ayçiçeği)	AÇB05	17,3	80,94	3,38	43,2	6,5	49,7	6,3	691
	AÇB09	16,7	81,63	3,49	30,7	8,5	39,2	14,4	772
	AÇB20	18,1	80,17	3,28	31,0	8,2	39,2	9,1	578
	Min.	16,70	80,17	3,28	30,70	6,50	39,20	6,30	578,00
	Mak.	18,10	81,63	3,49	43,20	8,50	49,70	14,40	772,00
	Ort.	17,37	80,91	3,38	34,96	7,73	42,70	9,93	680,33
	St. sapma	0,70	0,73	0,01	7,13	1,08	6,06	4,11	97,45
E (n = 3) (Yayla)	YLB21	14,9	83,28	3,28	15,7	2,2	17,9	9,8	468
	YLB22	17,7	80,55	3,50	21,7	4,5	26,2	16,8	763
	YLB42	14,4	83,82	3,42	19,5	5,2	24,7	5,2	597
	Min.	14,40	80,55	3,28	15,70	2,20	17,90	5,20	468,00
	Mak.	17,70	83,82	3,50	21,70	5,20	26,20	16,80	763,00
	Ort.	15,67	82,55	3,40	18,97	3,97	22,94	10,60	609,33
	St. sapma	1,78	1,75	0,11	3,03	1,57	4,42	5,84	147,89
F (n = 4) (Karışık çiçek)	KÇB13	19,9	78,45	3,60	30,0	5,5	35,5	11,4	789
	KÇB14	16,4	81,68	3,39	28,2	11,0	39,2	22,5	1442
	KÇB28	17,1	81,22	3,42	24,5	4,0	28,5	8,1	1043
	KÇB44	17,9	80,35	3,54	22,7	5,5	28,2	17,1	593
	Min.	16,40	78,45	3,39	22,70	4,00	28,20	8,10	593,00
	Mak.	19,90	81,68	3,60	30,00	11,00	39,20	22,50	1442,00
	Ort.	17,82	80,42	3,49	26,35	6,50	32,85	14,77	966,75
	St. sapma	1,51	1,43	0,10	3,34	3,08	4,41	6,35	366,50
G (n = 1) (Meşe)	MŞB25	84,47	13,7	5,05	31,0	1,7	32,7	6,1	544
H (n = 1) (Narenciye)	NRB35	82,48	15,7	3,47	15,2	3,5	18,7	4,3	574

Çizelge 4.1 Bazı Türk çiçek ve salgı ballarının nem, Briks, pH, asitlik, diyastaz aktivitesi ve protein içerikleri (devam)

Balın grubu	Balın kodu	Nem %	Briks %	pH değeri	Asitlik (meq. / kg bal)			Diyastaz aktivitesi	Protein (µg / g bal)
					Serbest	Laktonik	Toplam		
I (n = 14) (bitkisel kaynağı bilinmeyen)	KBB01	18,10	80,20	3,37	21,7	6,7	28,4	8,4	1301
	KBB03	18,50	79,80	3,60	26,7	6,2	32,9	17,4	994
	KBB04	16,90	81,42	3,39	12,0	2,5	14,5	15,4	520
	KBB07	16,80	81,47	3,38	22,0	6,0	28,0	12,1	1054
	KBB15	15,40	82,83	3,97	27,5	6,0	33,5	15,9	1186
	KBB17	17,50	80,74	3,19	22,0	2,5	24,5	15,2	1015
	KBB18	16,10	82,09	3,23	21,7	5,7	27,4	7,1	985
	KBB19	15,70	82,59	3,22	15,0	2,0	17,0	4,8	445
	KBB30	15,70	82,62	3,91	21,5	6,0	27,5	10,7	978
	KBB31	15,50	82,65	3,90	22,5	2,0	24,5	9,1	683
	KBB32	17,80	80,51	3,40	23,5	8,5	32,0	6,0	816
	KBB33	14,90	83,26	4,14	20,5	7,5	28,0	24,4	1107
	KBB34	15,20	82,96	4,51	12,7	2,0	14,7	22,2	846
	KBB43	16,20	81,99	3,38	20,5	5,0	25,5	5,1	514
	Min.	14,90	79,80	3,19	12,00	2,00	14,50	4,80	445,00
	Mak.	18,50	83,26	4,51	27,50	8,50	33,50	24,40	1301,00
	Ort.	16,45	81,79	3,61	20,70	4,90	25,60	12,41	888,86
	St. sapma	1,16	1,12	0,40	4,57	2,25	6,21	6,23	263,16
J(n = 2) (Tağışlı)	YPB36	16,10	82,18	3,96	9,5	0,00	9,5	11,4	0,00
	YPB37	15,3	82,91	4,53	8,2	0,00	8,2	12,1	0,00
	Min.	15,30	82,18	3,96	8,20	0,00	8,20	11,40	0,00
	Mak.	16,10	82,91	4,53	9,50	0,00	9,50	12,10	0,00
	Ort.	15,70	82,54	4,24	8,85	0,00	8,85	11,75	0,00
	St. sapma	0,56	0,52	0,40	0,92	0,00	0,92	0,49	0,00

değerleri (%78,8 – 84,00) düzeyinden biraz yüksektir. Diğer taraftan, en düşük briks değeri grup F (karışık çiçek) balında saptanmıştır. Fakat genel olarak, hemen hemen bütün bal numuneleri Conti (2000) tarafından açıklanan doğal ballarının Briks sınırlarının arasındadır. Varyans analizi ile incelendiğinde (anamlılık %95), farklı bal gruplarının Briks değerlerinin arasında önemli farklılık yoktur (Çizelge Ek 3.1). Balların Briks değerleri ve nem içerikleri arasında güçlü negatif korelasyon saptanmıştır (Pearson korelasyon = -0,999) (Çizelge 4.2). Bu sonuçlar, Conti (2000) tarafından açıklanan bulgular ile uyumludur. Bu araştırmacıya göre, balın nem içerikleri ve şeker içerikleri tam anlamıyla ilişkilidir. Briks, bal şekerlerin konsantrasyonu ile ilişkilidir. Balın yüksek viskozite, higroskopisite ve kristalleşme (Cavia *et al.* 2002), yoğunluk ve tatlılık (Azeredo *et al.* 2003) gibi fiziksel ve kimyasal karakterlerine katılmaktadır. Suda çözünür kuru madde, anormal değerlerde bulunduğu zaman, balda tağşişin önemli bir göstergesi olarak anlaşılır(Conti 2000).

4.1.3 pH değeri

Bu araştırmada elde edilen farklı bal gruplarının pH değerlerinin ortalamaları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Varyans analizi (anamlılık % 95), farklı bal gruplarının pH değerleri arasında önemli farklılık olduğunu göstermiştir (Çizelge Ek 3.1). Ayrıca, pH değerleri ile: glukoz (Pearson korelasyon = -0,654), nem (-0,389) ve laktonik asitlik (-0,455) içerikleri arasında negatif korelasyon bulunmuştur (anamlılık %99) (Çizelge 4.2). Bu araştırmada kullanılan diğer ballar ile karşılaştırıldığında, grup C (kestane) çiçek balı ve G (meşe) salgı balı yüksek pH (≈ 5) değerleri göstermiştir. Bunu takip eden grup A (çam) (4,36) ve B (pamuk) (3,92) ballarıdır. Bu araştırmada bulunan salgı, kestane ve pamuk ballarının pH değerleri, Türk salgı balları (4,26) (Sorkun *et al.* 2002), Fas salgı balları (4,28) (Terrab *et al.* 2002), Fransız köknar salgı balları (5,15), kestane balı (5,28) ve akasya balları (3,90) (Devillers *et al.* 2004)’nın değerleri ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Ancak, bazı farklılıklar vardır. Kestane balının çiçek balı olmasına rağmen, pH değeri salgı balı gibi yüksektir. Hatta salgı balının pH değerinden daha yüksektir. Lawless *et al.* (1996)’e göre, balın pH değeri ortamda bulunan organik asitlerinin miktarı, mineral içeriği (kalsiyum, sodyum, potasyum ve diğer kül bileşenler) ile biraz etkilenmektedir. Mineral tuzlar ile zengin olan balların yüksek pH değeri gösterdiği

açıklanmıştır. Diğer taraftan, D (ayçiçek), E (yayla), F (karışık çiçek) H (narenciye) ve I (bitkisel kaynağı bilinmeyen) gibi, geri kalan çiçek ballarının pH değerleri birbirinden çok farklı değildir. Bunların pH değerleri 3,40 ve 3,61 arasında değişmektedir. En düşük pH değeri (3,38) ayçiçek balında saptanmıştır. Bu değerler, Velioğlu ve Köse (1983) ve Sorkun *et al.* (2002) tarafından Türk ayçiçeği ve çiçek ballarında bulunan pH değerlerinden daha düşüktür. Yine bu pH değerleri, Fas ballarında (Terrab *et al.* 2002) ve Fransız ballarında (Devillers *et al.* 2004) bulunan değerlerden farklıdır. Örneğin, Fas karışık çiçek balları ve Fransız ayçiçek balları ortalamalarda sırasıyla 4,72 (Çizelge 2.3) ve 3,89 (Çizelge 2.4) pH değerleri gösterirken, bu araştırmada karışık çiçek ve ayçiçek ballarının pH değerleri sırasıyla 3,49 ve 3,38 olarak saptanmıştır. Bu farklılıklar, pH'nın balın bitkisel kaynağı ve iklim koşulları ile ilişkili bir parametresi olduğundan kaynaklanmaktadır. Birçok nedenle yapay bal sayılan J grubu ballar, oldukça yüksek pH (4,24) değeri göstermiştir.

4.1.4 Asitlik

Asitlik, balın önemli kalite parametrelerinden biridir. Esti *et al.* (1997)'e göre, çok yüksek düzeyde serbest asitlik bulunması, balda istenmeyen fermentasyon meydana geldiğinin bir kanıtıdır. Farklı bal gruplarının serbest, laktonik ve toplam asitlik içerikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Farklı bal gruplarının serbest ve toplam asitlik içerikleri arasında yüksek önemli farklılıklar bulunmuştur. Fakat, laktonik asitlik içerikleri arasında serbest ve toplam asitliktekinden oldukça az farklılıklar bulunmuştur (anamlılık % 95) (Çizelge Ek 3.1). Serbest asitlik ve nem içerikleri arasında pozitif korelasyon (Pearson korelasyon 0,424) (anamlılık % 99), ve serbest asitlik ve früktoz arasında ise düşük negatif korelasyon (-0,366) (anamlılık % 95) gözlenmiştir. Diğer taraftan, % 99 anamlılık düzeyinde, laktonik asitlik ve glukoz (0,389) arasında ve laktonik asitlik ve nem içerik (0,545) arasında pozitif korelasyon, ve laktonik asitlik ve pH değeri arasında ise negatif korelasyon (-0,455) bulunmuştur (Çizelge 4.2). Görüldüğü gibi, farklı balların serbest asitlik içeriklerde, hatta aynı gruptaki balların arasında yüksek farklılıklar vardır. En yüksek serbest asitlik (43,50 meq/kg) kestane (KSB27) balında, ve en düşük serbest asitlik (8,20 meq/kg) ise yapay (YPB37) balında saptanmıştır. Bununla birlikte, bu araştırmada kullanılan bütün bal numuneleri, Avrupa

Birliği Direktifleri ve Türk Gıda Kodeksi Bal tebliği tarafından sınırlandırılan (50,00 meq/kg) (Anonymous 2002, Anonim 2005), düzeyinin altında serbest asitlik içermiştir. Laktonik asitliklerde de, hatta aynı gruptaki ballarda farklılıklar vardır. Grup J (tağışılı) ballarında laktonik asitlik saptanmamıştır. Dolayısıyla, laktonik asitlik, diğer parametreler ile birlikte doğal balları ve tağışılı balların birbirinden ayırt edilmesinde kullanılabilir. Toplam asitlik, serbest ve laktonik asitlerin toplamı olduğundan dolayı, ayrı tartışması gerek görülmemektedir. Bu araştırmada elde edilen sonuçlara göre, balın asitliğinin farklı çeşit balların nitelendirilmesinde kullanımı mümkün olmadığı görülmüştür. Balların, serbest ve laktonik asitliklerindeki farklılıklar, depolama süresi ve nem içeriği ile biraz arttığından ortaya çıkmaktadır (Terrab *et al.* 2004). Daha önce, Türk, Fas, İspanyol balları üzerinde yapılan araştırmalarda, asitliklerde çok geniş farklılıklar bulunmuştur (Velioğlu ve Köse 1983, Sorkun *et al.* 2002, Terrab *et al.* 2002, Terrab *et al.* 2004) (Çizelge 2.1, Çizelge 2.2).

4.1.5 Diyastaz aktivitesi

Diyastaz aktivitesi önemli bir parametredir. Çünkü, bir kontrol parametresi olarak depolama süresi ve tazeliğin işareti olarak kullanılmaktadır (Ötleş 1995). Bu araştırmada kullanılan balların diyastaz aktivitesinin ortalamaları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Varyans analizi (anlamlılık % 95), farklı bal gruplarının diyastaz aktivitelerinde önemli farklılıklar olmadığını göstermiştir. Ancak, aynı bal grubunda yüksek farklılıklar bulunmuştur (Çizelge Ek 3.1). Örneğin, grup A (çam) ballarının diyastaz aktiviteleri 8,50 ve 21,40 birim arasında değişmektedir. Ortalama ve standart sapması olarak ise, sırasıyla 13,85 ve 4,66 birim dolayındadır. Bu farklılıklar, diyastaz aktivitesi yalnız balın bitkisel kaynağı ile ilişkili bir parametre değildir. Bitkisel kaynağının yanı sıra, daha fazla balın tazeliği, depolama koşulları veya işletme sıcaklığı ile ilişkilidir (Ötleş 1995). Bu bal numuneleri, farklı zamanlar ve farklı üretim koşullarında üretildiğinden dolayı, diyastaz aktivitesi düzeylerinde, aynı bal grupları arasında bile farklılıklar beklenmektedir. Farklı balların ve farklı çalışmalarda elde edilen diyastaz aktivitesi düzeyleri farklıdır. Türk ayçiçeği ballarında 17,97 (Velioğlu ve Köse 1983), Türk çiçek ve saldı ballarının sıra ile 22,68 ve 25,29 birim (Sorkun *et al.* 2002), Fas ballarının 16,8 ve 20,3 birim arasında (Terrab *et al.* 2002) ve Fransız balları

Çizelge 4.2 Nem, früktoz, glukoz, pH, asitlik(serbest, lakton ve toplam) parametrelerinin arasındaki korelasyonları

Korelasyonlar									
Bileşim ögesi		Briks	Früktoz	Glukoz	Nem	pH	Serbest asitlik	Laktonik asitlik	Toplam asitlik
Briks	Pearson korelasyon	1,000	-0,138	-0,277	-0,999**	0,396**	-0,427**	-0,552**	-0,502**
	Anlamlılık (2-yön)	.	0,372	0,069	0,000	0,008	0,004	0,000	0,001
	N	44	44	44	44	44	44	44	44
Früktoz	Pearson korelasyon	-0,138	1,000	-0,222	0,135	-0,217	-0,366*	-0,112	-0,329*
	Anlamlılık (2-yön)	0,372	.	0,147	0,382	0,156	0,015	0,467	0,029
	N	44	44	44	44	44	44	44	44
Glukoz	Pearson korelasyon	-0,277	-0,222	1,000	0,271	-0,654**	0,226	0,389**	0,293
	Anlamlılık (2-yön)	0,069	0,147	.	0,075	0,000	0,140	0,009	0,054
	N	44	44	44	44	44	44	44	44
Nem	Pearson korelasyon	-0,999**	0,135	0,271	1,000	-0,389**	0,424**	0,545**	0,497**
	Anlamlılık (2-yön)	0,000	0,382	0,075	.	0,009	0,004	0,000	0,001
	N	44	44	44	44	44	44	44	44
pH	Pearson korelasyon	0,396**	-0,217	-0,654**	-0,389**	1,000	-0,041	-0,455**	-0,160
	Anlamlılık (2-yön)	0,008	0,156	0,000	0,009	.	0,793	0,002	0,299
	N	44	44	44	44	44	44	44	44
Serbest asitlik	Pearson korelasyon	-0,427**	-0,366*	0,226	0,424**	-0,041	1,000	0,573**	0,973**
	Anlamlılık (2-yön)	0,004	0,015	0,140	0,004	0,793	.	0,000	0,000
	N	44	44	44	44	44	44	44	44
Laktonik asitlik	Pearson korelasyon	-0,552**	-0,112	0,389**	0,545**	-0,455**	0,573**	1,000	0,745**
	Anlamlılık (2-yön)	0,000	0,467	0,009	0,000	0,002	0,000	.	0,000
	N	44	44	44	44	44	44	44	44
Toplam asitlik	Pearson korelasyon	-0,502**	-0,329*	0,293	0,497**	-0,160	0,973**	0,745**	1,000
	Anlamlılık (2-yön)	0,001	0,029	0,054	0,001	0,299	0,000	0,000	.
	N	44	44	44	44	44	44	44	44

** Korelasyon 0,01 düzeyinde önemlidir (2-yön).

* Korelasyon 0,05 düzeyinde önemlidir (2-yön).

14,51 ve 26,82 birim arasında (Devillers *et al.* 2004) diyastaz aktivitesi gösterdiği açıklanmıştır. Genel olarak, balın diyastaz aktivitesi 8 birim düzeyinden daha az olmamalıdır. Narenciye ballarında ise diyastaz 3 birim düzeyinden daha az olmamalıdır (Anonymous 2002, Anonim 2005). Bununla birlikte, bu çalışmada kullanılan bazı ballar, Avrupa Birliği Direktif ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Anonymous 2002, Anonim 2005) tarafından sınırlandırılan düzeyinden daha düşük diyastaz aktivitesi göstermiştir. A, C, F, H, ve J gruplardaki bal numuneleri, doğal ballarının düzeyinde diyastaz aktivitesi gösterirken, B, D, E, G, ve I gruplar, düşük düzeylerde diyastaz aktivitesi gösteren bal numuneleri vardır. J (tağşişli) örneğinde diyastaz aktivitesinin yüksek çıkması, enzim ilavesi olduğunu ortaya koymaktadır. Bu farklılık, balın üretim sırasında ısıtılması ve depolama koşulları gibi(örneğin uzun süre depolama) faktörlerden kaynaklanabilmektedir.

4.1.6 Protein içeriği

Bradford metodu ile tayin edilen bal numunelerin protein içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Varyans analizi (anlamlılık % 95), farklı bal grupların protein içeriklerinde yüksek önemli farklılıklar olduğunu göstermiştir. (Çizelge Ek 3.1). En yüksek değer, grup C (kestane) ballarında bulunmuştur. Grup C balların ortalama ve standart sapması 1292,75 µg/g ve 163,48 dolayındadır. Bunu takip eden sıra ile F (karışık çiçek), I (bitkisel kaynağı bilinmeyen), A (çam), B (pamuk), E (yayla), H (narenciye), G (meşe) ve J (tağşişli) balları gelmektedir. Bal proteinleri, balın floral kaynağının kimyasal karakteri olarak düşünülmektedir. Çünkü, bal arısının proteinleri ve amino asitleri bütün bal çeşitlerinde aynı olabilmektedir (Komanine 1960). 1000 µg/g düzeyinden daha yüksek proteini içeren ballar, proteince zengin sayılmaktadır. 300 µg/g düzeyinden daha düşük proteini içeren ballar ise, proteince fakirdir (Azeredo *et al.* 2003). Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, grup C (kestane) balları protein içerikler açısından zengindir. Dolayısıyla, protein içeriği, bu bal çeşidinin floral kanıtı olabilmektedir. Diğer bal gruplarının çoğu (J grubu hariç), orta ile oldukça yüksek düzeyde protein içermiştir. Bu nedenle, yalnız protein içeriğine dayanarak bu bal gruplarının birbirinden ayırt edilmesi güç görülmektedir. J grubu (tağşişli) ballarında protein bulunmadığından dolayı, protein içeriği, doğal balların tağşişe uğratılmış ballardan ayırt edilmesinde

güvenilir bir parametre olabilmektedir. Fakat tağışışli ballarda polen ilavesi söz konusu ise, durum farklıdır. Bu araştırmada elde edilen protein içerikleri, alt ve üst değerler bakımından Brezilya ballarında Azeredo *et al.* (2003) tarafından açıklanan değerlerden farklıdır (199 – 2236 µg/g).

4.1.7 Şeker içeriği

Bu çalışmada kullanılan bazı Türk çiçek ve salgı ballarının şeker içerikleri, früktoz/glukoz oranları ve glukoz/nem oranları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Varyans analizi (anamlılık % 95), ortalama değerlerde, farklı bal gruplarının früktoz, glukoz, früktoz/glukoz oranı, glukoz/nem oranı, sakaroz ve galaktoz içeriklerinde önemli farklılıklar bulunduğunu göstermiştir (Çizelge Ek 3.2). Görüldüğü gibi, diğer bal numuneleriyle karşılaştırıldığında, A ve G (salgı) bal örnekleri düşük früktoz ve glukoz içermektedir (Şekil 4.1, şekil 4.7). A ve G gruplarının früktoz ve glukoz içerikleri sıra ile 30,61 ve 23,51 g/100g ve 30,37 ve 19,65 g/100g dolayındadır. Diğer taraftan, çiçek ballarının (B, C, D, E, F, H ve I gruplar) früktoz içerikleri birbirinden çok farklı değildir (36,88 – 40,01 g/100g) (Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.8, 4.9). Dolayısıyla, yalnız früktoz içeriklerine dayanarak bu gruptaki çiçek ballarının birbirinden ayırt edilmesi kolay değildir. Bu çalışmada kullanılan birçok çiçek (E, F, H, I) balı, aşağı yukarı 30 g/100g glukozu içermektedir. Grup B (pamuk) ve D (ayçiçek) bal numuneleri en yüksek glukozu içermiştir (34,73 ve 33,40 g/100g). Bu nedenle pamuk ve ayçiçek balları bütün numunelerin arasından en fazla kristalleşmiş olanlarıdır. Bunu vurgulamak, glukoz yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu, oda sıcaklığında glukoz monohidrat şeklinde kendiliğinden kristalleşmeye eğilimli olmasından dolayı gereklidir Cavia *et al.* 2002). Balın şeker içeriği, balın çeşidi ve üretim bölgesine göre değişmektedir. Grup C (kestane) balları, salgı ballarına benzer bir düzeyde glukoz içeriği göstermiştir (21,89 g/100g). Bu çalışmanın bütün bal çeşitlerinde früktozun glukozdan fazla miktarda bulunması, daha önce yapılan çalışmalar ile uyumludur (Cavia *et al.* 2002, Devillers *et al.* 2004). Bu değerler aynı floral orijinli Fransız ballarında Devillers *et al.* (2004) tarafından açıklanan bazı değerler ile karşılaştırılabilir düzeydedir (Çizelge 2.4). Ancak, Türk ballarında Karkacier *et al.* (2000) (Çizelge 2.5) ve Sorkun *et al.* (2002) (Çizelge

Çizelge 4.3 Bazı Türk salgı ve çiçek ballarının şeker içerikleri (g/100 g)

Balın grubu	Balın kodu	Şeker							
		Früktoz	Glukoz	Früktoz / glukoz	Glukoz / nem	Sakaro	Maltoz	Galaktoz	Arabinoz
A(n = 7) (Çam)	ÇMB02	31,02	25,62	1,21	1,55	1,59	0,34	1,37	-
	ÇMB12	31,46	28,10	1,12	1,85	2,15	0,79	1,81	-
	ÇMB16	35,06	24,44	1,43	1,45	2,50	0,68	2,69	-
	ÇMB24	27,51	19,98	1,38	1,34	-	-	2,02	-
	ÇMB29	31,19	23,57	1,32	1,58	3,67	0,60	2,13	-
	ÇMB39	30,80	22,12	1,39	1,43	4,76	-	1,79	-
	ÇMB45	27,24	20,76	1,31	1,25	3,47	1,73	2,43	-
	Min.	27,24	19,98	1,12	1,25	1,59	-	1,37	-
	Mak.	35,06	28,10	1,43	1,85	4,76	-	2,69	-
	Ort, St. sapma	30,61 2,65	23,51 2,84	1,31 0,11	1,49 0,19	3,02 1,16	- -	2,03 0,44	- -
B(n = 5) (Pamuk)	PKB06	39,89	33,44	1,19	1,73	0,37	-	0,94	-
	PKB08	39,60	35,26	1,12	2,11	0,46	-	0,92	-
	PKB10	38,17	33,71	1,13	1,82	0,50	-	0,35	-
	PKB11	38,88	34,85	1,11	2,16	0,82	-	0,69	-
	PKB23	37,29	36,40	1,02	2,35	1,18	-	0,62	-
	Min.	37,29	33,44	1,02	1,73	0,37	-	0,35	-
	Mak.	39,89	36,40	1,19	2,35	1,18	-	0,94	-
	Ort, St. sapma	38,77 1,06	34,73 1,20	1,12 0,06	2,03 0,25	0,67 0,33	- -	0,70 0,24	- -
C(n = 4) (Kestane)	KSB26	37,95	24,26	1,56	1,49	2,55	1,04	2,06	-
	KSB27	38,81	20,87	1,86	1,00	1,74	0,39	1,33	-
	KSB40	36,22	21,41	1,69	1,42	3,59	0,79	2,92	-
	KSB41	34,55	21,04	1,642	1,37	3,58	1,21	3,00	-
	Min.	34,55	20,87	1,56	1,00	1,74	0,39	1,33	-
	Mak.	38,81	24,26	1,86	1,49	3,59	1,21	3,00	-
	Ort, St. sapma	36,88 1,89	21,89 1,59	1,69 0,12	1,32 0,22	2,86 0,89	0,86 0,36	2,33 0,79	- -

Çizelge 4.3 Bazı Türk salgı ve çiçek ballarının şeker içerikleri (g/100 g) (devam)

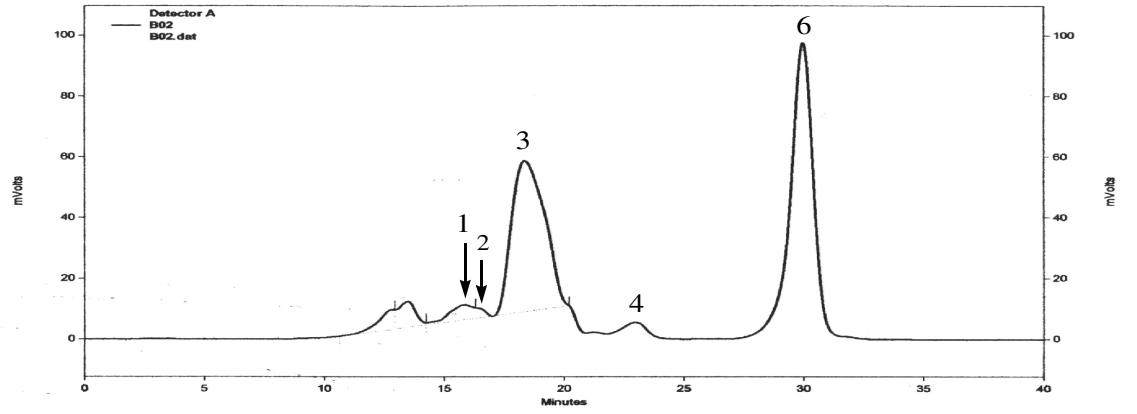
Balın grubu	Balın kodu	Şeker							
		Früktoz	Glukoz	Früktoz / glukoz	Glukoz / nem	Sakaroz	Maltoz	Galaktoz	Arabinoz
D(n = 3) (Ayçiçek)	AÇB05	40,71	33,75	1,21	1,95	0,38	-	0,82	-
	AÇB09	39,64	32,30	1,23	1,93	0,54	-	1,07	-
	AÇB20	39,69	34,15	1,16	1,89	0,54	-	0,80	-
	Min.	39,64	32,30	1,16	1,89	0,38	-	0,80	-
	Mak.	40,71	34,15	1,23	1,95	0,54	-	1,07	-
	Ort.	40,01	33,40	1,20	1,92	0,49	-	0,90	-
	St. sapma	0,60	0,97	0,033	0,033	0,092	-	0,15	-
E(n = 3) (Yayla)	YYB21	38,42	32,23	1,19	2,16	1,46	0,16	1,70	-
	YLB22	39,00	29,15	1,34	1,65	1,63	0,12	1,39	-
	YLB42	36,01	28,96	1,24	2,01	0,95	-	1,56	-
	Min.	36,01	28,96	1,19	1,65	0,95	-	1,39	-
	Mak.	39,00	32,23	1,34	2,16	1,63	-	1,70	-
	Ort.	37,81	30,11	1,26	1,94	1,35	-	1,55	-
	St. sapma	1,58	1,83	0,074	0,26	0,35	-	0,15	-
F(n = 4) (Karışık çiçek)	KÇB13	38,43	30,23	1,27	1,52	1,10	-	0,81	-
	KÇB14	40,85	30,91	1,32	1,88	0,81	-	1,50	-
	KÇB28	38,90	27,72	1,40	1,62	1,33	-	1,29	-
	KÇB44	38,60	27,58	1,40	1,54	2,02	0,23	1,14	-
	Min.	38,43	27,58	1,27	1,52	0,81	-	0,81	-
	Mak.	40,85	30,91	1,40	1,88	2,02	-	1,50	-
	Ort.	39,19	29,11	1,35	1,64	1,31	-	1,18	-
	St. sapma	1,12	1,71	0,064	0,17	0,51	-	0,29	-
G(n = 1) (Meşe)	MŞB25	30,37	19,65	1,54	1,43	4,29	1,34	2,52	0,79
H(n = 1) (Narenciye)	NRB35	37,52	30,53	1,23	1,94	0,74	-	1,32	-

Çizelge 4.3 Bazı Türk salgı ve çiçek ballarının şeker içerikleri (g/100 g) (devam)

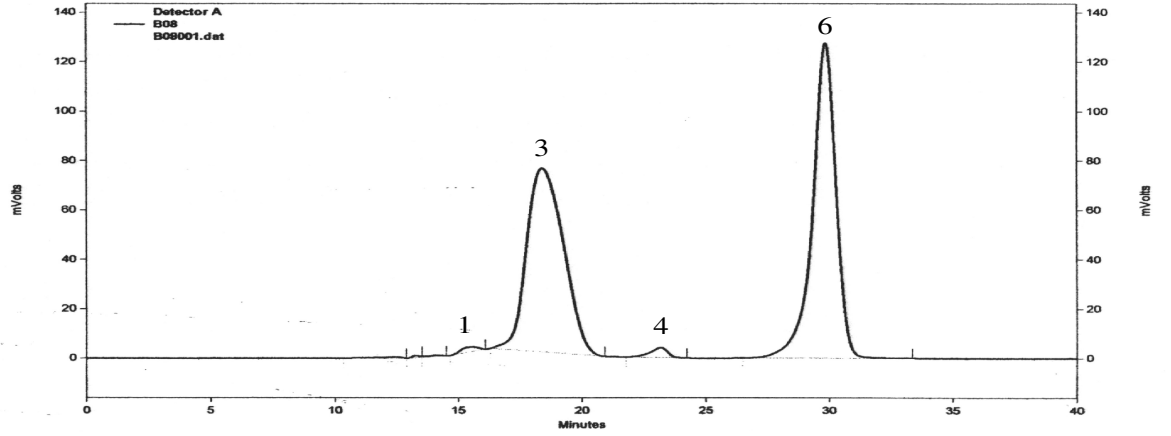
Balın grubu	Balın kodu	Şeker							
		Früktoz	Glukoz	Früktoz / glukoz	Glukoz / nem	Sakaro z	Maltoz	Galaktoz	Arabinoz
I(n = 14) (Bitkisel kaynağı bilinmeyen)	KBB01	38,16	31,33	1,22	1,73	0,75	-	1,30	-
	KBB03	38,09	30,41	1,25	1,64	1,50	0,19	1,52	-
	KBB04	37,64	33,68	1,12	1,99	0,71	-	1,28	-
	KBB07	39,47	31,61	1,25	1,88	0,90	-	1,45	-
	KBB15	36,15	26,10	1,38	1,69	1,58	0,33	2,20	-
	KBB17	41,01	31,58	1,30	1,80	0,85	-	1,18	-
	KBB18	40,24	29,80	1,35	1,85	1,39	0,14	1,49	-
	KBB19	37,29	32,81	1,14	2,09	0,87	-	1,71	-
	KBB30	37,22	28,88	1,29	1,84	1,78	-	1,55	-
	KBB31	36,06	30,48	1,18	1,97	1,39	0,28	1,29	-
	KBB32	35,80	30,51	1,17	1,71	1,61	0,15	1,19	-
	KBB33	36,49	28,15	1,30	1,89	1,82	0,58	1,43	-
	KBB34	36,90	30,02	1,23	1,97	1,89	0,74	3,04	-
	KBB43	39,42	33,35	1,18	2,06	0,57	-	1,05	-
	Min.	35,80	26,10	1,12	1,64	0,57	-	1,05	-
	Mak.	41,01	33,68	1,39	2,09	1,89	-	3,04	-
	Ort.	37,85	30,62	1,24	1,87	1,26	-	1,55	-
	St. sapma	1,63	2,05	0,078	0,14	0,46	-	0,51	-
J(n = 2) (Tağışlı)	YPB36	63,06	13,44	4,69	0,83	0,43	-	0,53	-
	YB37	64,90	11,96	5,43	0,78	0,44	-	0,44	-
	Min.	63,06	11,96	4,69	0,78	0,43	-	0,44	-
	Mak.	64,90	13,44	5,43	0,83	0,44	-	0,53	-
	Ort.	63,98	12,70	5,06	0,81	0,43	-	0,48	-
	St. sapma	1,30	1,05	0,52	0,037	0,007	-	0,064	-

Çizelge 4.4 Bazı Türk çiçek ve salgı ballarında belirlenen şekerlerin pik tanımları

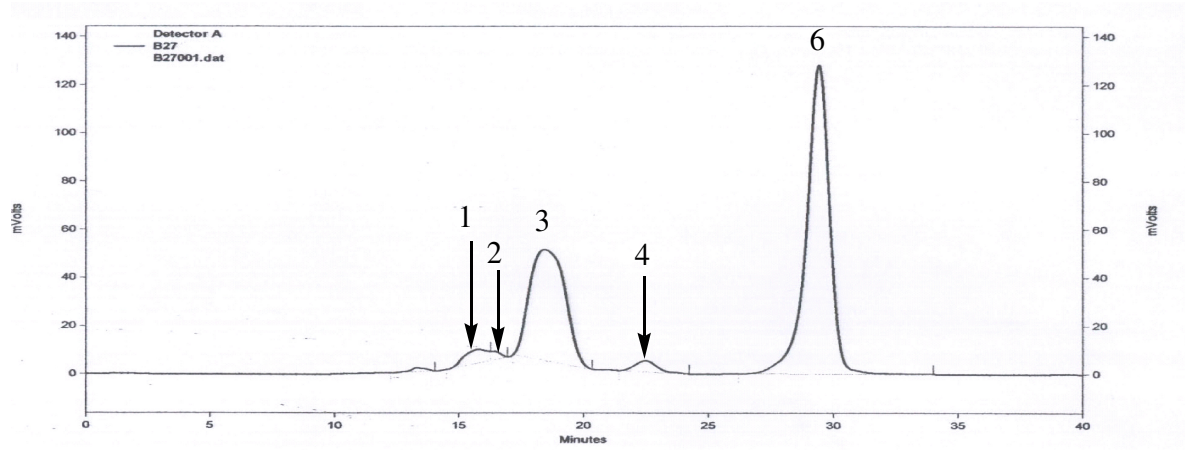
Pik No	Şeker
1	Sakaroz
2	Maltoz
3	Glukoz
4	Galaktoz
5	Arabinoz
6	Früktoz



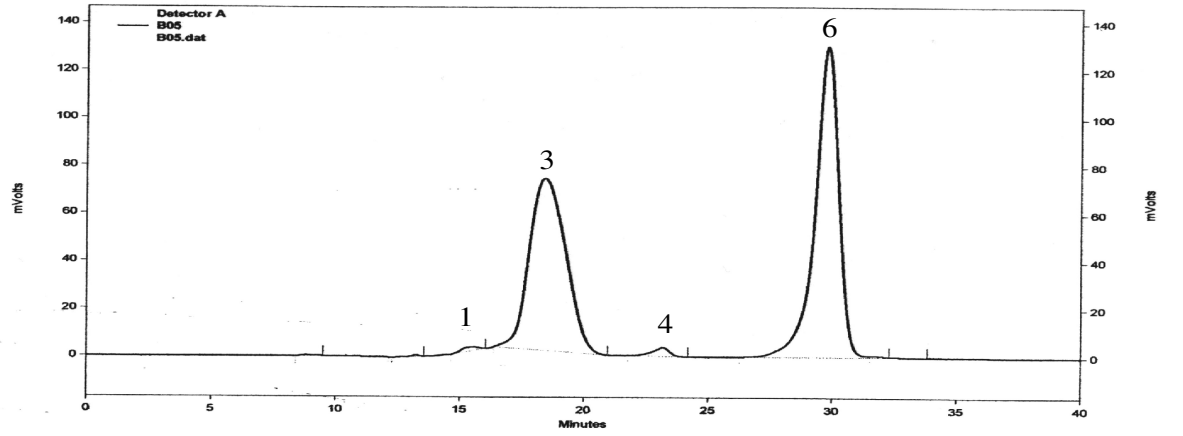
Şekil 4.1 Çam (ÇMB02) balının şeker kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.4'te verilmiştir)



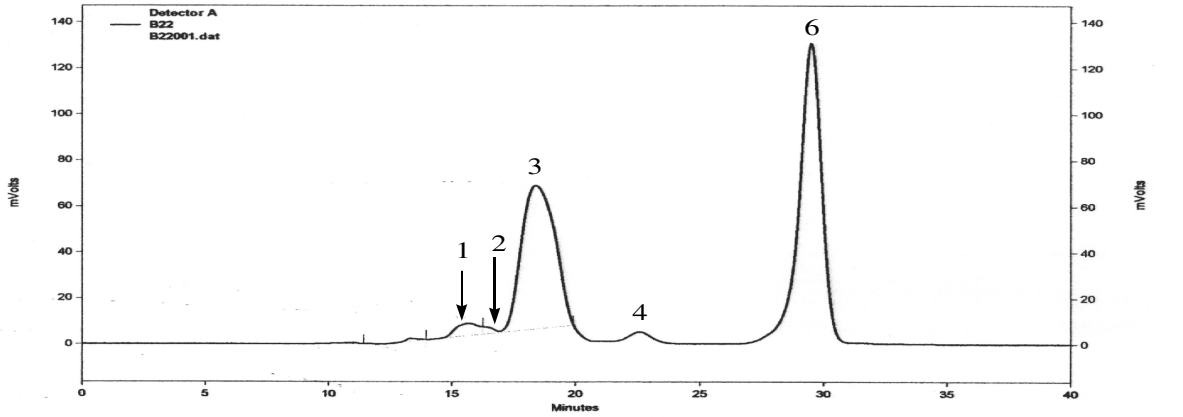
Şekil 4.2 Pamuk (PKB08) balının şeker kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.4'te verilmiştir)



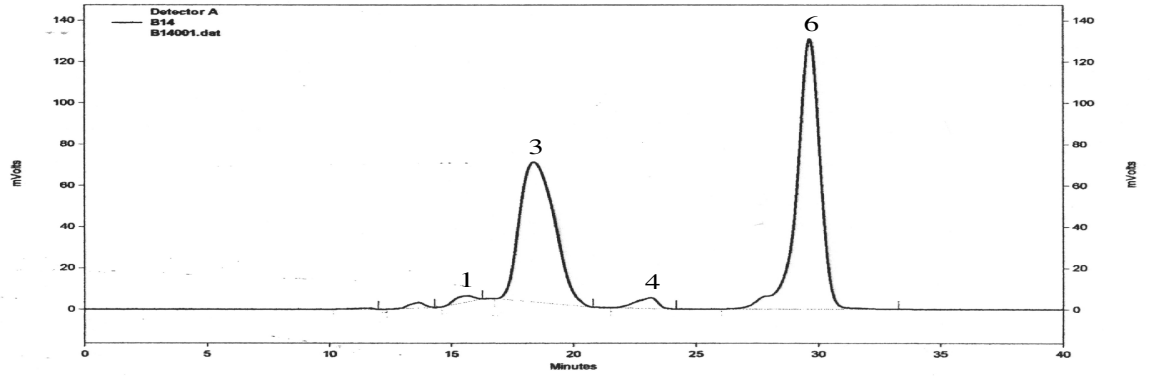
Şekil 4.3 Kestane (KSB27) balının şeker kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.4’te verilmiştir)



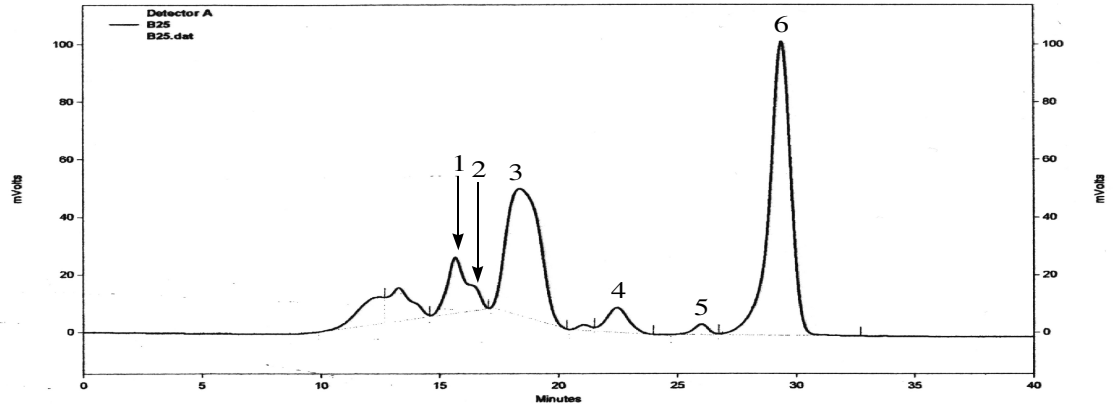
Şekil 4.4 Ayçiçek (AÇB05) balının şeker kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.4’te verilmiştir)



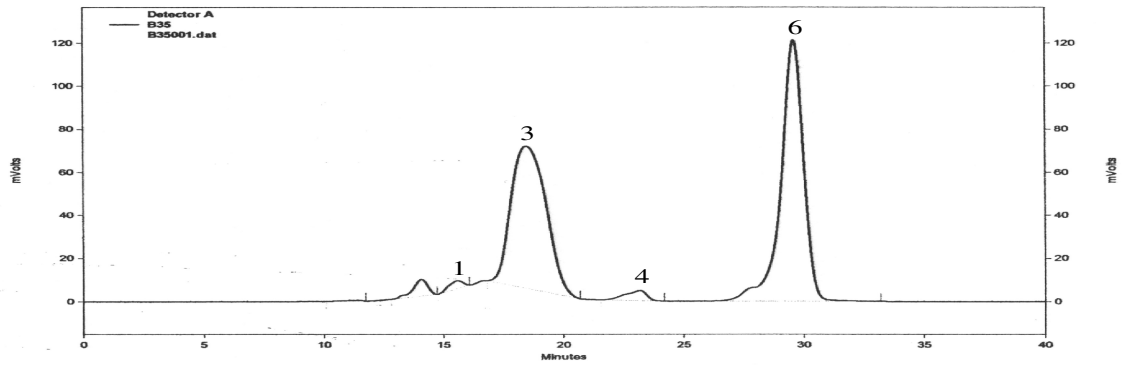
Şekil 4.5 Yayla (YLB22) balının şeker kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.4’te verilmiştir)



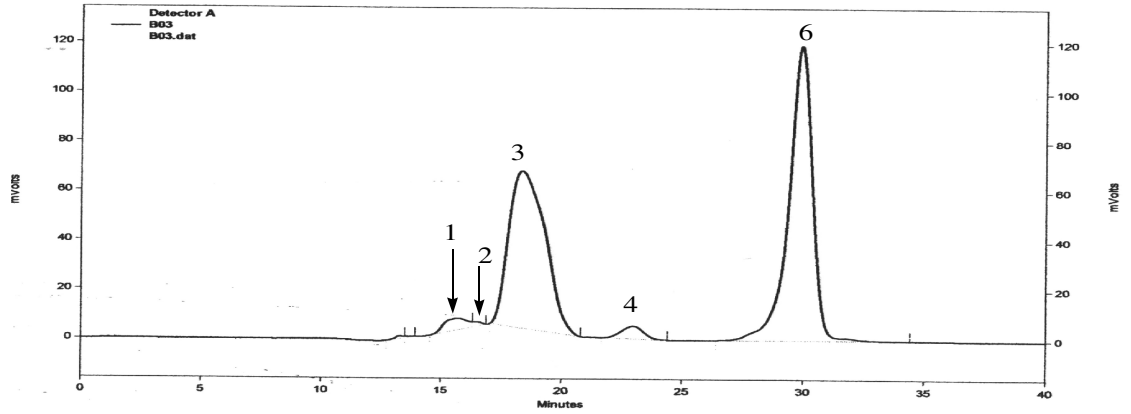
Şekil 4.6 Karışık çiçek (KÇB14) balının şeker kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.4'te verilmiştir)



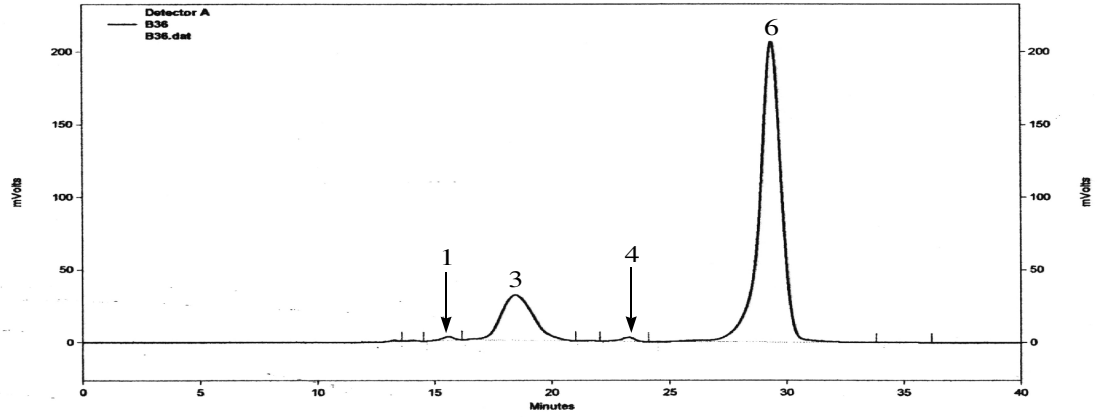
Şekil 4.7 Meşe(MŞB25) balının şeker kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.4'te verilmiştir)



Şekil 4.8 Narenciye(NRB35) balının şeker kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.4'te verilmiştir)



Şekil 4.9 Bitkisel kaynağı bilinmeyen (KBB03) balının şeker kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.4'te verilmiştir)



Şekil 4.10 Tağşişli (YPB36) balının şeker kromatogramı tanımları Çizelge 4.4'te verilmiştir)

2.2) tarafından bulunan değerlerden farklı görülmektedir. Ayrıca, Karkacier *et al.* (2000) ve Devillers *et al.* (2004) açıkladığı gibi, bu çalışmada elde edilen sonuçlarda da, miktar açısından, çiçek balları salgı ballarından daha fazla früktoz ve glukoz içerdiğini görmekteyiz. Fakat, Türk ballarında Sorkun *et al.* (2002) tarafından açıklanan sonuçların tamamen tersidir. Bu araştırmacı, salgı ballarında çiçek ballarından daha fazla früktoz ve glukoz bulunduğunu açıklamıştır. J grubu balları, çok yüksek früktoz (63,98 g/100g) içerdiğinden dolayı, doğal ballardan sayılamamaktadır (Şekil 4.10).

Bu çalışmada kullanılan farklı bal gruplarının früktoz/glukoz ve glukoz/nem oranları farklıdır (Çizelge 4.3). Genel olarak, grup A ve G (salgı) ve C (kestane) bal numuneleri oldukça yüksek früktoz/glukoz oranları (1,31–1,69) ve düşük glukoz / nem oranları (1,32–1,49) göstermiştir. Bu gruplardaki bal numunelerinin çoğu fazla kristalleşmemiştir. Buna karşın, çiçek (B, D, E, F, H I) balları düşük früktoz/glukoz (1,12–1,35 ve yüksek glukoz/nem (1,64–2,03) oranları içerdiğini görmekteyiz. Oda sıcaklığında, bu gruplardaki bal numunelerinin çoğu büyük düzeyde kristalleşmiştir. Bu çalışmada bulunan früktoz/glukoz ve glukoz/nem oranları, Türk ballarında (Karkacier *et al.* 2000) ve Fransız ballarında (Devillers *et al.* 2004) açıklanan değerlere benzemektedir. Fakat, Türk ballarında Sorkun *et al.* (2002) tarafından bulunan değerlerden tamamen farklıdır. Bu oranlar çok önemlidir çünkü, balın kristalleşmeye eğilimliliğinin öngörülmesinde kullanılan parametrelerdir. Düşük glukoz/nem oranına sahip ballar, kolay kristalleşmemektedir (Cavia *et al.* 2002, Anonymous 2005a). Çok yüksek früktoz içermelerinden dolayı, yapay bal sayılan J grubu bal numuneleri, doğal balların dışında früktoz/glukoz ve glukoz/nem oranları göstermiştir. Kristalleşme oluşumu bu bal olmayan örnekte hiç gerçekleşmemiştir.

Grup A (çam), C (kestane) ve G (meşe) balları, ortalamalarda sırasıyla 3,02, 2,86 ve 4,29 g/100g sakaroz, ve 2,03, 2,33 ve 2,52 g/100g galaktoz içeriği göstermiştir. Bu değerler diğer bal numunelerinin değerleriyle karşılaştırıldığında, oldukça yüksek görülmektedir. Geri kalan bal numunelerinin sakaroz ve galaktoz içerikleri sıra ile 0,43–1,35 g/100g ve 0,48–1,55 g/100g arasında değişmektedir. Sakaroz ve galaktoz içerikleri, çiçek ballarının salgı ballarından ayırt edilmesinde ek parametre olabilmektedir. Bu değerler, Türk ballarında Karkacier *et al.* (2000) ve Sorkun *et al.* (2002) ve Fransız ballarında Devillers *et al.* (2004) tarafından açıklanan değerlerden farklıdır. Düşük düzeylerde (0,11–0,16 g/100g), Karkacier *et al.* (2000)'in açıkladığı dışında, ballarda galaktoz ile ilgili bilgiye rastlanılmamıştır. Bu farklılıklar, özellikle sakaroz için, farklı çalışmalarda kullanılan balların olgunluk derecesinden kaynaklanabilmektedir. Çünkü ileri aşama olgunluktaki ballar oldukça düşük düzeylerde sakaroz içeriği göstermektedir (Lazaridou *et al.* 2004).

Maltoz, B (pamuk), D (ayçiçek), çok sayıda F (karışık çiçek) ve H (narenciye) bal gruplarında tespit edilmemişken, geri kalan bal gruplarında farklı miktarlarda ve bazı bal gruplarında değişken bir şekilde tespit edilmiştir (Çizelge 4.3). Son olarak, şekerlerden arabinoz, yalnız G (meşe) balında tespit edilmiş ve başka hiç bir bal numunesinde bulunmamıştır. Dolayısıyla, bu şeker meşe balının bitkisel kaynağının kanıtı olabilmektedir. Literatürde, ballarda arabinoz ile ilgili hiç bir bilgi bulunmamıştır.

4.1.8 Toplam fenolik içeriği

Folin-Ciocalteu metodu ile tayin edilen, bu çalışmada kullanılan bazı Türk çiçek ve salgı ballarının toplam fenolik madde içerikleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Varyans analizi (anlamlılık % 95) ile incelendiğinde, farklı bal gruplarının toplam fenolik içerikleri arasında önemli farklılıklar bulunmuştur (Çizelge Ek 3.3). Aynı bal grubunda da yüksek farklılıklar görülmektedir. En koyu renge sahip C (kestane) bal grubu, en yüksek toplam fenolik içeriği göstermiştir (33,37–77,40 GAE/100g). Diğer taraftan, B (pamuk) balı, beyaz renkli balların toplam fenolik içeriği düşük düzeydedir (5,09–17,03 GAE/100g). Ancak, J (tağışli) grubunun bal numuneleri, oldukça yüksek düzeyde toplam fenolik içeriği içermiştir (35,80–36,19 GAE/100g). J (tağışli) bal numuneleri kısmen doğal bal olabilmesine rağmen, bu yöntem ile elde edilen değerler sadece toplam fenolik içeriğinin değerleri değildir. İndirgen şekerler, aromatik amino asitler, askorbik asit gibi birçok bileşikler girişim yapabilmektedir (Singleton *et al.* 1999). Düşük konsantrasyonlarda oda sıcaklığında, şeker tek başına fenoller ile büyük ölçüde reaksiyona girmemektedir. Ancak, konsantrasyonu çok yüksek ise, fenollerin analizine girişim yapabilmektedir. Balda, büyük miktarda indirgen şekerlerin bulunmasından dolayı, Folin-Ciocalteu deneyinde fenoller ile girişim beklenmektedir. Früktozun etkisi glukozun etkisinden daha yüksektir (Singleton *et al.* 1999). Özellikle bu çalışmada kullanılan yapay balların früktoz içeriği (63,98 g/100g) çok yüksek olmasından dolayı, toplam fenolik içeriği früktoz içeriğinden etkilenmiş ve çok artırılmıştır. Bu yöntem ile elde edilen değerler, fenolik bileşiklerden gelen değerleri ve girişim yapan bileşiklerden gelenleri ve özellikle indirgen şekerler tarafından ilave edilen değerleri kapsamaktadır. Bununla birlikte, balların toplam fenolik içeriği tayin etmek amacıyla birçok araştırmalar yapılmıştır. Ne yazık ki, açıklanan değerler (3,00–246,21 GAE/100g)

Çizelge 4.5 Bazı Türk salgı ve çiçek ballarının toplam fenolik madde, antioksidan ve Hunter renk içerikleri

Balın grubu	Balın kodu	Toplam fenolik madde (mg GAE / 100g)	Antioksidan içerik (mg AAE /100 g)	Hunter renk		
				L	A	b
A(= 7) (Çam)	ÇMB02	26,74	20,94	26,46	0,83	8,51
	ÇMB12	9,29	22,19	25,12	1,60	7,79
	ÇMB16	30,68	21,54	26,09	2,39	9,89
	ÇMB24	37,51	35,84	26,79	1,11	9,78
	ÇMB29	37,11	31,82	25,69	2,33	9,57
	ÇMB39	37,90	25,36	26,64	2,79	11,74
	ÇMB45	28,84	28,43	27,71	0,82	10,13
	Min.	9.29	20.94	25.12	0.82	7.79
	Mak.	37.90	35.84	27.71	2.79	11.84
	Ort.	29.72	26.59	26.36	1.69	9.63
	St. sapma	10.08	5.69	0.83	0.81	1.25
B(n = 5) (pamuk)	PKB06	14,67	10,74	28,67	0,12	9,06
	PKB08	17,03	13,18	26,55	0,45	7,08
	PKB10	8,24	6,54	29,11	0,34	5,01
	PKB11	9,68	7,42	28,44	-0,32	6,07
	PKB23	5,09	5,97	34,33	-0,82	7,62
	Min.	5.09	5.97	26.55	-0.82	5.01
	Mak.	17.03	13.18	34.33	0.45	9.06
C(n = 3) (Kestane)	KSB26	37,37	24,34	26,19	3,06	10,57
	KSB27	77,40	34,14	22,59	5,45	5,55
	KSB40	44,20	24,81	26,19	3,23	10,78
	KSB41	39,47	26,53	25,41	3,51	9,61
	Min.	37.37	24.34	22.59	3.06	5.55
	Mak.	77.40	34.14	26.19	5.45	10.78
	Ort.	49.61	27.45	25.09	3.81	9.13
D(n = 3) (Ayçiçek)	AÇB05	15,98	12,43	26,69	-0,07	10,22
	AÇB09	19,92	13,90	26,70	1,50	11,84
	AÇB20	12,18	10,76	28,97	-0,43	13,97
	Min.	12.18	10.76	26.69	-0.43	10.22
	Mak.	19.92	13.90	28.97	1.50	13.97
	Ort.	16.02	12.36	27.45	0.33	12.01
	St. sapma	3.87	1.57	1.31	1.02	1.88
E(n = 3) (Yayla)	YLB21	8,11	9,76	29,12	0,05	4,26
	YLB22	40,79	36,02	28,28	0,59	9,66
	YLB42	11,13	8,09	29,96	0,37	6,78
	Min.	8.11	8.09	28.28	0.05	4.26
	Mak.	40.79	36.02	29.96	0.59	9.66
	Ort.	20.01	17.96	29.12	0.34	6.90
	St. sapma	18.06	15.66	0.84	0.27	2.70

Çizelge 4.5 Bazı Türk salgı ve çiçek ballarının toplam fenolik madde, antioksidan ve Hunter renk içerikleri (devam)

Balın grubu	Balın kodu	Toplam fenolik madde (mg GAE / 100 g)	Antioksidan içerik (mg AAE /100g)	Hunter renk		
				L	a	b
F(n = 4) (Karışık çiçek)	KÇB13	11,26	8,94	28,41	0,74	8,55
	KÇB14	22,15	20,07	28,33	0,70	7,80
	KÇB28	35,80	17,75	27,23	2,32	10,64
	KÇB44	39,08	45,45	28,77	0,72	9,61
	Min.	11.26	8.94	27.23	0.70	7.80
	Mak.	39.08	45.45	28.77	2.32	10.64
	Ort.	27.07	23.05	28.18	1.12	9.15
	St. sapma	12.84	15.68	0.66	0.80	1.24
G(n = 1) (Meşe)	MŞB25	52,86	35,87	23,84	3,77	7,35
H(n = 1) (Narenciye)	NRB35	13,75	9,56	27,90	0,60	8,62
I(n = 14) (Bitkisel kaynağı bilinmeyen)	KBB01	16,51	6,17	28,01	-0,34	7,94
	KBB03	54,83	35,69	26,43	1,55	9,80
	KBB04	6,14	3,65	27,09	0,30	5,64
	KBB07	12,31	4,67	28,17	0,24	5,67
	KBB15	24,78	13,61	27,42	1,00	8,93
	KBB17	9,82	4,85	28,85	0,42	7,55
	KBB18	17,03	10,51	27,31	0,14	6,63
	KBB19	6,80	4,57	27,21	0,02	4,79
	KBB30	22,41	14,13	27,24	1,00	9,79
	KBB31	22,28	16,10	25,66	2,10	9,02
	KBB32	21,10	16,15	27,21	1,41	10,33
	KBB33	25,17	16,90	26,33	0,95	9,02
	KBB34	20,05	14,00	26,86	0,48	8,62
	KBB43	7,98	4,17	29,57	0,48	7,65
	Min.	6.14	3.65	25.66	-0.34	4.79
	Mak.	54.83	35.69	29.57	2.10	10.33
	Ort.	19.08	11.80	27.38	0.70	7.95
	St. sapma	12.27	8.58	1.01	0.67	1.72
J(n = 2) (Tağşişli)	YPB36	36,59	25,36	29,03	0,07	12,65
	YPB37	35,80	30,65	28,12	1,26	13,14
	Min.	35.80*	25.36	28.12	0.07	12.65
	Mak.	36.59*	30.65	29.03	1.26	13.14
	Ort.	36.19*	28.00	28.57	0.66	12.89
	St. sapma	0.56	3.74	0.64	0.84	0.35

*: Balda, büyük miktarda indirgen şekerlerin bulunmasından dolayı, Folin-Ciocalteu deneyinde fenoller ile girişim beklenmektedir. Früktozun etkisi glukozun etkisinden daha yüksektir (Singleton *et al.* 1999). Bu çalışmada kullanılan yapay balların früktoz içeriği (63,98 g/100g) çok yüksek olmasından dolayı, toplam fenolik içeriği früktoz içeriğinden etkilenmiş ve çok artırılmıştır.

indirgen şekerlerin girişiminin giderilmesinde kullanılan yöntemle bağı olarak çok farklıdır; (Al Mamary *et al.* 2002, Beretta *et al.* 2005, Blasa *et al.* 2005). Souç olarak, bal gibi yüksek konsantrasyonlarda indirgen şekerleri içeren maddelerin toplam madde içeriğinin Folin-Ciocalteu metodu ile tayin edilmesi uygun değildir.

4.1.9 Antioksidan içeriği

Bu araştırmada kullanılan bazı Türk çiçek ve salgı ballarının antioksidan içerikleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Varyans analizi (anlamlılık % 95), farklı bal gruplarının antioksidan içerik ortalamaları arasında önemli farklılıklar bulunduğunu göstermiştir (Çizelge Ek 3.3). Hatta, aynı bal grubunda da farklılıklar görülmektedir. Salgı ballarının antioksidan içerikleri 20,94 ve 35,87 mg AAE /100g arasında değişirken, çiçek balları 5,97 ve 45,45 mg AAE /100g arasında değişmektedir. Genel olarak, oldukça yüksek toplam fenolik içeriği gösteren A (çam), C (kestane), F (karışık çiçek) ve G (meşe) bal gruplarının, antioksidan içerikleri de oldukça yüksek bulunmuştur. Toplam fenolik madde ve antioksidan içerikleri arasında pozitif korelasyon bulunmuştur (Pearson korelasyon 0,856) (Çizelge 4.6). Bu korelasyon, antioksidan gücünün çoğunun fenolik bileşiklerden kaynaklandığını göstermektedir. Bal da dahil olmak üzere, bitkilerden türevlenen ürünlerinin çoğundaki oksijen kapasitesi çoğunlukla polifenollerden kaynaklanmasına rağmen, en yüksek toplam fenolik içeriklerine sahip ballar, en yüksek antioksidan özelliğe sahip olmamıştır. Örneğin, en yüksek antioksidan özellik grup F (karışık çiçek) KÇB44 koda sahip bal numunesinde saptanmıştır. Toplam fenolik içerik, en yüksek grup C (kestane) KSB27 bal numunesinde saptanmıştır. Bu değerler, antioksidan içerik durumunda, Meda *et al.* (2005)’in açıkladığı bulguları ile uyumlu kalmaktadır. Fakat, toplam fenolik içerikleri söz konusu olduğunda durum farklıdır. Bu araştırmacı, en yüksek antioksidan içeriği bazı çiçek ballarında ve en yüksek toplam fenolik içeriği ise salgı ballarında bulmuştur (Çizelge 2.6). Gheldof *et al.* (2002)’e göre, balların antioksidan aktivitesi; fenolikler, peptitler, organik asitler, enzimler, Maillard reaksiyon ürünleri ve muhtemelen düşük miktarlarda bulunan bileşikler gibi birçok bileşiklerin aktivitelerinin birleşmesinin sonucu meydana gelmektedir. J (tağışli) grubunun bal numuneleri oldukça yüksek antioksidan aktivitesi göstermiştir. Bu değer, balın doğal kısmı, hidroksi metil furfural,

Çizelge 4.6 Toplam fenolik, antioksidan, Hunter renk (L, a, b) parametrelerinin arasındaki korelasyonları

Bileşim ögesi		Toplam fenolik	Antioksidan aktivitesi	Hunter L	Hunter a	Hunter b
Toplam fenolik	Pearson korelasyon	1,000	0,856**	-0,606**	0,790**	0,335*
	Anlamlılık (2-yön)	.	0,000	0,000	0,000	0,026
	N	44	44	44	44	44
Antioksidan aktivitesi	Pearson korelasyon	0,856**	1,000	-0,463**	0,589**	0,423**
	Anlamlılık (2-yön)	0,000	.	0,002	0,000	0,004
	N	44	44	44	44	44
Hunter L	Pearson korelasyon	-0,606**	-0,463**	1,000	-0,764**	-0,053
	Anlamlılık (2-yön)	0,000	0,002	.	0,000	0,734
	N	44	44	44	44	44
Hunter a	Pearson korelasyon	0,790**	0,589**	-0,764**	1,000	0,165
	Anlamlılık (2-yön)	0,000	0,000	0,000	.	0,284
	N	44	44	44	44	44
Hunter b	Pearson korelasyon	0,335*	0,423**	-0,053	0,165	1,000
	Anlamlılık (2-yön)	0,026	0,004	0,734	0,284	.
	N	44	44	44	44	44

** 0,01 düzeyinde korelasyon önemlidir (2-yön)

* 0,05 düzeyinde korelasyon önemlidir (2-yön)

ve muhtemelen balın imalatı sırasında ilave edilen organik asit ve enzimler gibi bileşiklerden meydana gelmektedir. Çünkü, bu bileşiklerin antioksidan aktivitesi olduğu bilinmektedir (Gheldof *et al.* 2002).

4.1.10 Hunter Lab renk içeriği

Bu çalışmada kullanılan bal numunelerinin Hunter renk (L, a, b) değerleri çizelge 4.5'te verilmiştir. Varyans analizi (anlamlılık %95) ile incelendiğinde, farklı bal gruplarının Hunter L, a, b değerlerinin ortalamaları arasında önemli farklılıklar bulunmuştur (Çizelge Ek 3.3). Çiçek (B, B, D, E, F, ve H) ballarının renk değerleri arasında açık bir şekilde farklılıklar görülmektedir. B (pamuk) ve E (yayla) bal numuneleri, ortalamalarda, en yüksek L (29,42 ve 29,12) değerleri göstermiştir. Bunlar düşük b değerleri içermeye de birbirine benzemektedir (6,96 ve 6,90). Fakat bunlar a değerlerinde farklıdır. B (pamuk) ballarının bazı numuneleri düşük negatif a değerleri göstermiştir. Negatif a değerlerin bulunması, bu balların yeşil rengi içerdiğini göstermektedir. C (kestane) bal numuneleri, oldukça düşük L (25,09), en yüksek a (3,81) ve oldukça yüksek b (9,13) Hunter renk değerleri göstermiştir. D (ayçiçek) bal numuneleri en yüksek b (12,01) Hunter renk değeri göstermiştir. Orta düzeyde L değerleri içeren F (karışık çiçek) ve D (ayçiçek) ballarında çok farklılık görülmemiştir (28,18 ve 27,45). Fakat, bunları a ve b değerleri ile birbirinden ayırt etmek mümkündür. G (meşe) balı, en düşük L (23,84) ve yüksek a değerine sahiptir. A (çam) balı, L ve b değerlerinde C (kestane) balı biraz benzemekte, fakat a değerinde farklıdır. Ortalamalarda, çam balının a değeri kestane balının a değerinden yaklaşık % 50 daha düşüktür. Renk değerlerindeki bu farklılıklar, balın renk, aroma ve tat gibi özellikleri, iklim, üretim koşulları ve floral kaynağına balı olarak değişmektedir (Anupama *et al.* 2003). Genel olarak, düşük L değerine sahip balların renkleri koyudur. Bu çalışmada kullanılan ballar, genel olarak Kırmızı (+a) ve sarı (+b) Hunter rengi içermekte, sadece çok az bal numunesinde yeşil (-a) rengi görülmüştür. Bu sonuçlar, balların yalnız kırmızı ve sarı renk içermesi açısından, daha önce Anupama *et al.* (2003 ve Lazaridou *et al.* (2003) tarafından açıklanan sonuçlar ile uyum içerisindedir (Çizelge 2.7). Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, balların Hunter renk değerleri, diğer fiziksel ve kimyasal parametreler ile birlikte balların bitkisel kaynağının tanımlanmasında kullanılabilecek iyi bir parametredir. Hunter L

değerleri ile toplam fenolik içerikleri, antioksidan içerikleri ve Hunter a değerleri arasında negatif bir korelasyon bulunmuştur. Ayrıca, Hunter a değerleri ile toplam fenolik içerikleri ve antioksidan içerikleri arasında pozitif korelasyon vardır. Ayrıca, Hunter b değerleri ile total fenolik içerikleri ve antioksidan içerikleri arasında düşük pozitif bir korelasyon bulunmuştur (Çizelge 4.6). Bu korelasyonlar, fenolik bileşiklerin gıdalara renk vermeleri ve antioksidan güce sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Singleton *et al.* 1999).

4.2 Balların Fenolik Asitleri ve Flavonoidleri

Bu çalışmada kullanılan bazı Türk çiçek ve salgı ballarının fenolik asitleri ve flavonoidleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Protokateşik asit, kafeik, sirinjik, p-kumarik, ferulik, metil sirinjik ve ellajik gibi fenolik asitler ve mirisetin, kuersetin, luteolin, apigenin, kamferol, pinokembrin, krisin ve akasetin gibi flavonoidler değişik düzeyler ve profillerde saptanmıştır. Genel olarak, fenolik asitlerden kafeik ve p-kumarik asit; flavonoidlerden ise pinokembrin ve krisin hemen hemen bu araştırmada kullanılan bütün ballarda saptanmıştır. Türk ballarında, antimikrobiyel açısından aktif flavanon olan pinokembrin ve krisinin bulunması çok doğaldır. Çünkü, kuzey yarı kürede kavak ağaçların yerleşik olduğu veya dikildiği bölgelerinde üretilen ballarda, **pinokembrin**, **pinobanksın** ve **krisin** gibi propolisten kaynaklanan flavonoidlerden oluşan flavonoid profilini göstermektedir (Tomas-Barberan *et al.* 1993a).

4.2.1. Salgı balları

Protokateşik asit, bütün A ve G (salgı) bal numunelerinde, 598,64–163,86 µg/100g aralığında tespit edilmiştir (Çizelge 4.7). Bu fenolik asit, salgı ballarında bulunan düzeyinden daha düşük konsantrasyonda (31,91–91,16 µg/100g), salgı ballarının dışındaki 36 bal numunesinden sadece 3’ünde saptanmıştır. Görüldüğü gibi, **protokateşik asit**, Türkiye’de üretilen salgı ballarının çiçek ballarından ayırt edilmesinde güvenilir bir indeks olabilmektedir. Bu bulgular, Steeg and Montag (1987), (1988c), Joreg and Sontag (1992), (1993) tarafından bulunan bulgular ile uyumludur. Bu araştırmacılara göre, ballarda protokateşik asidin bulunması, salgı ballarının diğer ballarından ayırt edilmesinde yardımcı olmaktadır. Salgı ballarında **protokateşik asidin**

Çizelge 4.7 Bazı Türk salgı ve çiçek ballarında belirlenen fenolik asit ve flavonoidler

Fenolik bileşik (µg/100g)*																
Balın grubu	Balın kodu	ProA	KafA	SirA.	P-KumA	FerA	Metil sirA	EllA	Miri	Kuer	Lute	Apig	Kaem	Pink	Kris	Akas
A(n = 7) (Çam)	ÇMB02	598,64	94,08	-	24,23	15,52	-	-	-	65,69	-	-	-	17,71	27,66	-
	ÇMB12	275,80	71,50	30,08	25,30	16,59	88,40	-	-	-	-	-	-	6,21	6,37	-
	ÇMB16	163,86	72,45	28,65	18,66	8,92	89,85	-	-	-	-	-	-	10,77	6,43	-
	ÇMB24	361,94	22,65	13,46	12,98	-	121,94	-	-	-	-	14,41	-	4,48	5,07	-
	ÇMB29	241,10	-	-	15,66	16,17	171,75	-	-	-	-	-	-	7,36	2,69	-
	ÇMB39	387,60	46,13	303,38	35,48	7,36	2687,22	-	-	16,42	-	16,74	-	6,46	7,86	-
	ÇMB45	358,10	2,61	7,69	3,93	-	-	-	-	-	-	-	-	5,23	2,82	-
B(n = 5) (Pamuk)	PKB06	91,16	821,0	-	211,78	-	-	-	-	15,82	-	-	26,33	14,78	10,59	-
	PKB08	-	23,70	-	39,64	-	511,80	-	-	-	-	3,85	5,54	8,12	8,28	-
	PKB10	-	15,97	-	57,66	7,33	134,68	-	-	7,80	-	-	-	3,96	5,79	-
	PKB11	-	28,37	8,43	31,60	-	29,29	-	-	36,81	-	7,28	-	11,52	10,97	-
	PKB23	-	7,07	-	18,78	-	35,08	-	-	10,18	-	-	-	2,63	3,73	-
C(n = 4) (Kestane)	KSB26	-	54,51	-	26,04	24,95	95,81	-	-	-	-	-	-	32,36	33,04	-
	KSB27	-	82,97	-	280,14	-	-	-	-	-	-	-	-	8,17	11,23	-
	KSB40	-	18,51	-	134,42	4,33	-	-	-	-	-	-	-	8,03	8,90	-
	KSB41	-	31,89	-	45,31	13,20	-	-	-	-	-	-	-	17,66	8,31	-
D(n = 3) (Ayçiçek)	AÇB05	-	40,72	-	8,18	6,74	-	-	-	35,09	-	-	-	29,04	18,90	8,77
	AÇB09	-	70,41	16,10	9,01	8,32	-	-	85,23	-	-	-	-	10,01	5,61	-
	AÇB20	31,91	36,59	-	8,88	12,00	36,88	-	-	33,51	15,46	-	-	16,79	12,19	-
E(n = 3) (Yayla)	YLB21	-	33,18	-	17,50	2,14	576,58	-	-	-	-	-	-	10,84	14,62	-
	YLB22	-	35,23	30,74	22,40	-	279,96	-	-	6,18	-	-	8,56	8,40	9,52	-
	YLB42	-	29,16	-	22,85	1,97	395,64	-	-	-	-	7,94	10,06	18,85	13,59	-

*: ProA: protokateşik asit, KafA: Kafeik asit, SirA: sirinjik asit, p-KumA: P-kumarik asit, FerA: ferulik asit, Metil sirA: metill siinjik asit, EllA: ellajik asit, Miri: mirisetin, Kuer: Kuersetin, Lute: luteolin, Apig: apigenin, Kamf: kamferol, Pink: pinokembrin, Kris: krisin ve Akas: akasetin.

Çizelge 4.7 Bazı Türk salgı ve çiçek ballarında belirlenen fenolik asit ve flavonoidler (devam)

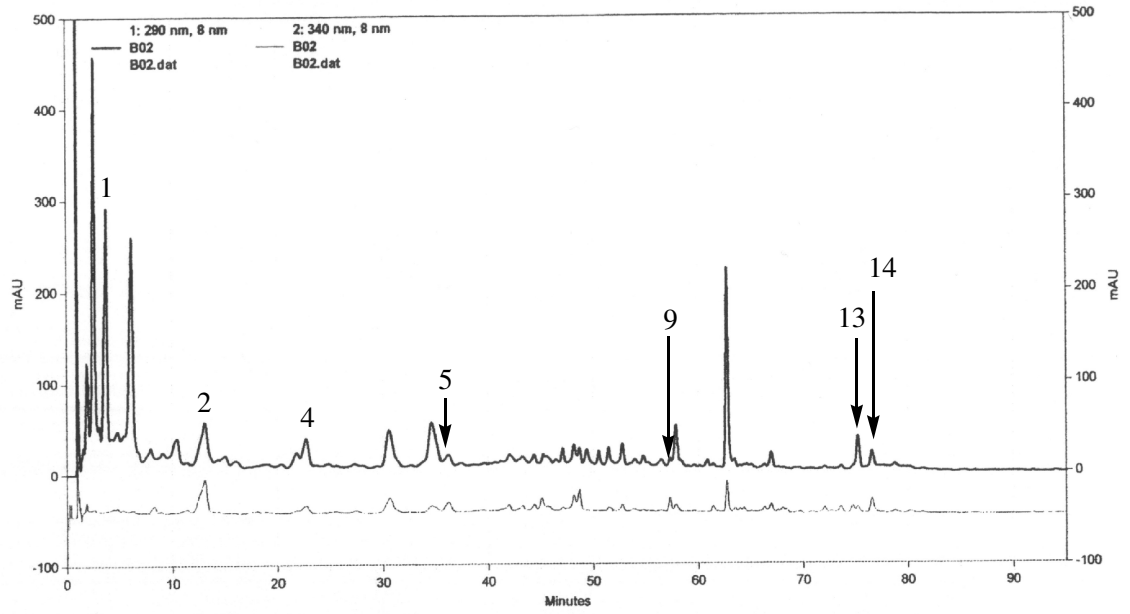
Fenolik bileşik (µg/100g) *																
Balın grubu	Balın kodu	ProA.	KafA.	SirA.	P-KumA	FerA	Metil sirA	EllA	Miri	Kuer	Lute	Apig	Kaem	PinK	Kris	Akas
F(n = 4) (Karışık çiçek)	KÇB13	-	42,49	44,75	49,32	9,52	1095,36	-	-	25,34	-	11,29	-	7,68	12,70	-
	KÇB14	-	17,16	107,76	16,21	-	1767,23	-	-	7,98	-	81,22	-	8,48	8,38	7,37
	KÇB28	-	18,74	71,95	63,29	6,14	12483,85	-	-	-	-	-	65,79	10,42	8,30	-
	KÇB44	-	19,22	-	9,96	-	130,81	-	-	-	-	-	5,25	8,50	4,25	-
G(n = 1) (Meşe)	MŞB25	262,48	256,42	40,80	68,23	57,17	-	336,75	-	38,20	-	-	-	86,79	76,95	4,54
H(n = 1) (Narenciye)	NRB35	-	52,23	154,11	25,92	20,14	416,93	-	-	-	9,20	28,65	-	39,07	21,17	3,41
I(n = 14) (Bitkisel kaynağı bilinmeyen)	KBB01	-	47,41	68,04	15,79	-	895,92	-	-	982,03	-	28,21	-	11,81	16,37	-
	KBB03	-	-	-	51,42	68,23	-	-	-	-	-	29,68	-	16,99	3,25	-
	KBB04	-	9,88	15,84	5,25	-	568,61	-	-	-	-	-	-	13,01	13,45	-
	KBB07	-	4,420	9,66	35,14	-	1718,34	-	-	-	-	-	-	3,85	3,29	-
	KBB15	-	13,09	78,16	311,06	11,28	68,02	-	-	-	-	-	9,87	35,45	28,19	-
	KBB17	-	8,29	5,88	3,50	-	350,81	-	-	-	-	22,79	-	20,37	24,22	-
	KBB18	57,96	20,022	-	9,21	-	48,88	-	-	-	-	4,05	6,33	19,79	19,83	-
	KBB19	-	18,54	-	26,62	38,26	34,75	-	-	-	-	-	6,28	28,46	14,02	-
	KBB30	-	48,59	101,36	175,31	102,05	-	17,97	-	-	-	-	-	10,86	5,94	-
	KBB31	-	39,31	72,03	24,29	-	1302,51	-	-	-	-	-	93,76	9,66	4,55	-
	KBB32	-	25,28	-	42,98	-	162,74	-	-	-	-	-	15,79	13,19	6,69	-
	KBB33	-	45,55	-	194,79	120,75	-	-	-	-	-	-	21,96	6,39	2,07	-
	KBB34	-	428,72	-	119,94	64,59	168,96	-	-	-	-	-	-	6,14	4,54	-
	KBB43	-	41,04	-	9,61	7,02	246,86	-	-	-	-	27,56	17,64	16,97	17,90	-
J(n = 2) (Tağışli)	YPB36	-	3,28	-	-	-	116,47	-	-	-	-	-	-	10,00	-	-
	YPB37	-	-	-	-	-	115,23	-	-	-	-	-	-	3,62	4,08	-

*: ProA: protokateşik asit, KafA: Kafeik asit, SirA: sirinjik asit, p-KumA: P-kumarik asit, FerA: ferulik asit, Metil sirA: metill siinjik asit, EllA: ellajik asit, Miri: mirisetin, Kuer: Kuersetin, Lute: luteolin, Apig: apigenin, Kaem: kaempferol, Pink: pinokembrin, Kris: krisin ve Acac: akasetin

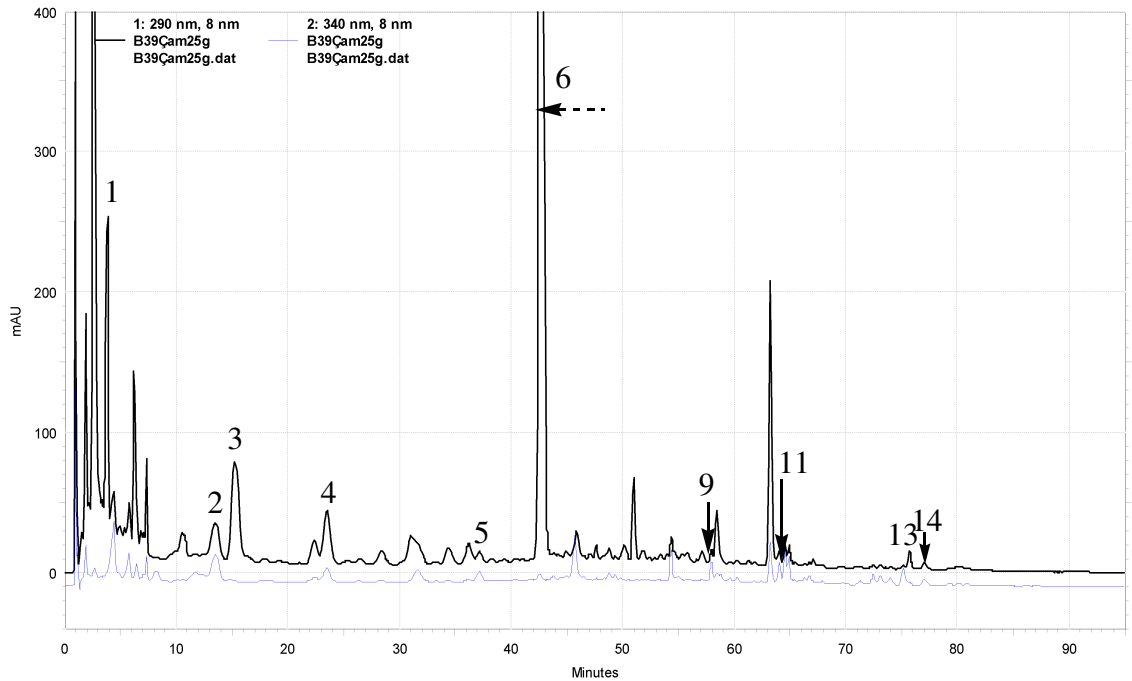
konsantrasyonu 340–680 µg/100g dolayında olup, diğer ballarındaki düzeyinden daha yüksektir (Steeg and Montag 1987, 1988c). Bununla birlikte, bu çalışmada elde edilen değerlerin daha önce yapılan çalışmalarda açıklanan değerlerden oldukça düşük olduğunu söylemek gerekmektedir. İki çeşit salgı balı olan çam ve meşe balları birbirinden **ellajik asit** ile ayırt edilebilmektedir. Çünkü ellajik asit meşe balında oldukça yüksek konsantrasyonda (336,75 µg/100g) bulunurken, hangi bir çam balında saptanmamıştır. Ayrıca, flavonoidlerden **akasetin**, meşe balında çok düşük konsantrasyonda bulunurken, çam ballarında tespit edilmemiştir. Bununla birlikte, bu çalışmada yalnız bir örnek meşe balı kullanıldığından dolayı, sonraki çalışmalarda fazla meşe bal örneği kullanılarak bunun doğrulaması gerekmektedir. Bu sonuçlara göre, grup A (çam) balı, **protokateşik**, **kafeik**, **sirinjik**, **p-kumarik**, **ferulik** ve **metil sirinjik asit** gibi fenolik asitler, ve **pinokembrin** ve **krisin** gibi flavonoidlerden oluşan fenolik bileşik profili göstermiştir (Şekil 4.11.a, b). Bu fenolik bileşiklere ilaveten, **kuersetin** ve **apigenin** gibi flavonoidler, A (çam) ballarının 7 numunesinden 2'sinde saptanmıştır. G (meşe) balı ise, **protokateşik**, **kafeik**, **sirinjik**, **p-kumarik**, **ferulik** ve **ellajik** gibi fenolik asitler, ve **kuersetin**, **pinokembrin**, **krisin** ve **akasetin** gibi flavonoidlerden oluşan fenolik bileşik profili göstermiştir (Şekil 4.12). Daha önce yapılan çalışmalarda, salgı ballarında ellajik asidin bulunduğu saptanmamıştır. Ancak, birçok funda (*Calluna vulgaris* L.) ballarında önemli konsantrasyonlarda (100 – 600 µg/100g) (Ferrerres *et al.* 1996a), Yeni Zelanda Manuka (*Leptospermum scoparium*) ballarında (Yao *et al.* 2003) ve Avustralyalı okaliptüs ballarında (Yao *et al.* 2004a, b) bulunduğu açıklanmıştır.

Çizelge 4.8 Bazı Türk ballarında belirlenen fenolik bileşiklerin pik tanımları

Pik No	Fenolik bileşiği
1	Protokateşik asit
2	Kafeik asit
3	Sirinjik asit
4	p-Kumarik asit
5	Ferulik asit
6	Metil sirinjik asit
7	Ellajik asit
8	Mirisetin
9	Kuersetin
10	Luteolin
11	Apigenin
12	Kamferol
13	Pinokembrin
14	Krisin
15	Akasetin

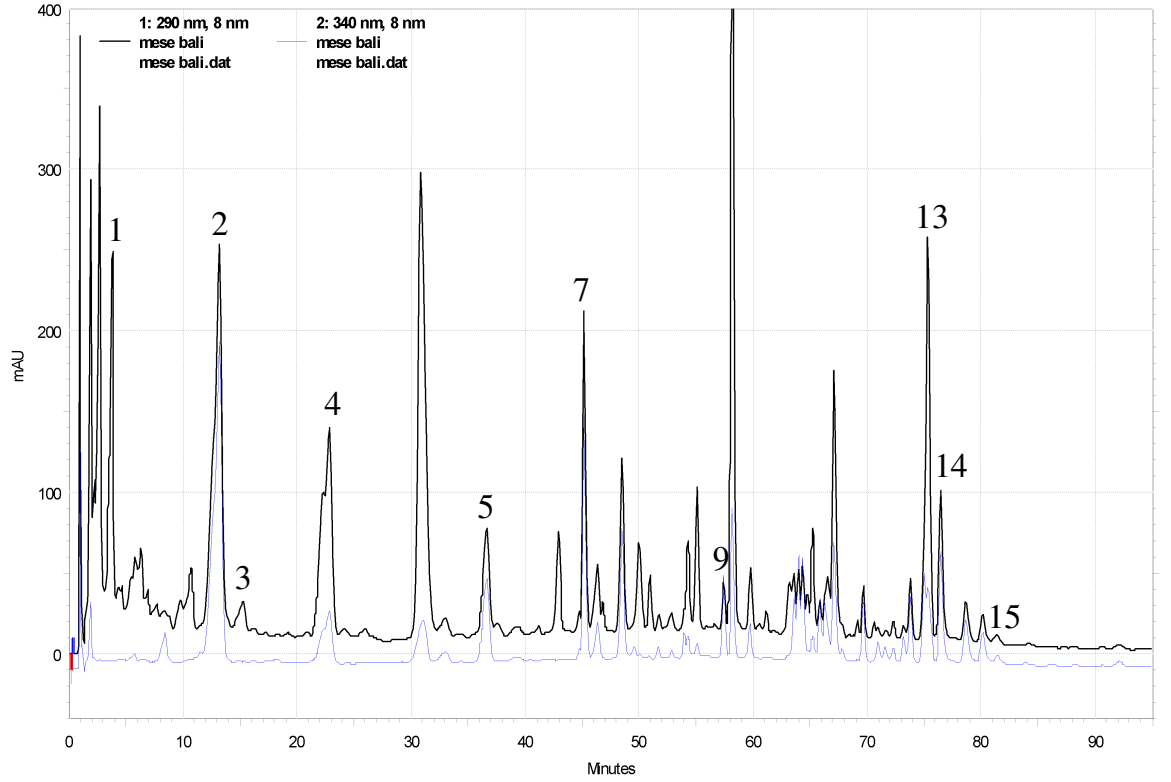


(a)



(b)

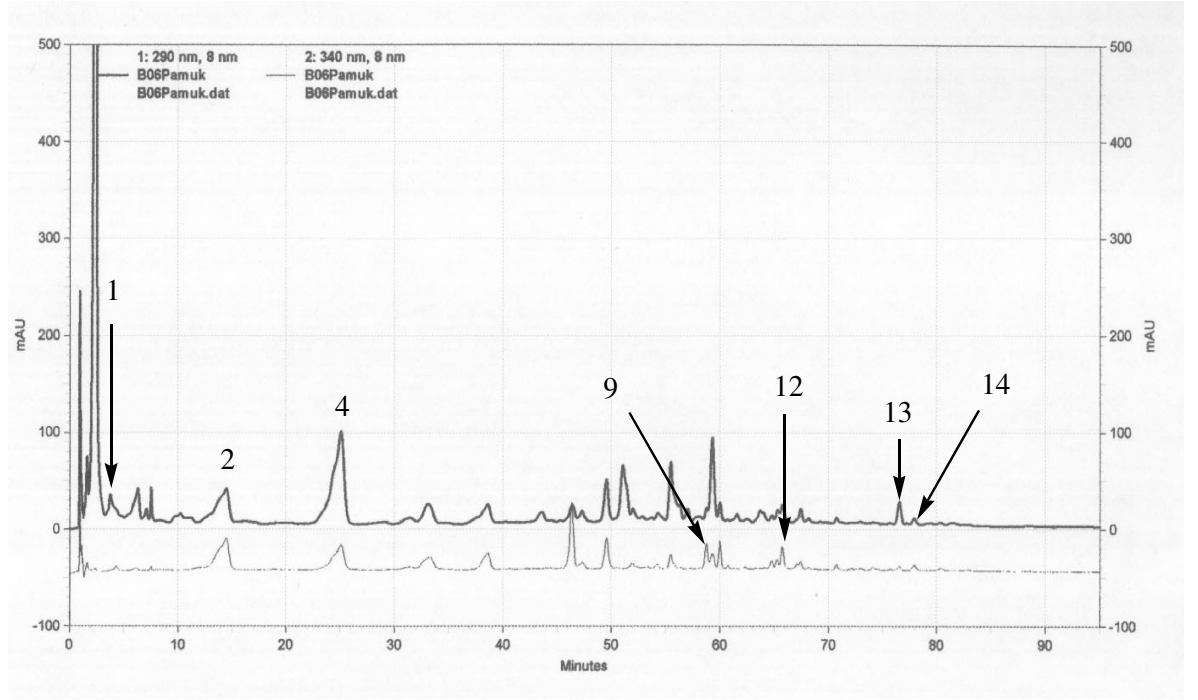
Şekil 4.11.a Çam (ÇMB02) balının fenolik bileşik kromatogramı
b Çam (ÇMB39) balının fenolik bileşik kromatogramı (Pik tanımları
Çizelge 4.8’de verilmiştir)



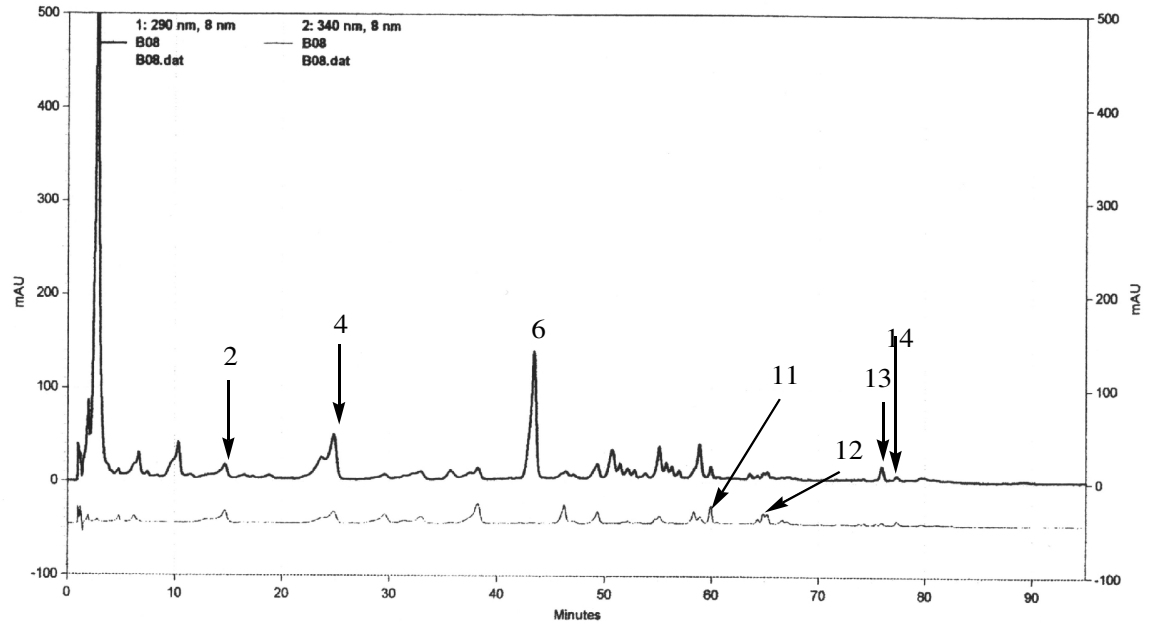
Şekil 4.12 Meşe (MŞB25) balının fenolik bileşik kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.8’de verilmiştir)

4.2.3 Pamuk balları

B (pamuk) bal numuneleri, genel olarak **kafeik asit**, **p-kumarik asit**, **metil sirinjik asit**, **kuersetin**, **pinokembrin** ve **krisin** gibi fenolik bileşiklerden oluşan profili göstermiştir (Şekil 4.13a, b). Bunlara ilaveten, apigenin ve kamferol gibi flavonoidler, 5 örnek pamuk ballarından 2’sinde farklı konsantrasyonlarda saptanmıştır (Çizelge 4.7). Görüldüğü gibi, bazı pamuk balları, salgı ballarında hiç tespit edilmeyen bir flavonoid olan kamferolu içermektedir. Ayrıca, protokateşik aside ilaveten, hemen hemen bütün salgı ballarında ve birçok çiçek ballarında tespit edilen sirinjik ve ferulik asidi içermemektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda, pamuk balının fenolik bileşikleri ile ilgili bir bilgi bulunmamıştır. Bununla birlikte, pamuk ballarında saptanan fenolik bileşikler, birçok çiçek balında bulunmakta, fakat profilleri farklı olmaktadır.



(a)

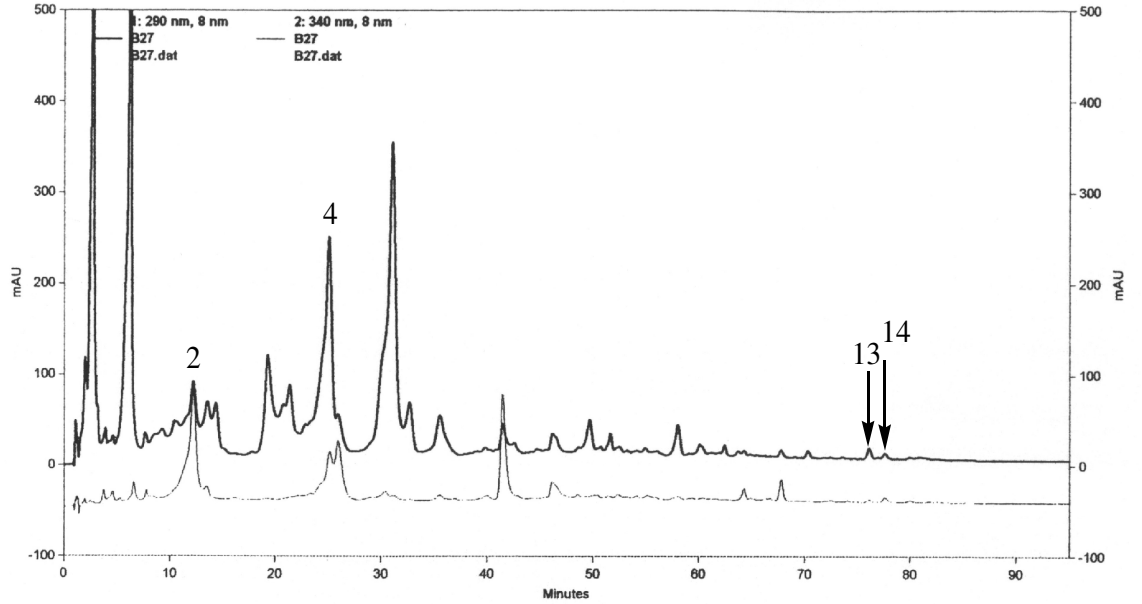


(b)

Şekil 4.13.a Pamuk (PKB06) balının fenolik bileşik kromatogramı
b Pamuk(PKB08) balının fenolik bileşik kromatogramı (Pik tanımları
Çizelge 4.8’de verilmiştir)

4.2.3 Kestane balları

C grubu (kestane) ballarda, **kafeik asit**, **p-kumarik asit**, **ferulik asit**, **pinokembrin** ve **krisin** fenolik bileşikler tespit edilmiştir. Ancak, bu balların kromatogramlarındaki piklerin çoğu standart eksikliği nedeni ile belirlenememiştir (Şekil 4.14). Çünkü, bu piklerin çıkış zamanı ve UV spektrumları, bu çalışmada sağlanan standartların çıkış zamanı ve UV spektrumlarından farklıydı. Kestane ballarının fenolik asit açısından zengin ve flavonoidlerce fakir olduğu açıklanmıştır (Andrade *et al.* 1997b). Çok fazla pik belirlenmemiş olmasına rağmen, bu çalışmada elde edilen sonuçlar, D'Arcy (2005) tarafından açıklanan sonuçlara benzemektedir. Bu araştırmacı, **kafeik**, **p-kumarik**, ve **ferulik asitlerin** kestane, ayçiçek ve lavanta ve akasya ballarında dominant olduğu açıklamıştır.

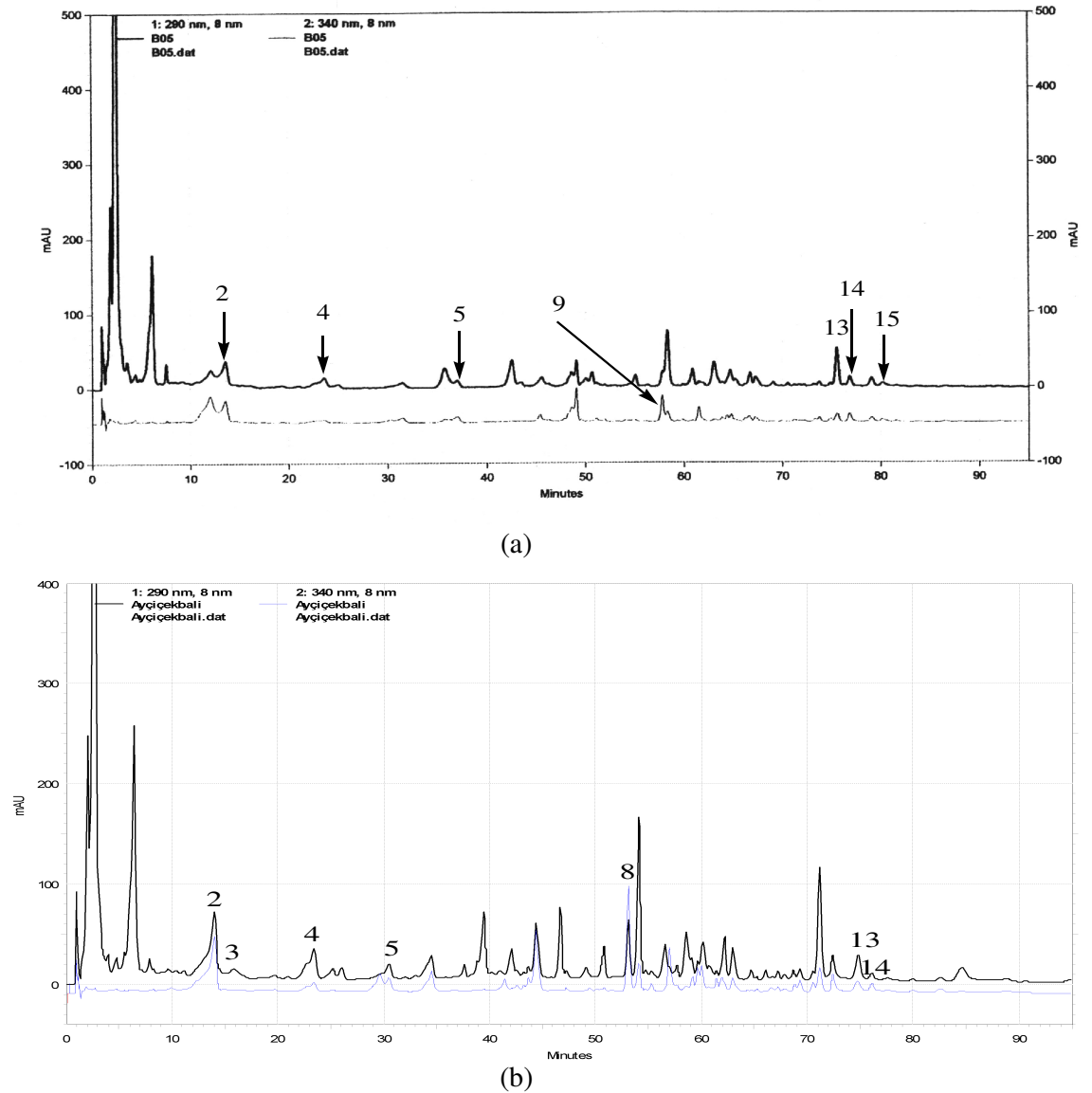


Şekil 4.14 Kestane (KSB27) balının fenolik bileşik kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.8'de verilmiştir)

4.2.4 Ayçiçek balları

D grubu (ayçiçek) ballarının fenolik bileşik profili çok değişiklik göstermektedir. **Kafeik asit**, **p-kumarik asit**, **ferulik asit**, **kuersetin**, **pinokembrin** ve **krisin** fenolik bileşikler, yaklaşık bütün bu grubunun bal numunelerinde saptanmıştır (Şekil 4.15a, b).

Ayrıca, bir (AÇB05) bal numunesinde akasetin, başka (AÇB09) bal numunesinde sirinjik asit ve oldukça yüksek konsantrasyonda (85,23 µg/100g) **mirisetin** ve üçüncü (AÇB20) bal numunesinde ise, protokateşik asit, metil sirinjat ve luteolin tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan bal numunelerinin arasında, yalnız AÇB09 kodlu bal numunesinde mirisetin tespit edilmiştir. Daha önce yapılan araştırmalarda, ayçiçeği ballarının fenolik asitleri ile ilgili bilgiler azdır. D’Arcy (2005), **kafeik**, **p-kumarik**, ve **ferulik asitlerin** kestane, ayçiçek ve lavanta ve akasya ballarında dominant olduğunu

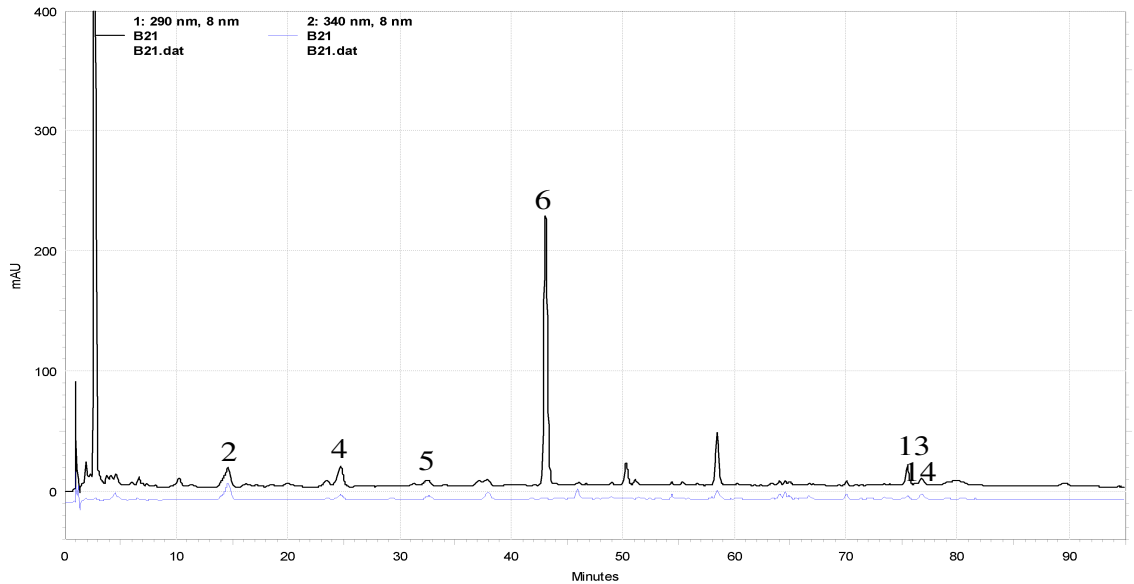


Şekil 4.15.a Ayçiçek (AÇB05) balının fenolik bileşik kromatogramı
b Ayçiçek (AÇB09) balının fenolik bileşik kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.8’de verilmiştir)

açıklamıştır. Ayçiçek ballarının, flavonoidler açısından çok zengin olduğu açıklanmıştır (Amiot *et al.* 1989, Sabatier *et al.* 1992). Bununla birlikte, bu çalışmada kullanılan ballar, flavonoidlerin sayısı ve konsantrasyonları açısından çok fakir görülmektedir. Ancak, Avrupa ve Tunus ayçiçek balları gibi, **pinokembrin** ve **krisin** gibi kavak ağaçlarından kaynaklanan flavonoidleri içermektedir. Farklı bölgelerde üretilen ayçiçek balları farklılıklar göstermektedir. Örneğin, Avrupa ayçiçek balları ile karşılaştırıldığında, Avustralya ve Tunus ayçiçek balları oldukça düşük konsantrasyonlarda flavonoidleri içermektedir (Sabatier *et al.* 1992, Martos *et al.* 1997, Yao *et al.* 2004b).

4.2.5 Yayla balları

Genel olarak, E grubu (yayla) ballarda fenolik bileşik profili, **kafeik asit**, **p-kumarik asit**, **ferulik asit** (çok düşük), **metil sirinjik**, **kamferol**, **pinokembrin** ve **krisinden** oluşmaktadır (Şekil 4.16). Bunlara ilaveten, başka bir bal numunesi (YLB22), sirinjik asit ve düşük miktarda kuersetin içermektedir. Başka bir numune (YLB42) ise, düşük konsantrasyonda apigenin içermiştir. Görüldüğü gibi, bu bal çeşidinde oldukça yüksek konsantrasyonlarda (279,96 – 576,58 µg/100g) metil sirinjik asit bulunmuştur. Taranan literatürde, yayla ballarının fenolik asit ve flavonoidleri ile ilgili bilgilere rastlanılmamıştır.



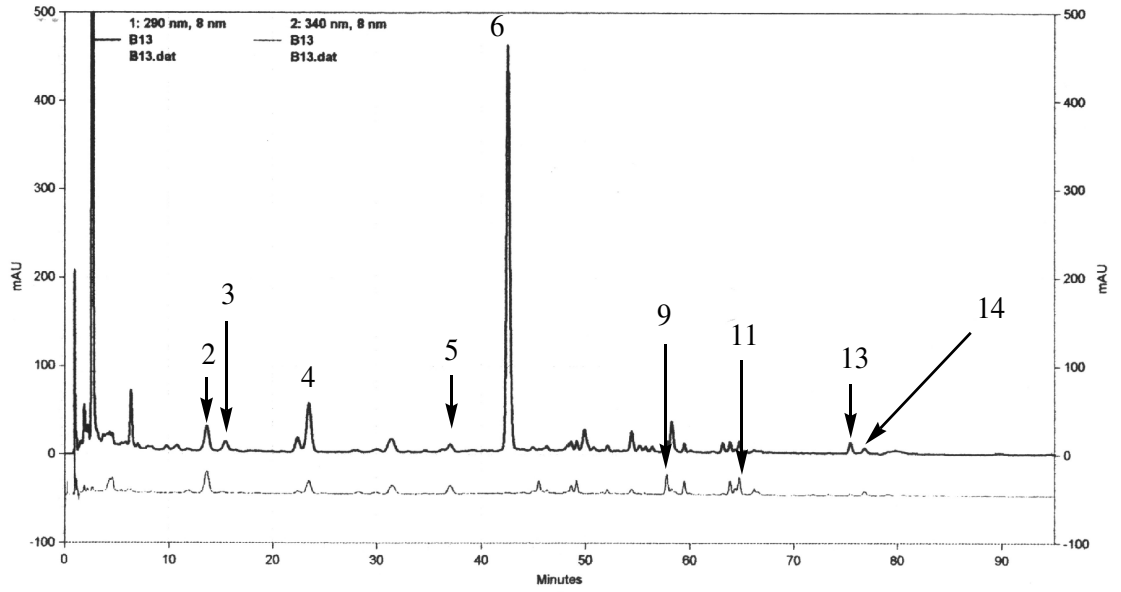
Şekil 4.16 Yayla (YLB21) balının fenolik bileşik kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.8’de verilmiştir)

4.2.6 Karışık çiçek balları

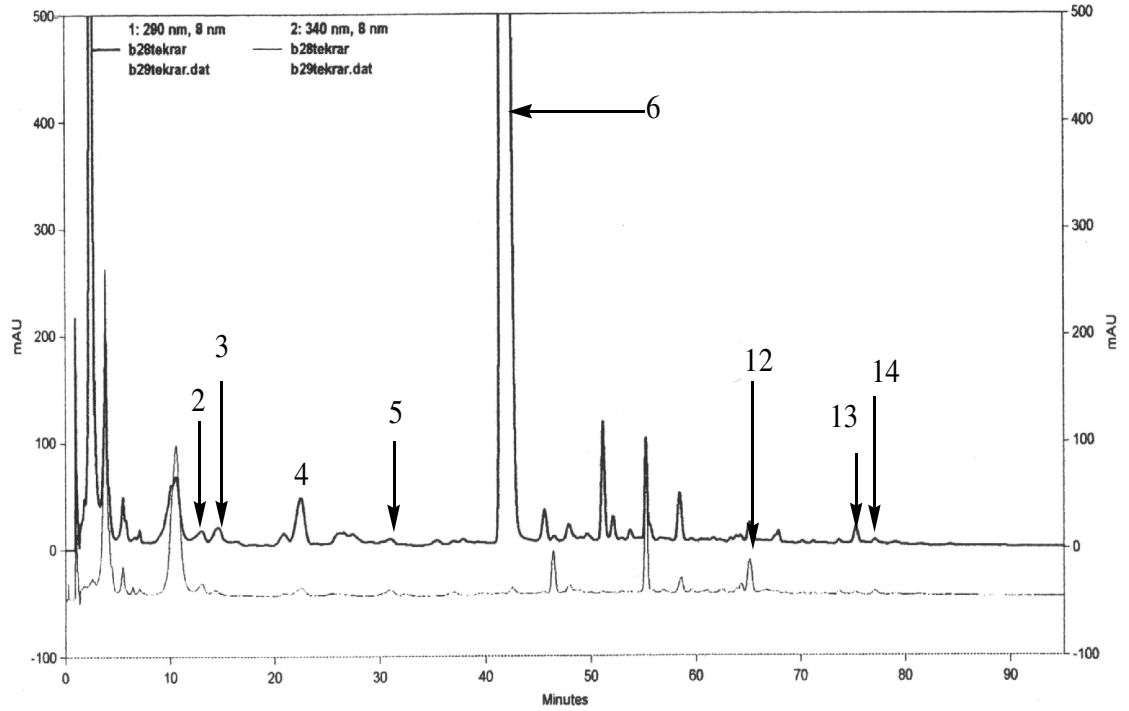
Bu araştırmada kullanılan bütün F grubu (karışık çiçek) ballarda, **kafeik asit, sirinjik asit, p-kumarik asit, metil sirinjik asit, pinokembrin** ve **krisin** gibi fenolik bileşikler tespit edilmiştir. En yüksek metil sirinjat konsantrasyon bu grupta bulunmuştur. Bu bileşiklere ilaveten, **ferulik asit, kuersetin, apigenin** ve **kamferol**, bu grubunun 4 bal numunesinden 2'sinde saptanmıştır (Şekil 4.17a, b). En yüksek metil sirinjat, 12483,85 µg/100g düzeyinde, KÇB28 kodlu bal numunesinde bulunmuştur. Bu değer bu araştırmada elde edilen en yüksek fenolik bileşik konsantrasyonudur. Metil sirinjat, farklı konsantrasyonlarda birçok ballarda olduğu açıklanmıştır. Bu fenolik bileşik, Yeni Zelanda Manuka (*Leptospermum scoparium*) balı için floral belirleyici olduğu açıklanmıştır. Çünkü, metil sirinjat bu balın fenolik bileşik içeriğinin % 70'i oluşturmaktadır (Weston *et al.* 2000). Bu çalışmada, yer alan hemen hemen bütün bal numunesinde metil sirinjik asit tespit edilmiştir. En yüksek düzeyde F grubu (karışık çiçek) ballarda saptanmıştır. Bununla birlikte, A grubu (çam) balların 7 numunesinden en az biri, çok yüksek konsantrasyon (2687,22 µg/100g) metil sirinjik asidi içermiştir. Bu çalışmada, bu noktaya kadar, bir flavonoid olan kamferol, pamuk, yayla ve karışık çiçek balları olmak üzere, yalnız çiçek ballarında saptanmış, ve hiç bir salgı balında saptanmamıştır. Dolayısıyla, kamferol, bazı çiçek balları için floral belirleyici olabilmektedir. Ayrıca, bu flavonoid, kestane ve ayçiçek ballarının diğer ballarından ayırt edilmesinde yardımcı olmaktadır. Çünkü, kamferol, kestane ve ayçiçek ballarında tespit edilmemiştir.

4.2.7 Narenciye balı

Bu araştırmada, sadece bir örnek narenciye balı (H grubu) materyal olarak kullanılmıştır. Bu bal numunesi, **kafeik asit, sirinjik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, metil sirinjat, luteolin, apigenin, pinokembrin, krisin** ve **akasetin** gibi fenolik bileşiklerden oluşan fenolik profili göstermiştir (Şekil 4.18). Flavonoidler açısından, bu profil, Tunus narenciye ballarında Martos *et al.* (1997) tarafından bulunan profilden farklıdır. Elimizdeki literatürde narenciye balının fenolik asitleri ile ilgili bilgiler mevcut değildir. Bu balda bulunan fenolik asitler, karışık çiçek ballarının fenolik asitlerine biraz benzemektedir. Fakat diğer çiçek ballarının fenolik asitlerinden farklıdır.

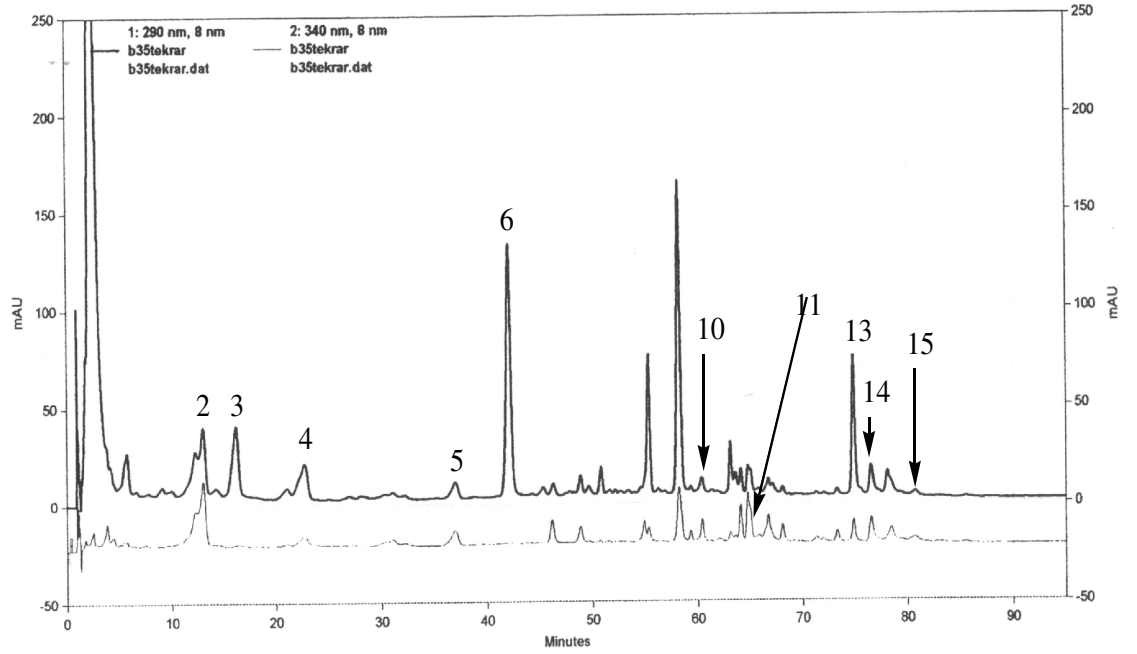


(a)



(b)

Şekil 4.17.a Karışık çiçek (KÇB13) balının fenolik bileşik kromatogramı
b Karışık çiçek (KÇB28) balının fenolik bileşik kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.8’de verilmiştir)



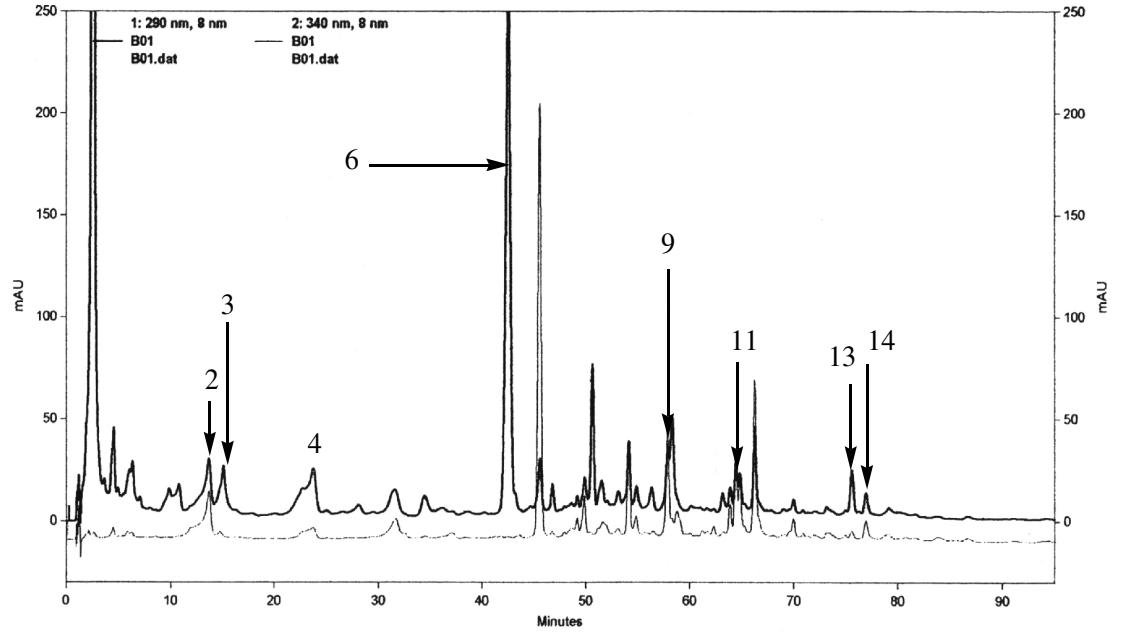
Şekil 4.18 Narenciye (NRB35) balının fenolik bileşik kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.8’de verilmiştir)

4.2.8 Bitkisel kaynağı bilinmeyen ballar

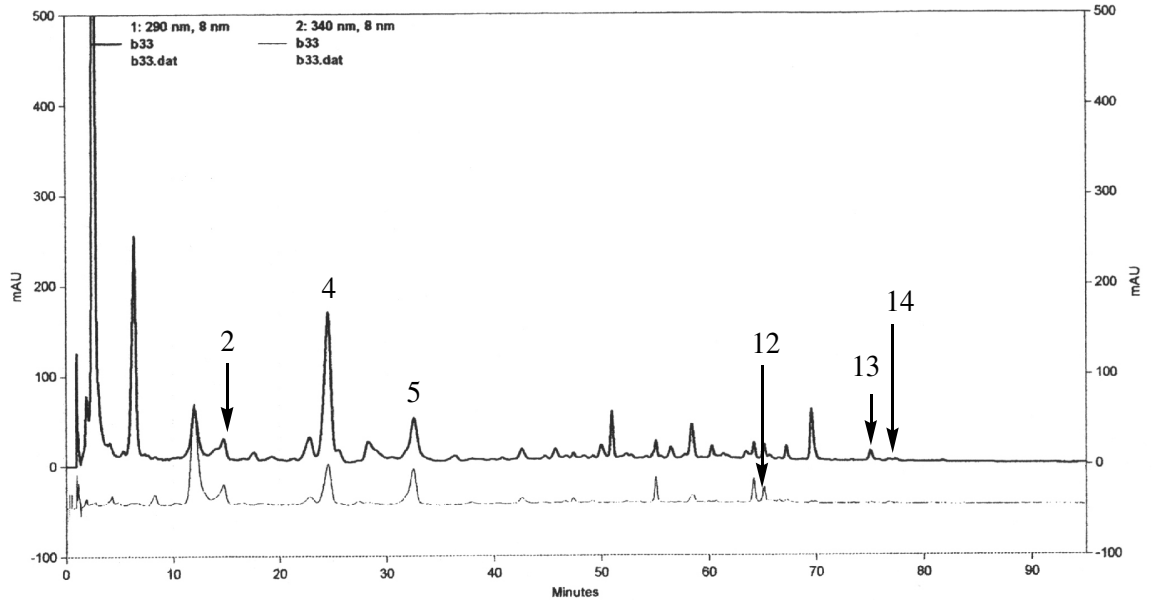
Bitkisel kaynağı bilinmeyen (grup I) bal numuneleri değişken fenolik profili göstermiştir. Bu gruptaki numunelerin çoğu, **kafeik asit**, **p-kumarik asit**, **metil sirinjat**, **pinokembrin** ve **krisini** içermiştir. Bu numunelerin 14 numune dışından yaklaşık yarısı **sirinjik asit**, **ferulik asit**, **apigenin** ve **kamferol** bileşikleri içermiştir (Şekil 4.19.a, b). **Protokateşik asit**, **ellajik asit** ve **kuersetin** gibi fenolik bileşikler, sadece ayrı birer numunesinde saptanmıştır. Bu gruptaki hemen hemen bütün bal numunelerinin protokateşik asidi (salgı balının markeri) içermemesinden ve birçok sayıda kamferol flavonoidi (çiçek balının markeri) içermesinden dolayı, bu balları çiçek balları altında değerlendirebiliriz.

4.2.9 Tağışlı bal

Yapay ballar; grup J, fenolik bileşiklerce çok fakirdir. Bunların arasında, BPB36 kodlu olan sadece **kafeik asit**, **metil sirinjat** ve **pinokembrini** içermiştir. Bir başka örnek (YPB37) ise, **metil sirinjik asit** ve çok düşük konsantrasyonlarda **pinokembrin** ve



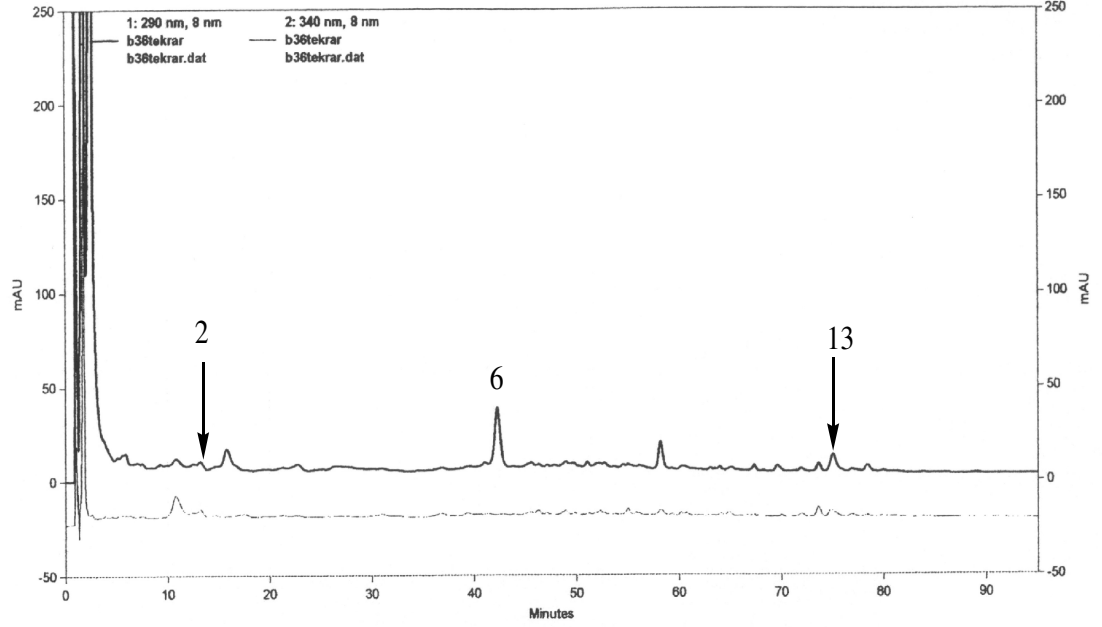
(a)



(b)

Şekil 4.19.a Bitkisel kaynağı bilinmeyen (KBB01) balın fenolik bileşik kromatogramı
b Bitkisel kaynağı bilinmeyen (KBB33) balın fenolik bileşik kromatogramı
(Pik tanımları Çizelge 4.8’de verilmiştir)

krisini içermiştir (Şekil 4.20). Bu fenolik bileşikler, doğal bal kısmından kaynaklanmış olabilir. Çünkü, bu örneklerde bir kısım doğal balın bulunmasına olanak vardır. Bu sonuçlara göre, fenolik bileşikler doğal balların yapay ballardan ayırt edilmesinde güvenilir bir indeks olarak düşünülebilir.



Şekil 4.20 tağışlı (YPB36) balın fenolik bileşik kromatogramı (Pik tanımları Çizelge 4.8’de verilmiştir)

4.3 Fenolik bileşik, antioksidan ve renk içerikler arasında olanaklı korelasyonlar

Bir taraftan Folin-Ciocalteu metodu ile tayin edilen toplam fenolik madde ve antioksidan içerikler arasında ve diğer taraftan, Folin-Ciocalteu metodu ile tayin edilen toplam fenolik madde ve Hunter renk değerler arasında, çeşitli korelasyonlar bulunduğunu 4.5 ve 4.6 altbölümlerinde açıklamıştık. Ancak, HPLC ile tayin edilen Fenolik bileşiklerde durum farklıdır. HPLC ile tayin edilen fenolik bileşikler ile antioksidan ve renk parametreleri arasında korelasyon saptanamamıştır. Bunun nedeni, şu iki faktörden kaynaklanabilmektedir. Birinci olarak, bal numunelerinin HPLC kromatogramlarında çok sayıda belirlenmeyen pikler kalmıştır. Dolayısıyla, miktarları hesaplanmamıştır. Bunun anlamı, HPLC ile elde edilen sonuçlar, fenolik bileşiklerin sadece bir kısmı kapsamıştır. İkincisi ise, antioksidan aktivitesi, yalnız fenolik bileşiklerden kaynaklanmamaktadır. Balların antioksidan aktivitesi, fenolikler, peptitler,

organik asitler, enzimler, Maillard reaksiyon ürünleri ve muhtemelen düşük miktarlarda bulunan bileşikler gibi birçok bileşiklerin aktivitelerinin birleşmesinin sonucu meydana gelmektedir (Gheldof *et al.* 2002).

4.3 Absisik asit

Absisik asit (fenolik bileşik değil), Avustralya ve Yeni Zelanda *Leptospermum* bal çeşitlerinde çok yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu için (sırasıyla 11,6 ve 32,8 mg/100 g), bu bal çeşitlerinin floral belirleyici olarak bilinmektedir (Yao *et al.* 2004a). Ancak, bu çalışmada, çok düşük konsantrasyonlarda, 4,27 - 36,40 µg/100g bal arasında saptanmıştır (Çizelge 4.9). Bu çalışmada kullanılan 44 bal numunesinden yalnız 9 bal numunesinde bulunmuştur. Bu bileşik farklı bal çeşitlerinde tutarsız bir şekilde bulunduğundan dolayı, her hangi bir bal çeşidinin bitkisel kaynağının kanıtı olarak kullanımı mümkün olmamaktadır.

Çizelge 4.9 Bazı Türk çiçek ve salgı ballarında tespit edilen absisik asit içeriği (µg / 100 g bal)

Balın kodu	Absisik asit konsantrasyonu
ÇMB29	23,58
AÇB20	7,56
KÇB14	36,33
KÇB28	36,40
NRB35	4,27
KBB15	12,51
KBB30	19,00
KBB33	14,47
KBB34	10,28

5. SONUÇ

Bu çalışmada, Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanan, farklı bitkisel orijinli balların nitelendirilmesi amaçlanmıştır. İki ana bal çeşidi olan salgı ve çiçek ballarından oluşan toplam 44 bal numunesi kullanılmıştır. Salgı balları, çam ve meşe ballarıdır. Çiçek balları ise, pamuk (*Gossypium barbadense*), kestane (*Castanea sp.*), ayçiçek (*Helianthus annuus*), yayla, karışık çiçek ve narenciye ballarıdır. Bunlara ilaveten, iki adet yapay bal kullanılmıştır. Hedeflenen amacı gerçekleştirmek için, öncelikle, bazı fiziksel ve kimyasal analizler, örneğin nem, Briks, pH, asitlik, diyastaz aktivitesi, protein, toplam fenolik, antioksidan aktivitesi, Hunter renk içerikler analiz yapılmıştır. İkinci olarak, HPLC kullanılarak, farklı bal çeşitlerinin fenolik asit, flavonoid ve şeker profilleri belirlenmiştir.

Farklı bal gruplarının nem içerikleri arasında önemsiz farklılıklar bulunmuştur (ANOVA % 95). Bu parametre, bitkisel kaynaktan ziyade daha çok iklim koşulları, üretim yılı veya üretim mevsimi ve olgunluk derecesi ile ilişkili bir parametredir (Amor 1978). Bununla birlikte, hemen hemen bütün bal numuneleri doğal balların nem içeriklerinin sınırında (< %20) nem içeriği göstermiştir (Anonymous 2002, Anonim 2005).

Briks, bal şekerlerinin konsantrasyonu ile ilişkili bir parametredir. Farklı bal gruplarının Briks değerleri arasında önemli farklılıklar bulunmamıştır. Balların Briks değerleri ve nem içerikleri arasında güçlü negatif korelasyon saptanmıştır (Pearson korelasyon = -0,999).

Varyans analizi (anlamlılık % 95), farklı bal gruplarının pH değerleri arasında önemli farklılıklar bulunduğunu göstermiştir. Genel olarak, diğer bal çeşitleri ile karşılaştırıldığında, salgı balları ve kestane (çiçek) balı yüksek (4,36 – 5,05) pH değerleri göstermiştir. Pamuk balı da oldukça yüksek pH değeri göstermiştir (3,92). Geri kalan bütün çiçek ballarının pH değeri (3,38 – 3,61) arasındadır.

Farklı bal gruplarının serbest, laktonik ve toplam asitlik içerikleri arasında önemli farklılıklar bulunmuştur. Hatta, aynı gruptaki bal numunelerinin asitliklerinde de önemli farklılıklar mevcuttur. Serbest ve laktonik asitlik, balın depolama süresi ve nem içeriği ile biraz arttığından dolayı (Terrab *et al.* 2004), bal asitliğinin farklı bal çeşitlerinin nitelendirilmesinde kullanımının mümkün olmadığını görmekteyiz. Asitlik, bazı parametreler ile biraz karşılıklı ilişkiler oluşturan bir parametredir. Serbest asitlik ve nem içeriği arasında pozitif korelasyon saptanmıştır (anlamlılık % 99). Diğer taraftan, laktonik asitlik ve glukoz içerikler, laktonik asitlik ve nem içerikler arasında pozitif korelasyon; laktonik asitlik ve pH değerleri arasında ise negatif korelasyon bulunmuştur.

Farklı bal çeşitlerinin diyastaz aktivitelerinde önemli farklılıklar olmadığını saptanmıştır (ANOVA % 95). Ancak, aynı bal çeşidinde yüksek farklılıklar bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, diyastaz aktivitesinin farklı bal çeşitlerinin ayırt edilmesinde kullanımı mümkün olmamıştır. Çünkü, diyastaz aktivitesinin bitkisel kaynağı ile ilişkili olmasından çok balın tazeliği, depolama koşulları veya işletme sıcaklığı ile ilişkili bir parametre olduğu belirtilmektedir (Ötleş 1995). Bu çalışmada kullanılan bazı ballar, doğal ballar için sınırın öngörülen altında diyastaz aktivitesi göstermiştir.

Farklı bal çeşitlerinin protein içerikleri arasında yüksek anlamlı farklılıklar tespit edilmiştir (ANOVA %95). En yüksek protein içerik kestane balında saptanmıştır. Bu nedenle, protein içeriği bu bal çeşidinin floral belirleyicisi olabilmektedir. Bazı karışık çiçek ballarının da oldukça yüksek protein içeriğine sahip olduğu gözlenmiştir. Sadece protein içeriklerine dayanarak, pamuk, ayçiçek ve yayla gibi bazı çiçek ballarının çam ballarından ayırt etmek güçtür. Bu ballar orta ile oldukça yüksek düzey arasında protein içermektedir. Meşe balı, protein açısından oldukça fakirdir. Yapay ballarda protein içeriği tespit edilememiştir.

Farklı bal çeşitlerinin früktoz, glukoz, früktoz/glukoz oranı, glukoz/nem oranı, sakaroz ve galaktoz içerikleri önemli derecede farklı bulunmuştur (ANOVA %95). Miktar açısından, bu çalışmanın bütün örneklerinde früktozun üstünlüğü vardır. Genel olarak,

çam ve meşe gibi salgı balları, diğer balları ile kıyaslandığında, düşük konsantrasyonlarda früktoz ve glukozu içermiştir. Miktar olarak sıra ile, 30,61 ve 30,37 g/100g früktoz ve 23,51 ve 19,65 g/100g glukoz düzeyindedir. Diğer taraftan, pamuk, kestane, ayçiçeği, yayla, karışık çiçek ve narenciye balı gibi çiçek ballarının früktoz içerik ortalamaları çok farklı değildir (36,88–40,01 g/100g). Dolayısıyla, yalnız früktoz içeriklerine dayanarak bu balların birbirinden ayırt edilmesi kolay değildir. Yayla, karışık çiçek, ve narenciye balı, yaklaşık 30 g/100g glukoz içermektedir. En fazla kristalleşmiş gösteren pamuk ve ayçiçek ballarında, en yüksek oranda glukoz içermiştir (34,73 ve 33,40). Kestane balı ise, salgı ballarına benzer bir düzeyde glukoz içeriği göstermiştir (21,89 g/100g). Bu sonuçlara göre, früktoz ve glukoz içerikleri, farklı bitkisel orijinli balların nitelendirilmesinde iyi parametrelerdir.

Ortalamalarda, salgı balları ve kestane balı (çiçek), oldukça yüksek früktoz/glukoz oranı (1,31–1,69) ve düşük glukoz/nem oranı (1,32–1,49) değerleri göstermiştir. Bu ballar, kristalleşmemiş veya az kristalleşmiştir. Buna karşın, pamuk, ayçiçeği, yayla, karışık çiçek ve narenciye gibi geri kalan çiçek balları, düşük früktoz/glukoz oranı (1,12- 1,35), ve yüksek glukoz/nem oranı (1,64–2,03) değerleri göstermiştir. Bu gruplardaki balların çoğu kristalleşmiştir. Bu parametreler, bal çeşidinin nitelendirilmesinde ek parametreler olabilmelerinin yanısıra, balın kristalleşmeye eğiliminin öngörülmesinde de iyi birer gösterge olmuştur (Cavia *et al.* 2002, Anonymous 2005).

Diğer ballar ile karşılaştırıldığında, salgı balları ve kestane balları oldukça yüksek konsantrasyonlarda sakaroz ve galaktoz içermektedir. Bu çalışmada elde edilen sakaroz içeriği, Avrupa Birliği Direktifleri ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Anonymous 2002, Anonim 2005) tarafından sınırlandırılan düzeyler arasındadır.

Yapay ballar, çok yüksek früktoz (63,98 g/100g) ve früktoz/glukoz oranı (5,06) değerleri göstermiştir. Bu değerler, doğal ballar için sınırların dışındadır.

Farklı bal çeşitlerinin, Folin-Ciocalteu metodu ile tayin edilen toplam fenolik içeriklerinde önemli düzeyde farklılıklar bulunmuştur. Aynı bal grubunda da önemli düzeyde farklılıklar görülmektedir. Genel olarak, kestane ve meşe gibi en koyu renge

sahip ballar, en yüksek toplam fenolik içeriği göstermiştir (33,37–77,40 gallik asit eşdeğeri/100g). Buna karşın, beyaz renkli pamuk balı, en düşük toplam fenolik içeriği göstermiştir (5,09–17,03 gallik asit eşdeğeri/100g). Ne yazık ki, bu değerler, indirgen şekerler başta olmak üzere, büyük derecede diğer bileşikler ile karışmıştır. Bal gibi yüksek konsantrasyonlarda indirgen şekerler ve organik asitleri içeren örnekler de, Folin-Ciocalteu metodu ile toplam fenolik içeriği tayin etmek uygun görülmemektedir. Bu yöntem ile tayin edilen değerler çok kaba olarak kabul edilmektedir.

Farklı bal çeşitlerinin antioksidan içerikleri önemli derecede farklıdır (ANOVA %95). Aynı bal grubunda da yüksek farklılıklar görülmektedir. Genel olarak, çam, kestane, karışık çiçek ve meşe balları gibi oldukça yüksek konsantrasyonlarda toplam fenolik içeren ballar, oldukça yüksek konsantrasyonlarda antioksidan içeriği göstermiştir. Antioksidan içerikler ve toplam fenolik içerikler arasında iyi pozitif korelasyon bulunmuştur (Pearson korelasyon 0,856). Bu korelasyon, antioksidan gücünün çoğu fenolik bileşiklerden kaynaklandığını göstermektedir. Bununla birlikte, peptitler, organik asitler, enzimler, Maillard reaksiyon ürünleri gibi diğer bileşiklerinin de antioksidan aktivitesi olduğunu bilinmektedir (Gheldof *et al.* 2002). Antioksidan içeriği bal kalitesinin belirlenmesinde iyi bir parametre olmasına rağmen, bu çalışmanın sonuçlarına göre, antioksidan içeriğine dayanarak farklı bal çeşitlerinin ayırt edilmesinin mümkün olmadığını görmüştür.

Farklı bal çeşitlerinin Hunter (L, a, b) değerlerinin ortalamaları önemli derecede farklı bulunmuştur. Pamuk ve yayla balları en açık rengi göstermiştir. Bu ballar en yüksek L değerlerine sahiptir (L = 29,42 ve 29,12). Ayrıca, oldukça düşük sarı rengi göstermiştir (b = 6,96 ve 6,90). Kestane balları, düşük L değerleri (L = 25); koyu, en yüksek kırmızı rengi (a = 3,81) ve oldukça yüksek sarı rengi (b = 9,13) göstermiştir. Ayçiçek balları en yüksek sarı rengine sahiptir (b = 12,01). Ayçiçek ve karışık çiçek balları, açıklıkta orta düzeydeydi (L = 27,45 ve 28,18), fakat kırmızı renkte farklıydı. Karışık çiçek balının kırmızı rengi, ayçiçek balının kırmızı renginden yaklaşık 3 kat daha fazladır. Meşe salgı balı en koyu (L = 23,84) ve kestane balı gibi en yüksek kırmızı rengi göstermiştir. Çam balları, koyulukta kestane ballarından çok farklı değil, fakat, kırmızı renklerde farklıdır. Çam ballarının kırmızı rengi, kestane ballarının kırmızı renginden yaklaşık % 50 daha

düşüktür. L (açıklık) değerler ile toplam fenolik içerikler, antioksidan içerikler ve kırmızı (a) renk değerler arasında negatif korelasyon gözlenmiştir. Diğer taraftan, kırmızı ve sarı renk değerler ile toplam fenolik içerikler ve antioksidan içerikler arasında pozitif korelasyon gözlenmiştir.

Bu çalışmada, Yüksek Performans Likit Kromatografi kullanılarak, protokateşik, kafeik, sirinjik, p-kumarik, ferulik, metil sirinjat ve ellajik asit gibi fenolik asitler, ve mirisetin, kuersetin, luteolin, apigenin, kaempferol pinokembrin, krisin ve akasetin gibi flavonoidler, farklı konsantrasyonlarda ve farklı profillerde saptanmıştır. Genel olarak, fenolik asitler açısından, salgı balları çiçek ballarından oldukça zengindir. Flavonoidler açısından, sayı olarak, çiçek ballarında, salgı ballarından daha fazla flavonoid saptanmıştır. **Kafeik** ve **p-kumarik** gibi fenolik asitler, ve **pinokembrin** ve **krisin** gibi flavonoidler, bu araştırmada kullanılan bütün ballarda saptanmıştır. Bütün salgı balları (çam ve meşe), yüksek konsantrasyonlarda **protokateşik asidi** içermektedir. Buna karşın, hiç bir çiçek balında **protokateşik asit** rastlanılmamış, veya bulunursa da düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur. Bu nedenle, protokateşik asit Türk salgı ballarının bitkisel kaynağının kanıtı olabilmektedir. Meşe balı, çam ballarında hiç saptanmayan, yüksek konsantrasyonlarda **ellajik asidi** içermiştir. Dolayısıyla, meşe salgı balı, çam salgı ballarından **ellajik asit** ile ayırt edilebilmektedir. Diğer taraftan, bu çalışmada kullanılan salgı ballarında hiç saptanmayan flavonoid **kamferol**, pamuk, yayla ve karışık çiçek balları gibi birçok çiçek balında saptanmıştır. Bu nedenle, kamferol bazı çiçek bal çeşitleri için floral belirleyici olabilmektedir. Pamuk bal numunelerinin çoğunda kuersetin bulunmakta, fakat **sirinjik** ve **ferulik** asitten yoksundur. **Metil sirinjik asit**, çok yüksek konsantrasyonlarda birçok karışık çiçek ballarında, ve oldukça yüksek konsantrasyonlarda yayla ballarında bulunmuştur. Bununla birlikte, metil sirinjik asit, bu çalışmada kullanılan birçok ballarda farklı konsantrasyonlarda bulunmuştur. Ayçiçek balları, değişken bir şekilde fenolik profili gösterse de, çoğunda kuersetin bulunmuştur. Ayçiçek balının bir numunesi (AÇB09), önemli düzeyde mirisetini içermiştir (85,23 µg/100g). **Mirisetin**, bu çalışmada kullanılan bal numunelerinin arasında sadece bu numunede saptanmıştır. Flavonoid luteolin, yalnız iki bal numunesinde bulunmuştur. Birisi, ayçiçek balı, diğeri ise narenciye balıdır.

Folin-Ciocalteu metodu ile tayin edilen fenolik bileşik içerikler ile hem antioksidan içeriği hem de Hunter renk değerleri arasında korelasyonların bulunmasına rağmen, HPLC ile tayin edilen fenolik bileşiklerin miktarı ve / veya türü ile bu iki parametre arasında korelasyon bulunmamıştır. HPLC kromatogramlarında çok sayıda belirlenmeyen pikler kalmıştır. Dolayısıyla, miktarları hesaplanmamıştır. Bunun anlamı, HPLC ile, fenolik bileşiklerin sadece bir kısmı saptanabilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, fiziksel ve kimyasal parametreler ve fenolik bileşiklerin profili ve / veya miktarı kullanılarak, farklı bal çeşitlerinin ayırt edilmesi mümkündür. Fakat, aynı değerlere dayanarak balları üretim yöresine göre ayırt edebilmek mümkün olmadığını görülmüştür. Ancak, fenolik bileşikler balların doğallığını tanımlayan önemli parametredir.

Özet olarak, bazı bal çeşitlerinin belirleyici veya hakim fenolik bileşikler Çizelge 5.1’de ve balların orijinalliğinin kanıt bulguları ise Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Bazı bal çeşitlerinin tanımlayıcı veya hakim fenolik bileşikleri

Bal çeşidi	Hakim veya belirleyici fenolik bileşik
Çam balı	Protokateşik asit, metil sirinjik asit
Meşe balı	Ellajik asit, protokateşik asit, kafeik asit
Yayla balı	Metil sirinjik asit, kamferol
Pamuk balı	Metil sirinjik asit, kuersetin
Karışık çiçek balı	Sirinjik asit, metil sirinjik asit
Ayçiçek balı	Kuersetin

Çizelge 5.2 Balların orijinalliğinin kanıtı bulguları

Bal	Kanıt
Çam	Yüksek pH değeri (4,36), düşük früktoz (30,61 g/100g), düşük glukoz (23,51 g/100g), düşük glukoz/ nem (1,49), protokateşik asit
Pamuk	Oldukça yüksek pH değeri (3,92), yüksek früktoz (38,77 g/100g), yüksek glukoz (34,85 g/100g), düşük früktoz/glukoz (1,12), çok yüksek glukoz/nem (2,03), yüksek Hunter L değeri (29,42, açık), kuersetin ve kamferol
Kestane	Çok yüksek pH değeri (4,81), yüksek protein (1292,75 µg/g) , düşük glukoz (21,89 g/100g), yüksek früktoz/glukoz (1,69), düşük glukoz/nem (1,32), oldukça düşük L değeri (25,09, koyu) ve çok yüksek Hunter a değeri (3,81, kırmızı)
Ayçiçek	Düşük pH değeri (3,38), yüksek früktoz (40,01 g/100g), çok yüksek glukoz 33,40 g/100g), düşük früktoz/glukoz(1,20), yüksek glukoz/nem (1,92) ve yüksek Hunter b değeri (12,01, sarı)
Yayla	Oldukça düşük pH değeri (3,40), yüksek früktoz (37,81 g/100g), oldukça yüksek glukoz (30,11), düşük früktoz/glukoz (1,26), yüksek glukoz/nem (1,94) kamferol, metil sirinjik asit
Karışık çiçek	Oldukça düşük pH değeri (3,49) , oldukça yüksek protein (966,75 µg/g), yüksek früktoz (39,19 g/100g) ve glukoz (29,11 g/100g), oldukça yüksek früktoz/glukoz (1,35), oldukça düşük glukoz/nem (1,64), sirinjik asit, metil sirinjik asit ve kamferol
Meşe	Yüksek pH değeri (5,05), düşük früktoz (30,37 g/100g), çok düşük glukoz (19,65 g/100g), yüksek früktoz/glukoz (1,54), düşük glukoz/nem (1,43), düşük Hunter L değeri (23,84, koyu), yüksek Hunter a değeri (3,77), protokateşik asit ve ellajik asit

KAYNAKLAR

- Al Mamary, M., Al Meeri, A. and Al habori, M. 2002. Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutrition Research*, 22, 1041-1047.
- Aljadi, A.M. and Kamaruddin, M.V. 2004. Evaluation of the phenolic contents and antioxidant capacities of two Malaysian floral honeys. *Food Chemistry*, 85, 513-518.
- Amiot, M. J., Aubert, S., Gonnet, M. and Tacchini, M. 1989. The phenolic compounds in honey: preliminary study upon identification and family quantification. *Apidologie*, 20(2), 115-125.
- Amor, D.M. 1978. Composition, properties and uses of honey- a literature survey. The British Food Manufacturing Industries Research Association, Leatherhead, UK., Scientific and Technical surveys No. 108, 84 pp.
- Andrade, P., Ferreres, F. and Amaral, M.T. 1997a. Analysis of honey phenolic acids by HPLC, its application to honey botanical characterisation. *J. Liq. Chrom. Related Technol.*, 20(14), 2281-2288.
- Andrade, P., Ferreres, F., Gil, M.I. and Tomas-Barberan, F.A. 1997b. Determination of phenolic compounds in honeys with different floral origin by capillary zone electrophoresis. *Food Chemistry*, 60(1), 79-84.
- Anklam, E. 1998. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 63(4), 549-562.
- Anonim. 2005. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. Bal Tebliği. Tebliği No 2005/49. Resmi Gazete 17.12.2005/26026
- Anonymous. 1990. Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Official Methods of Analysis (15th edition). Arlington: Association of Official Analytical Chemists, Inc.
- Anonymous. 2002. The Council of European Union, Council directive 2001/110/ec of 20 December 2001 relating to honey. Official Journal of the European Communities, L10, 47 – 52.
- Anonymous. 2005a. National Honey Board (NHB 2005). Carbohydrates and the Sweetness of Honey. www.nhb.org, pp.4
- Anonymous. 2005b. Great Vista Chemicals 2005. http://www.great_vista_chemicals.com/herb_extracts/chlorogenic_acid/2005.
- Anupama, D., Bhat, K.K. and Sapna, V.K. 2003. Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Research International*, 36, 183 -191.
- Aruoma, O.I. 1994. Nutrition and health aspects of free radicals and antioxidants. *Food Chemistry and Toxicology*, 32, 671-683.
- Azeredo, L. da C., Azeredo, M. A. A., de Souza, S. R. and Durta, V. M. L. 2003. Protein contents and physicochemical properties in honey samples of *Apis mellifera* of different floral origins. *Food Chemistry*, 80, 249 – 254.
- Berahia, T., Cerrati, C., Sabatier, S. and Amiot, M.J. 1993. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of flavonoids in honey. *Scs. Des. Aliment*, 13, 15-24.
- Beretta, G., Granata, P., Ferrero, M., Orioli, M. and Facino, R.M. 2005. Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric / fluorimetric assays and chemometric. *Analytica Chimica Acta*, 185-191.

- Blasa, M., Candiracci, M., Accorisi, A., Piacentini, M.P., Albertini, M.C. and Piatti, E. 2005. Raw Millefiori honey is packed full of antioxidants. Food Chemistry, paper in press.
- Bogdanov, S. 1984. Characterization of antibacterial substances in honey. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 17(2): 74–76.
- Bogdanov, S. 1989. Determination of pinocembrin in honey using HPLC. *Journal of Apicultural Research*, 28(1), 55–57.
- Bogdanov, S. 2002. Harmonized methods of the international honey commission. Swiss Bee Research Center, FAM, Liebefeld, CH–3003 Beren, Switzerland.
- Bradford, M.M. 1976. Rapid and sensitive method for quantification of micrograms quantities of protein utilizing the principle of dye binding. *Analytical biochemistry*, 72, 248 – 254.
- Brovo, L. 1998. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance. *Nutrition Review*, 56(11), 317–333.
- Campus, R., Madau, G. and Solinas, B. 1983. La composizione dei mieli: nota sul contenuto in sostanze azoate e olifenoliche. *Technologie Alimentari* 6(10): 10.
- Cavia, M. M., Fernandez-Muino, M.A., Gómez-Alonso, E., Montes-Perez, M.J., Huidobro, J.F. and Sancho, M.T. 2002. Evolution of fructose and glucose in honey over one year: influence of induced granulation. *Food Chemistry*, 78, 157–161.
- Chen, L., Mehta, A., Berenbaum, M., Zangerl, A.R. and Engeseth, N.J. 2000. Honeys from different floral sources as inhibitors of enzymatic browning in fruit and vegetable homogenates. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 4997–5000.
- Cherchi, A. Spanedda, L., Tuberso, C. and Cabros, P. 1994. Solid phase extraction and high performance liquid chromatographic determination of organic acids in honey. *Journal of Chromatography A*, 669, 59–64.
- Conti, M.E. 2000. Lazio region (central Italy) honeys: a survey of mineral content and typical quality parameters. *Food Control*, 11, 459–463.
- Cook, N.C. and Samman, S. 1996. Flavonoids: chemistry, metabolism, cardioprotective effects and dietary sources. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 7(21), 66–76.
- Croft, L.R. 1987. Stable isotope mass spectrometry in honey analysis. *Trends in Antibacterial Chemistry*, 6, 206–209.
- D'Arcy, B. R. 2005. Antioxidants in Australian floral honeys-identification of health-enhancing nutrient component. Australian Government, Rural Industries Research and Development corporation (RIRDC), RIRDC publication No. 05 / 040, RIRDC project No. UQ-102A, Australia, pp. 94.
- Devillers, J., Morlot, M., Pham-Delégue, M.H. and Doré, J.C. 2004. Classification of monofloral honeys based on their quality control data. *Food Chemistry*, 86, 305–312.
- Esterbauer, G.H., Schaur, R.J. and Zollner, H. 1991. Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes. *Free Radical Biology and Medicine*, 11, 81–128.
- Esti, M., Panfili, G., Marconi, E. and Trivisno, M.C. 1997. Valorization of the honeys from the Molise region through physico-chemical, organoleptic and nutritional assessment. *Food Chemistry*, 58(1-2), 125–128.
- Ferreres, F., Tomas-Barberan, F.A., Gil, M.I. and Tomas-Lorente, F. 1991. An HPLC analysis in honey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 56, 49–56.

- Ferreres, F. Ortiz, A., Silva, A. Garcia-Viguera, C., Tomas-Barberan, F.A. and Tomas-Lorente, F. 1992. Flavonoids of La Alcarria honey. A study of their botanical origin. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 194, 139–143.
- Ferreres, F., Garcia-Viguera, C., Tomas-Lorente, F., and Tomas-Barberan, F.A. 1993. Hesperetin, a marker of the floral origin of citrus honey. *Journal of the science and Food Agriculture*, 61, 121–123.
- Ferreres, F., Andrade, P. and Tomas-Barberan, F.A. 1994a. Flavonoids from Portuguese heather honey. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 199, 32–37.
- Ferreres, F., Tomas-Barberan, F.A., Solar, C., Garcia-Viguera, C., Ortiz, A. and Tomas-Lorente, F. 1994c. A simple extractive technique for honey flavonoid HPLC analysis. *Apidologie*, 25(1), 21–30.
- Ferreres, F., Andrade, P., Gil, M.I. and Tomas-Barberan, F.A. 1996a. Floral nectar phenolics as botanical markers for the botanical origin of heather honey. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 201(1), 40–44.
- Ferreres, F., Andrade, P. and Tomas-Barberan, F.A. 1996b. Natural occurrence of abscisic acid in heather honey and floral nectar. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 44(8), 2053–2056.
- Frankel, S., Robinson, G.E. and Berenbaum, M.R. 1998. Antioxidant capacity and correlated characteristics of 14 unifloral honeys. *Journal of Apiculture Research*, 37(1) 27–31.
- Gheldof, N., Wang, X-H., and Engeseth, N.J. 2002. Identification and quantification of an antioxidant components of honeys from various floral sources. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 5870–5877.
- Glavind, J., Hartmann, S., Clemmesen, J., Jesen, K.E and Dam, H. 1952. Studies on the role of lipo-peroxides in human pathology. II. The presence of peroxidized lipids in the atherosclerosis aorta. *Acta Pathology and Microbiology Scand*, 30: 1–6.
- Guyot, C., Bouseta, A., Scheirman, V. and Collin, S. 1998. Floral origin markers of chestnut and lime tree honeys. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(2), 625–633.
- Guyot, C., Scheirman, V. and Collin, S. 1999. Floral origin markers of heather honeys: *Calluna vulgaris* and *Erica arborea*. *Food Chemistry*, 64, 3–11.
- Halliwall, B. 1990. How to characterize a biological antioxidant. *Free Radical Research, Community*. 9: 1–32.
- Halliwell, B and Gutteridge, J.M.C. 1989. *Free radicals in biology and medicine*. Oxford, UK: Calendon Press, 51–57.
- Heur, Y.H., Zeng, W., Stoner, G.D., Nemeth, G.A. and H'lton, B. 1992. Synthesis of ellagic acid o-alkyl derivatives and isolation of ellagic acid as a tetrahexanoyl derivative from *Fragaria ananassa*. *Journal of Natural Products*, 55(10): 1402–1407.
- Howells, V.W. 1969. Some reflections on the pollen analysis of honey. *Journal of Association of Public Analysts*, 7, 88–93.
- Joreg, E. and Sontag, G. 1992. Determination of phenolic acids in honey by HPLC using coulometric dual electrode detection. *Deut. Lebensm. Runds.*, 80(6), 179–183.

- Joreg, E. and Sontag, G. 1993. Multichannel coulometric detection coupled with liquid chromatography for determination of phenolic esters. *Journal of Chromatographia*, 635, 137–142.
- Junzheng, P. and Changying, J. 1998. General rheological model for natural honeys in china. *Journal of Food Engineering*, 36, 165–168.
- Karkacier, M., Gürel, F. ve Özdemir, F. 2000. Farklı balların HPLC yöntemi ile belirlenen şeker içerikleri kullanılarak tanımlaması. *Gıda*, 25(1), 69–73.
- Komanine, A. 1960. Amino acids in honey. *Acta Chemica Fennicea*, B33, 185-187.
- La Grange, V. and Sanders, S.W. 1988. Honey in cereal-based new food products. *Cereal Foods World*, 33, 833–838.
- Lawless, H.T., Horne, J. and Giasi, P. 1996. Astringency of organic acids in related pH. *Chemical senses*, 21, 397–403.
- Lazaridou, A., Biliaderis, C.G., Bacandritsos, N. And Sabatini, A.G. 2004. Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *Journal of Food Engineering*, 64, 9–21.
- Martin, P.G.1979. *Manuals of Food Quality Control: 3- Commodities*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
- Martos, I., Cossentini, M., Ferreres, F. and Tomas-Barberan, F.A. 1997. Flavonoids composition of Tunisian honeys and propolis. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45(8), 2824–2829.
- Martos, I., Ferreres, F. and Tomas-Barberan, F.A. 2000a. Identification of flavonoids markers for the botanical origin of *Eucalyptus* honeys. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 1498–1502.
- Martos, I. Ferreres, F., Yao, L., D'Arcy, B.R., Caffin, N. and Tomas-Barberan, F.A. 2000b. Flavonids in monospecific *Eucalyptus* honeys from Australia. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 4744–4748.
- Meda, A., Lamien, C.E., Romito, M., Millogo, J. and Nacoulma, O.G. 2005. Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Fasan honeys, as well as their radical scavenging activity. *Food Chemistry*, 91, 571–577.
- Molan, P.C. 1992b. The antibacterial activity of honey 2. Variation in the potency of the antibacterial activity. *Bee World*, 59–76.
- Molan, P.C., Krishnamorthy, L. and Harding, K.G. 2001. Manuka honey used to heal a recalcitrant surgical wound. *Eru. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis.* 32, 758-759.
- Ötleş, S.1995. *Bal ve Bal Teknolojisi (Kimyası ve Analizleri)*. Alaşehir Meslek Yüksekokulu Yayınları, yayın No: 2.
- Percival, M. 1998. Antioxidants. *Clinical Nutrition Insight*. 31, 1–4.
- Peterson, J and Dwyer, J. 1998. Flavonoids: dietary occurrence and biochemical activity. *Nutrition Research*, 18(12), 1995–2018.
- Robbins, R.J. 2003. Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(10), 2866–2887.
- Russel, K.M.1983. The antibacterial properties of honey. M.Sc. Thesis, University of Waikato, New Zealand.
- Sabatier, S., Amiot, M.J. Tacchini, M. and Auberts, S. 1992. Identification of flavonoids in sunflower honey. *Journal of Food Science*, 57(3), 773–775.
- Singh, N. and Bath, P.K. 1997. Quality evaluation of different types of Indian honey. *Food Chemistry*, 58, (1–2), 129–133.

- Singleton, V.L., Orthofer, R and Lamuela-Raventos, R.M. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152–178.
- Sivam, G. 2002. Analysis of flavonoids, in *methods of analysis for functional foods and nutraceuticals* (W.J. Hurst editor), CRC Press, Boca Raton.
- Soler, C., Gil, M.I., Garcia-Viguera, C. and Tomas-Barberan, F.A. 1995. Flavonoids patterns of French honeys with different floral origin. *Apidologie*, 26, 53–60.
- Sorkun, K., Doğan, N., Gümüş, Y., Ergün, K., Bulakeri, N. ve Işık, N. 2002. Türkiye’de üretilen doğal ve yapay balların ayırt edilmesinde fiziksel, kimyasal ve mikroskobik analizleri. *Mellifera*, 2–4: 13–21.
- Steeg, E. and Montag, A. 1987. Aromatic carboxylic acids of honey. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 184, 17–19.
- Steeg, E. and Montag, A. 1988c. Quantitative determination of aromatic carboxylic acids of honey. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 187, 115–120.
- Swallow, K.W. and Low, N.H. 1990. Detection of adulteration of honey with high fructose syrup and beet invert sugar using HPLC. Paper presented at 33rd Annual Conference, Canadian Institute of Food Science and Technology. 3–6 June 1990. Saskatoon, Saskatchewan, Canada.
- Tan, S.T., Wilkins, A.L., Molan, P.T., Holland, P.T. and Reid, M.A. 1989. A chemical approach to the determination of floral sources of New Zealand honeys. *Journal of Apiculture Research*, 28, 212–222.
- Terrab, A., Diez, M.J. and Heredia, F. J. 2002. Characterization of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. *Food Chemistry*, 79, 373 – 379.
- Terrab, A., Recamales, A.F., Hernanz, D. and Heredia, F.G. 2004. Characterization of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents. *Food Chemistry*, 88, 537–542.
- Tomas-Barberan, F.A., Ferreres, F., Garcia-Viguera, C. and Tomas-Lorente, F. 1993a. Flavonoids in honey of different geographical origin. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 196, 38–44.
- Tomas-Barberan, F.A., Ferreres, F., Ortiz-Valbuena, A. and Fernandez-Maesó, M.C. 1994. Estudio Sobre el contenido en flavonoids de las mieles de la alcarria-CSIC. Madrid.
- Tomas-Barberan, F.A., Martos, I. Ferreres, F. Rodovic, B.S. and Anklam, E. 2001. HPLC flavonoid profiles as markers for the botanical origin of European unifloral honeys. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(5), 485–496.
- Velioğlu, S. ve Köse, G. 1983. Ülkemizde üretilen ayçiçeği ballarının standarda (TS 3036) uygunluğu üzerinde bir araştırma. *Beslenme ve Diyet Dergisi / J. Nutr. and Diet.*, 17: 285–293.
- Weston, R.J., Brocklebank, L.K. and Lu, Y. 2000. Identification and quantitative levels of antibacterial components of some New Zealand honeys. *Food Chemistry*, 70, 427–435.
- Weston, R.J., Mitchell, K.R. and Allen, K.L. 1999b. Antibacterial phenolic components of New Zealand manuka honey. *Food Chemistry*, 64(3), 295–301.
- White, J. 1975. Composition of honey. In Crane, E (ed) *honey: a comprehensive survey*. Heinemann, London, UK. pp.157–206.
- White, J.W. 1978. Honey. *Advances in Food Research*, 24, 287–371.

- Wootton, M., Edwards, R.A. and Faraji-Haremi, R. 1976a. Effect of accelerated storage conditions on the chemical composition and properties of Australian honeys. 2. Changes in sugar and free amino acids contents. *Journal of Apicultural Research*, 15, 29–34.
- Wootton, M., Edwards, R.A., Faraji-Haremi, R. and Johnson, A.T. 1976b. Effect of accelerated storage conditions on the chemical composition and properties of Australian honeys. 1. Color, acidity and total nitrogen content. *Journal of Apicultural Research*, 15, 23–28.
- Yao, L., Datta, N., Tomas-Barberan, F.A. Ferreres, F., Martos, I. and Singanusong, R. 2003. Flavonoids and phenolic acids and abscisic acid in Australian and New Zealand *Leptospermum* honeys. *Food Chemistry*, 81, 159–168.
- Yao, L., Jiang, Y., Singanusong, R., Datta, N. and Raymont, K. 2004a. Phenolic acids and abscisic acid in Australian *Eucalyptus* honey and their potential for floral authentication. *Food Chemistry*, 86, 169–177.
- Yao, L., Jiang, Y., Singanusong, R., D'Arcy, B. R., Datta, N., Caffin, N. and Raymont, K. 2004b. Flavonoids in Australian *Melaleuca*, *Guioa*, *Lophostemon*, *Banksia*, and *Helianthus* honeys and their potential for floral authentication. *Food Research International*, 37, 166–174.
- Young, I.S. and Woodside, J.V. 2001. Antioxidants in health and disease. *Journal of Clinical Pathology*, 54, 176–186.

EKLER

Ek 1 Standart şekerlerin kromatogramları

Ek 2 Standart fenolik bileşiklerin kromatogramları

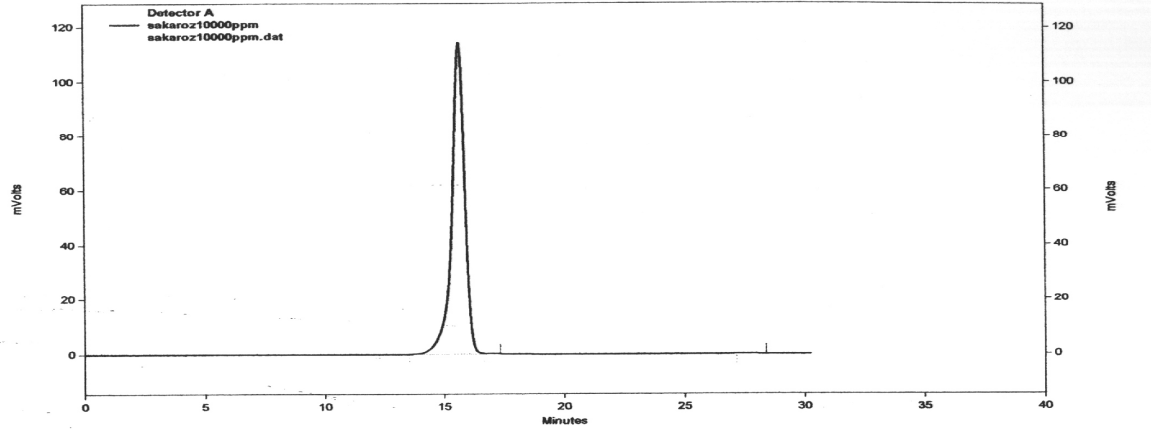
Ek 3 İncelenen parametrelerin ANOVA analizinin sonuçları

Ek 4 İncelenen parametrelerin tanımlayıcı istatistik analizinin sonuçları

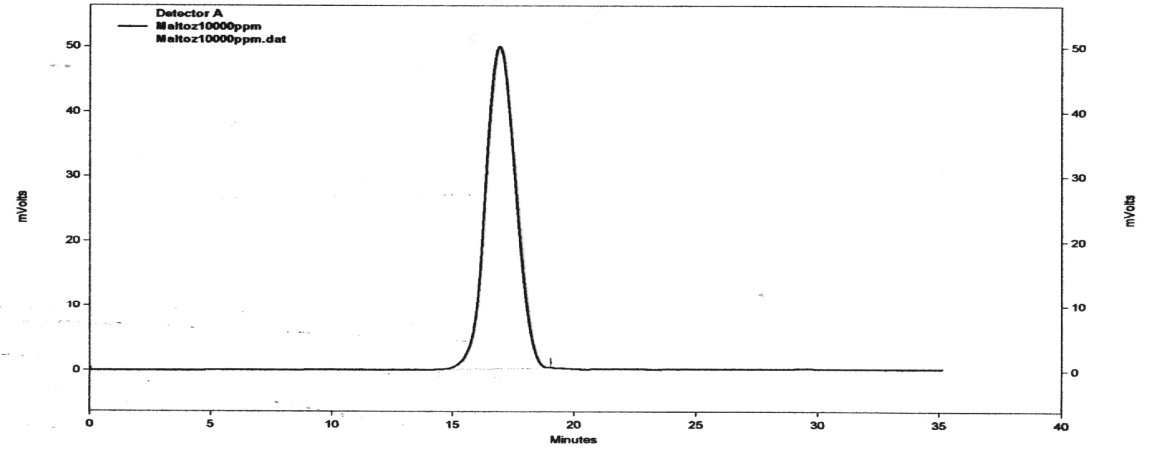
Ek 1 Standart şekerlerin kromatogramlar

Çizelge Ek 1 Standart şekerlerin çıkış zamanı

Şeker	Çıkış zamanı (dakika)
Sakaro	15,5
Malto	17,0
Gluko	18,8
Galakto	22,8
Arabino	25,6
Frükto	29,5

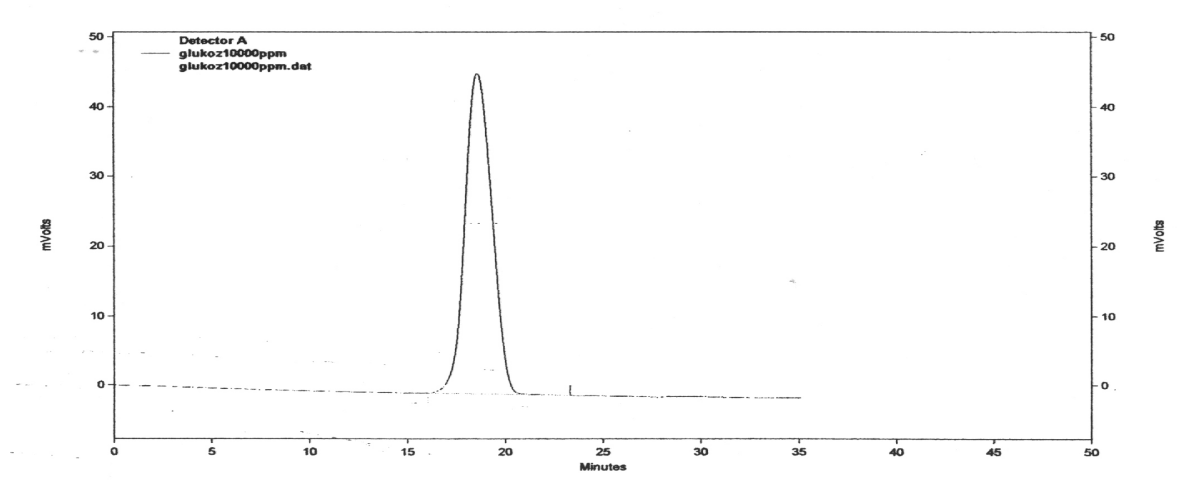


Şekil Ek 1.1 Sakarozun HPLC kromatogramı (Çıkış zamanı Çizelge Ek 1’de verilmiştir)

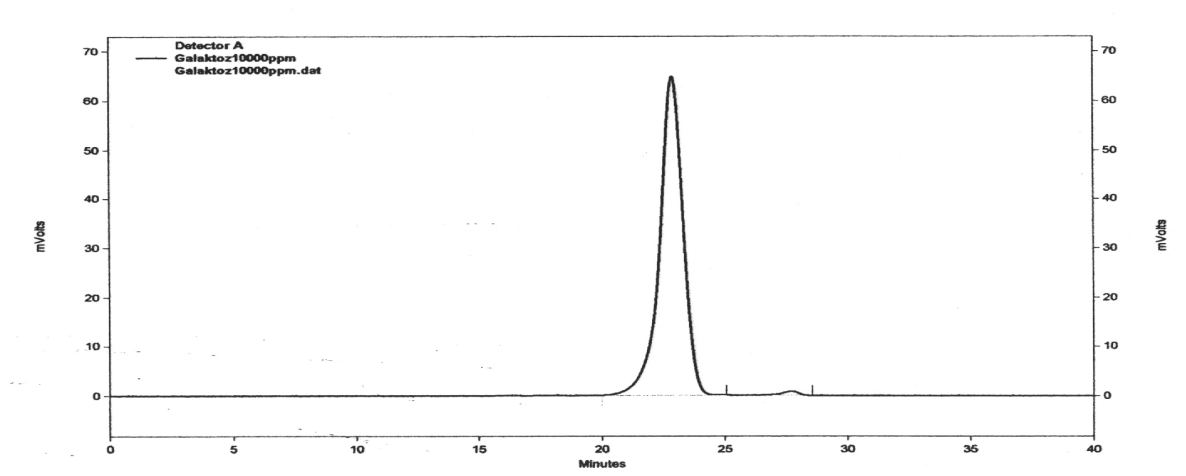


Şekil Ek 1.2 Maltozun HPLC kromatogramı (Çıkış zamanı Çizelge Ek 1’de verilmiştir)

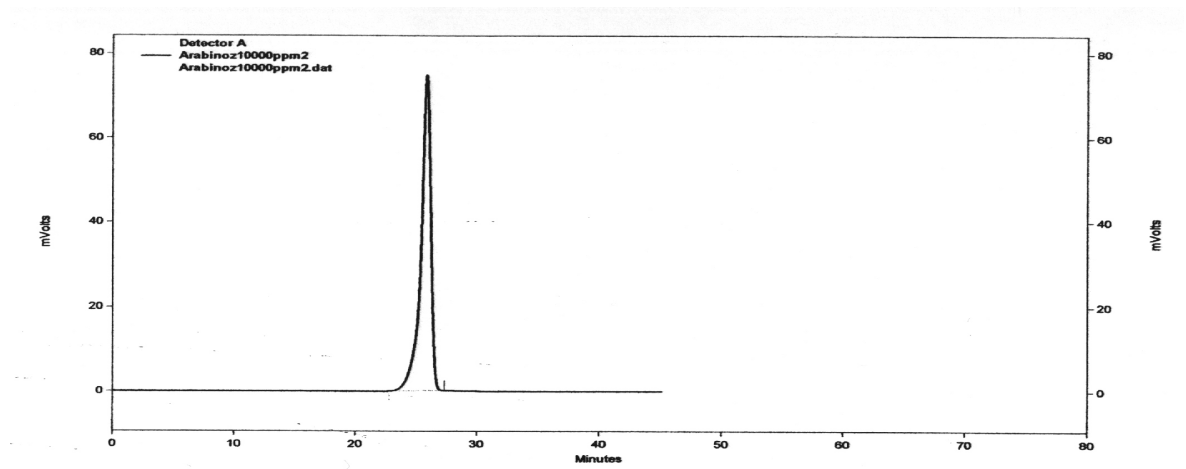
Ek 1 Standart şekerlerin kromatogramlar (devam)



Şekil Ek 1.3 Glukozun HPLC kromatogramı (Çıkış zamanı Çizelge Ek 1’de verilmiştir)

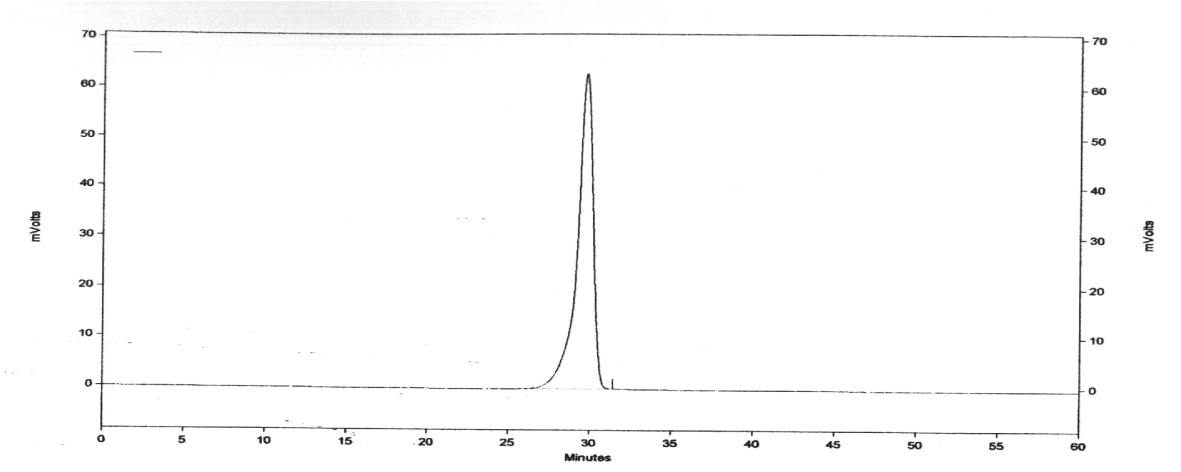


Şekil Ek 1.4 Galaktozun HPLC kromatogramı(Çıkış zamanı Çizelge Ek 1’de verilmiştir)



Şekil Ek 1.5 Arabinozun HPLC kromatogramı(Çıkış zamanı Çizelge Ek 1’de verilmiştir)

Ek 1 Standart şekerlerin kromatogramlar (devam)

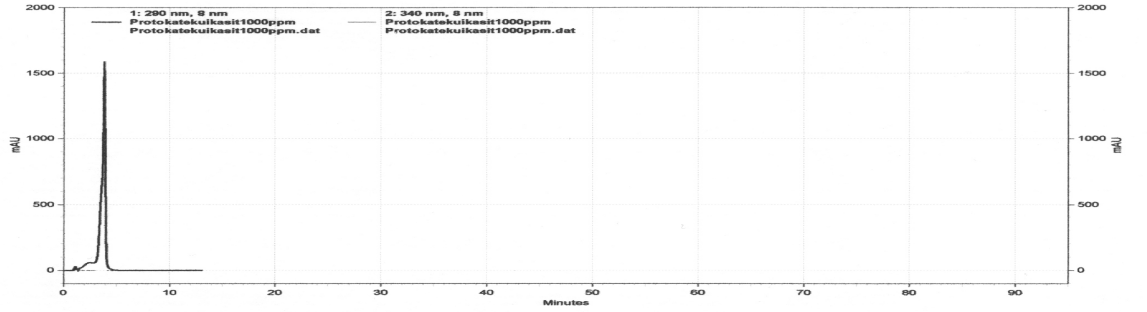


Şekil Ek 1.6 Früktozun HPLC kromatogramı (Çıkış zamanı Çizelge Ek 1’de verilmiştir)

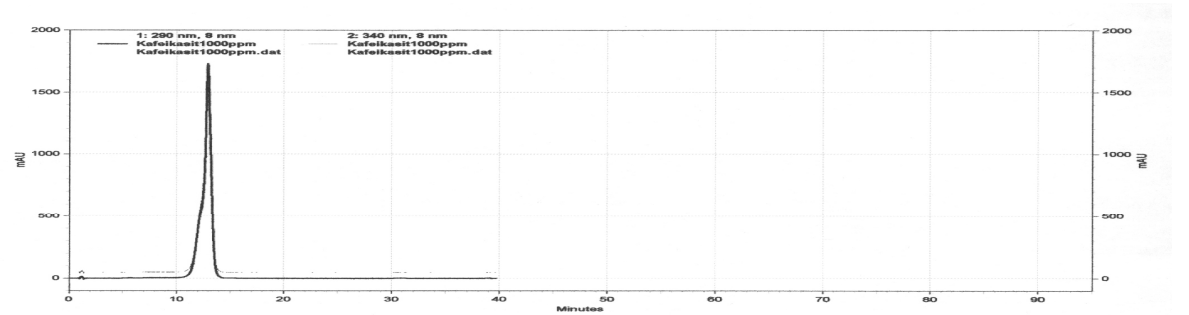
Ek 2 Standart fenolik bileşiklerin kromatogramları

Çizelge Ek 2 Standart fenolik bileşiklerin çıkış zamanı

Fenolik bileşik	Çıkış zamanı
Protokateşik asit	3,8
Kafeik asit	12,9
Sirinjik asit	14,5
p-Kumarik asit	22,9
Ferulik asit	31,2
Ellajik asit	45,0
Mirisetin	51,2
Kuersetin	57,2
Luteolin	59,5
Apigenin	65,3
Kamferol	65,5
Pinokembrin	75,1
Krisin	76,7
Akasetin	81,0

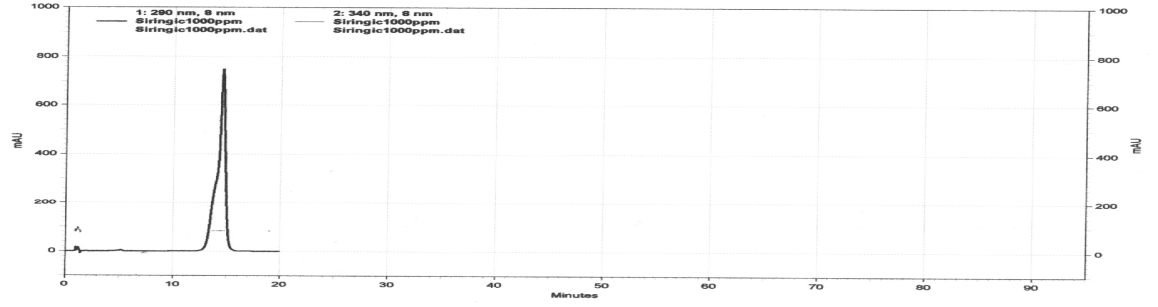


Şekil Ek 2.1 Protokateşik asidin HPLC kromatogramı(çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)

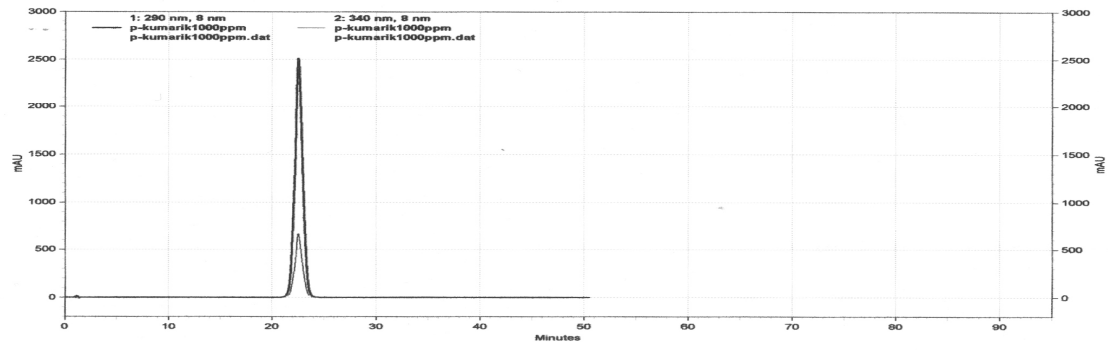


Şekil Ek 2.2 Kafeik asidin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)

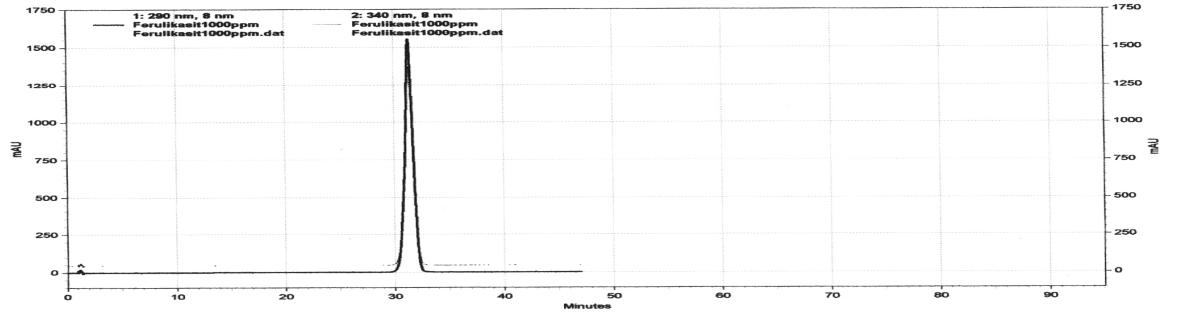
Ek 2 Standart fenolik bileşiklerin kromatogramları (devam)



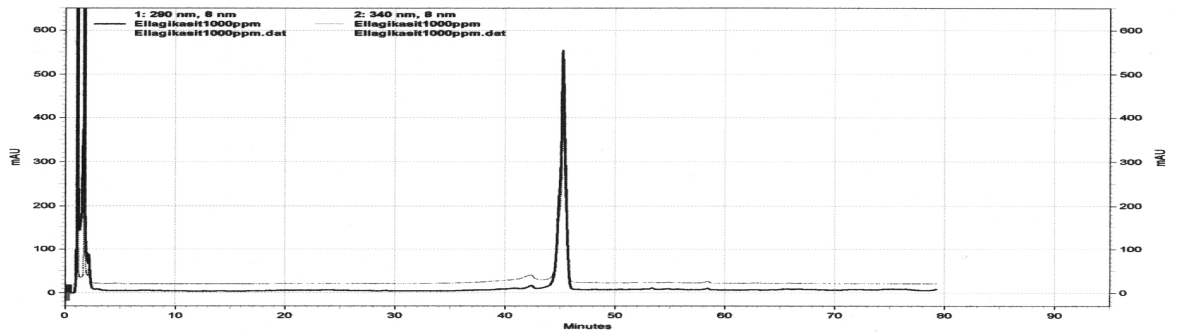
Şekil Ek 2.3 Siringik asidin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)



Şekil Ek 2.4 p-Kumarik asidin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)

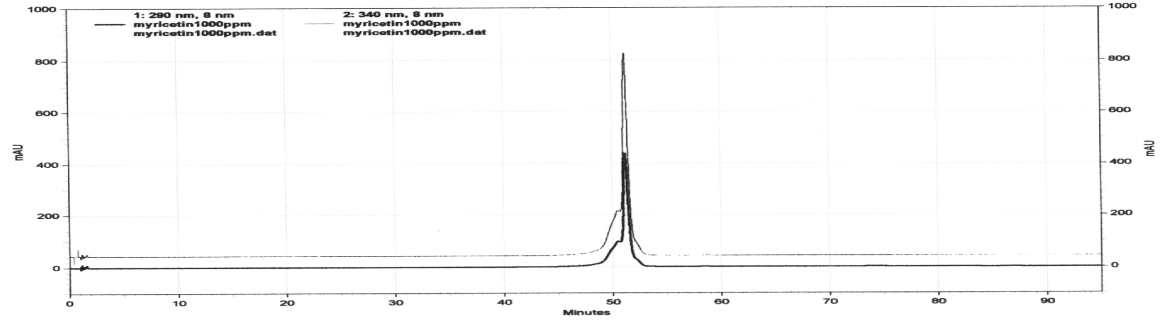


Şekil Ek2.5 Ferulik asidin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)

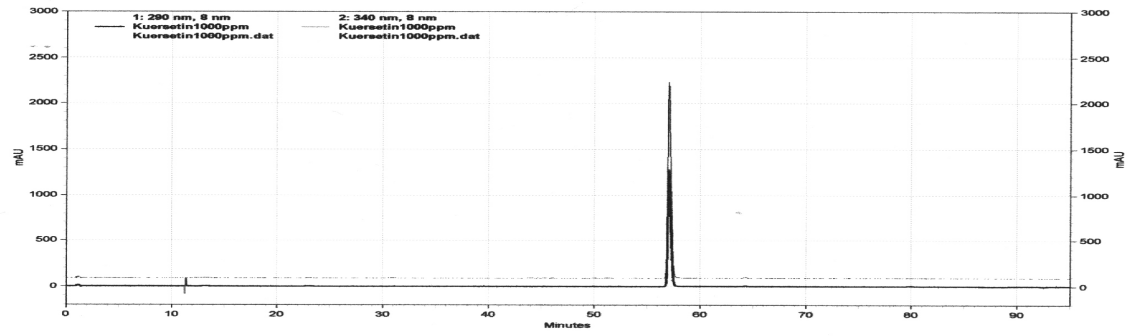


Şekil Ek 2.6 Ellajik asidin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)

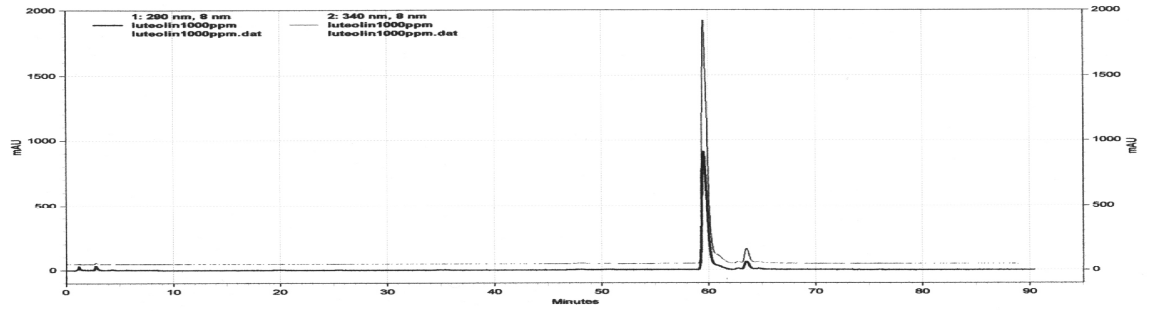
Ek 2 Standart fenolik bileşiklerin kromatogramları (devam)



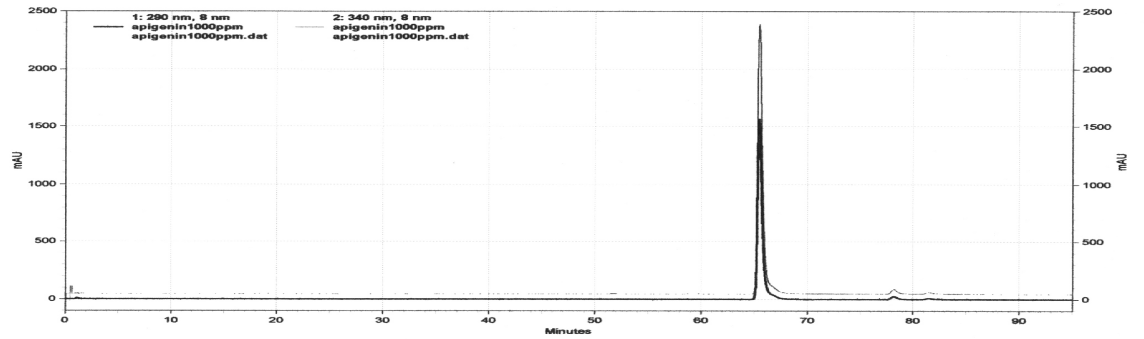
Şekil Ek 2.7 Mirisetinin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)



Şekil Ek 2.8 Kuersetinin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)

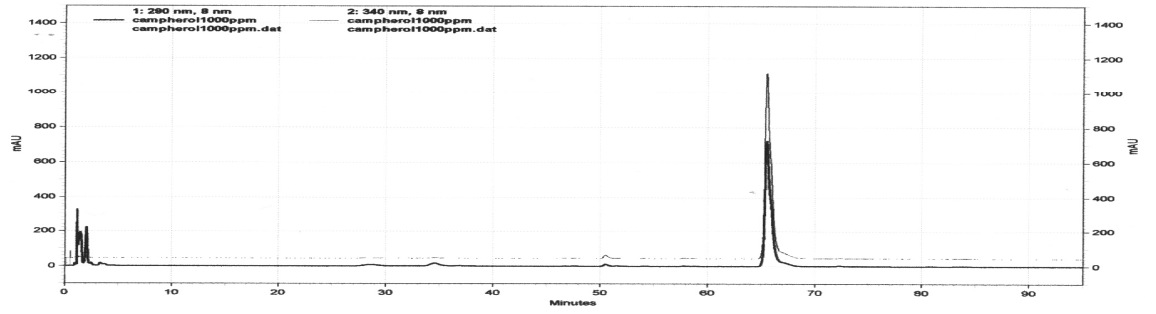


Şekil Ek 2.9 Luteolinin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)

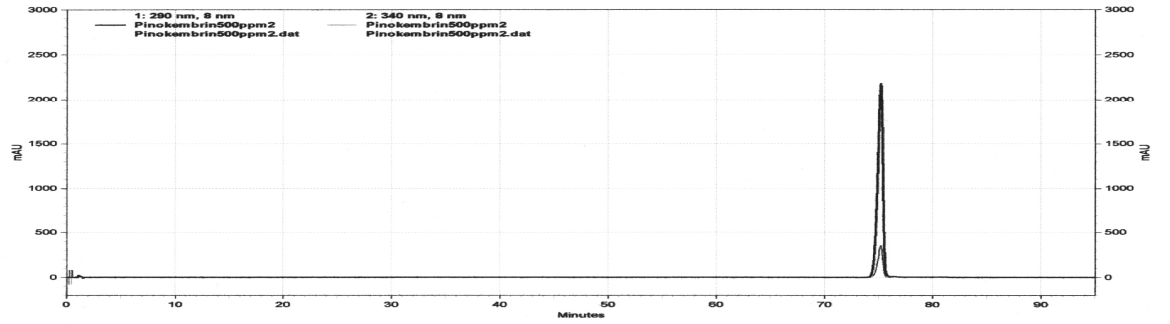


Şekil Ek 2.10 Apigeninin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)

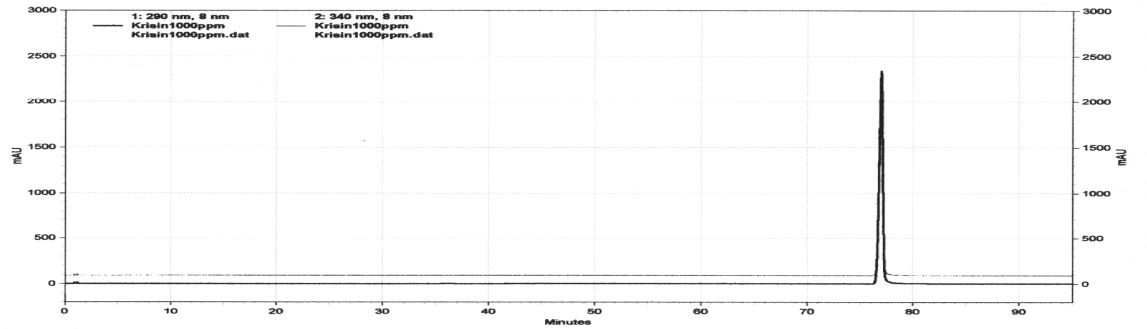
Ek 2 Standart fenolik bileşiklerin kromatogramları (devam)



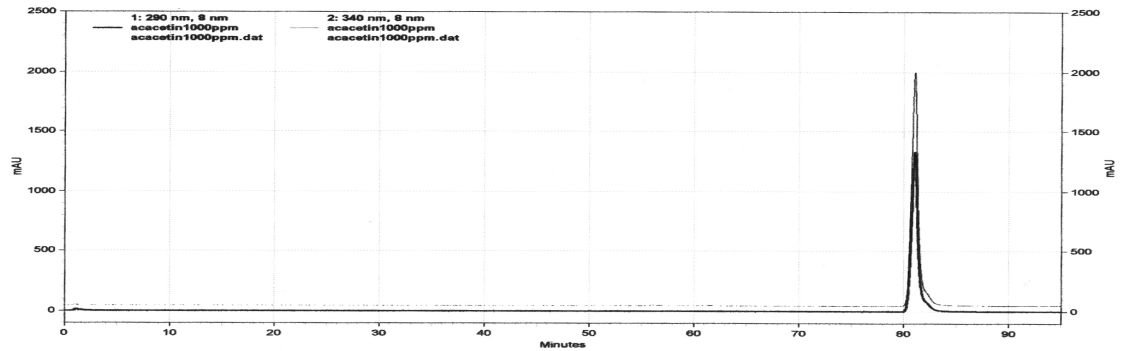
Şekil Ek 2.11 Kamferolun HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)



Şekil Ek 2.12 Pinokembrinin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)



Şekil Ek 2.13 Krisinin HPLC kromatogramı (çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir)



Şekil Ek 2.14 Akasetinin HPLC kromatogramı çıkış zamanı Çizelge Ek 2’de verilmiştir

Ek 3 İncelenen parametrelerin ANOVA analizinin sonuçları

Çizelge Ek 3.1 Briks, nem, pH, asitlik, diyastaz, aktivitesi ve protein içeriği değerlerinin ANOVA analizi

ANOVA						
Bileşim ögesi	İstatistikler	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F	Anlamlılık
Briks	Gruplar arası	26,474	9	2,942	1,569	0,164
	Grup içi	63,724	34	1,874		
	Toplam	90,198	43			
Nem	Gruplar arası	27,876	9	3,097	1,545	0,172
	Grup içi	68,180	34	2,005		
	Toplam	96,056	43			
pH değeri	Gruplar arası	9,965	9	1,107	9,240	0,000
	Grup içi	4,074	34	0,120		
	Toplam	14,039	43			
Serbest asitlik	Gruplar arası	1468,170	9	163,130	5,228	0,000
	Grup içi	1060,837	34	31,201		
	Toplam	2529,008	43			
Laktonik asitlik	Gruplar arası	112,090	9	12,454	2,276	0,040
	Grup içi	186,082	34	5,473		
	Toplam	298,172	43			
Toplam asitlik	Gruplar arası	1998,901	9	222,100	4,143	0,001
	Grup içi	1822,851	34	53,613		
	Toplam	3821,752	43			
Diyastaz sayısı	Gruplar arası	243,659	9	27,073	1,026	0,440
	Grup içi	897,383	34	26,394		
	Toplam	1141,043	43			
Protein içeriği	Gruplar arası	2785016,432	9	309446,270	6,150	0,000
	Grup içi	1710760,205	34	50316,477		
	Toplam	4495776,636	43			

Çizelge Ek 3.2 Bal şeker içeriğinin ANOVA analizi

ANOVA						
Bileşim ögesi	İstatistikler	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F	Anlamlılık
Früktöz	Gruplar arası	1816.716	9	201.857	66.483	.000
	Grup içi	103.232	34	3.036		
	Toplam	1919.948	43			
Glukoz	Gruplar arası	1262.402	9	140.267	35.346	.000
	Grup içi	134.924	34	3.968		
	Toplam	1397.327	43			
Sakaroz	Gruplar arası	39.423	9	4.380	10.768	.000
	Grup içi	13.424	33	.407		
	Toplam	52.847	42			
Maltoz	Gruplar arası	2.089	9	.232	1.270	.356
	Grup içi	1.828	10	.183		
	Toplam	3.917	19			
Galaktoz	Gruplar arası	12.565	9	1.396	6.763	.000
	Grup içi	7.019	34	.206		
	Toplam	19.584	43			
Früktöz / glukoz	Gruplar arası	27.976	9	3.108	207.45	.000
	Grup içi	.509	34	1.498E-02		
	Toplam	28.485	43			
Glukoz / nem	Gruplar arası	3.882	9	.431	13.273	.000
	Grup içi	1.105	34	3.250E-02		
	Toplam	4.987	43			

Ek 3 İncelenen parametrelerin ANOVA analizinin sonuçları (devam)

Çizelge Ek 3.3 Toplam fenolik, antioksidan içeriği ve Hunter renk (L, a ve b) değerlerinin ANOVA analizi

ANOVA						
Bileşim ögesi		Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F	Anlamlılık
Toplam fenolik	Gruplar arası	5537,461	9	615,273	4,275	0,001
	Grup içi	4893,448	34	143,925		
	Toplam	10430,909	43			
Antioksidan aktivitesi	Gruplar arası	2626,499	9	291,833	3,970	0,002
	Grup içi	2499,491	34	73,514		
	Toplam	5125,990	43			
Hunter L	Gruplar arası	76,278	9	8,475	4,309	0,001
	Grup içi	66,873	34	1,967		
	Toplam	143,150	43			
Hunter a	Gruplar arası	52,028	9	5,781	10,110	0,000
	Grup içi	19,442	34	0,572		
	Toplam	71,469	43			
Hunter b	Gruplar arası	109,829	9	12,203	4,075	0,001
	Grup içi	101,827	34	2,995		
	Toplam	211,656	43			

Ek 4 İncelenen parametrelerin tanımlayıcı istatistik analizinin sonuçları

Çizelge Ek 4.1 Briks, nem, pH, asitlik (serbest, laktonik, toplam), diyastaz aktivitesi ve protein içeriklerinin tanımlayıcı istatistik analizi

Bileşim ögesi									
Grup	İstatistikler	Briks	Nem	pH	Serbest asitlik	laktonik asitlik	Toplam asitlik	Diyastaz sayısı	Protein
A(Çam)	Ort.	82,4514	15,7857	4,3671	27,6571	3,1857	30,8429	13,8571	853,8571
	N	7	7	7	7	7	7	7	7
	St. sapma	0,8281	0,8572	0,3858	4,1613	1,0699	5,1546	4,6907	163,4823
	Min.	81,34	14,90	3,95	20,50	1,70	22,20	8,50	717,00
B(Pamuk)	Mak.	83,35	16,90	4,95	32,20	4,50	36,20	21,40	1122,00
	Ort.	81,0720	17,2200	3,9160	29,9600	4,6000	34,5600	8,1000	712,8000
	N	5	5	5	5	5	5	5	5
	St. sapma	1,5449	1,6162	0,3312	2,9305	2,5348	4,8169	1,0223	151,2108
C(Kesane)	Min.	79,09	15,50	3,55	27,20	1,20	29,90	6,50	510,00
	Mak.	82,75	19,30	4,31	33,50	7,20	40,70	9,10	930,00
	Ort.	81,4075	16,8750	4,8100	24,5000	4,3000	28,8000	10,8500	1292,7500
	N	4	4	4	4	4	4	4	4
D(Ayçiçek)	St. sapma	2,5943	2,6688	0,3560	12,8647	4,1665	17,0096	3,3531	176,0462
	Min.	77,59	15,10	4,37	15,50	1,50	17,00	7,80	1137,00
	Mak.	83,08	20,80	5,22	43,50	10,50	54,00	13,90	1541,00
	Ort.	80,9133	17,3667	3,3833	34,9667	7,7333	42,7000	9,9333	680,3333
E(Yayla)	N	3	3	3	3	3	3	3	3
	St. sapma	0,7304	0,7024	0,1050	7,1319	1,0786	6,0622	4,1138	97,4389
	Min.	80,17	16,70	3,28	30,70	6,50	39,20	6,30	578,00
	Mak.	81,63	18,10	3,49	43,20	8,50	49,70	14,40	772,00
E(Yayla)	Ort.	82,5500	15,6667	3,4000	18,9667	3,9667	22,9333	10,6000	609,3333
	N	3	3	3	3	3	3	3	3
	St. sapma	1,7530	1,7786	0,1114	3,0353	1,5695	4,4230	5,8412	147,8862
	Min.	80,55	14,40	3,28	15,70	2,20	17,90	5,20	468,00
E(Yayla)	Mak.	83,82	17,70	3,50	21,70	5,20	26,20	16,80	763,00

Çizelge Ek 4.1 Briks, nem, pH, asitlik (serbest, laktonik, toplam), diyastaz aktivitesi ve protein içeriklerinin tanımlayıcı statistik analizi (devam)

Bileşim ögesi									
Grup	İstatistikler	Briks	Nem	pH	Serbest asitlik	Laktonik asitlik	Toplam asitlik	Diyastaz	Protein
F(Karışık çiçek)	Ort.	80,4250	17,8250	3,4875	26,3500	6,5000	32,8500	14,7750	966,7500
	N	4	4	4	4	4	4	4	4
	St. sapma	1,4275	1,5130	9,912E-02	3,3412	3,822	5,4126	6,3516	366,4973
	Min.	78,45	16,40	3,39	22,70	4,00	28,20	8,10	593,00
G(Meşe)	Mak.	81,68	19,90	3,60	30,00	11,00	39,20	22,50	1442,00
	Ort.	84,4700	13,7000	5,0500	31,0000	1,7000	32,7000	6,1000	544,0000
	N	1	1	1	1	1	1	1	1
	Min.	84,47	13,70	5,05	31,00	1,70	32,70	6,10	544,00
H(Narenciye)	Mak.	84,47	13,70	5,05	31,00	1,70	32,70	6,10	544,00
	Ort.	82,4800	15,7000	3,4700	15,2000	3,5000	18,7000	4,3000	574,0000
	N	1	1	1	1	1	1	1	1
	Min.	82,48	15,70	3,47	15,20	3,50	18,70	4,30	574,00
I(Bitkisel kaynağı bilinmeyen)	Mak.	82,48	15,70	3,47	15,20	3,50	18,70	4,30	574,00
	Ort.	81,7950	16,4500	3,6136	20,7000	4,9000	25,6000	12,4143	888,8571
	N	14	14	14	14	14	14	14	14
	St. sapma	1,1190	1,1587	0,4041	4,5708	2,2477	6,2097	6,2271	263,1577
J(Tağışli)	Min.	79,80	14,90	3,19	12,00	2,00	14,50	4,80	445,00
	Mak.	83,26	18,50	4,51	27,50	8,50	33,50	24,40	1301,00
	Ort.	82,5450	15,7000	4,2450	8,8500	0,0000	8,8500	11,7500	0,0000
	N	2	2	2	2	2	2	2	2
Toplam	St. sapma	0,5162	0,5657	0,4031	0,9192	0,0000	0,9192	0,4950	0,0000
	Min.	82,18	15,30	3,96	8,20	0,00	8,20	11,40	0,00
	Mak.	82,91	16,10	4,53	9,50	0,00	9,50	12,10	0,00
	Ort.	81,7593	16,4909	3,8930	24,1432	4,4864	28,6295	11,5750	818,4091
	N	44	44	44	44	44	44	44	44
	St. sapma	1,4483	1,4946	0,5714	7,6690	2,6333	9,4275	5,1513	323,3465
	Min.	77,59	13,70	3,19	8,20	0,00	8,20	4,30	0,00
	Mak.	84,47	20,80	5,22	43,50	11,00	54,00	24,40	1541,00

Ek 4 İncelenen parametrelerin tanımlayıcı istatistik analizinin sonuçları (devam)

Çizelge Ek 4.2 Bal şeker içeriğinin tanımlayıcı itatistik analizi

Grup	Şeker								
	İstatistikler	Früktöz	Glukoz	Sakaroz	Maltoz	Galaktoz	Arabinoz	F/G	G/nem
A(Çam)	Ort.	30,6114	23,5129	3,0233	0,8280	2,0343		1,3099	1,4926
	N	7	7	6	5	7		7	7
	St. sapma	2,6468	2,8385	1,1597	0,5308	0,4373		0,1103	0,1942
	Min.	2,274	19,98	1,59	0,34	1,37		1,12	1,25
B(Pamuk)	Mak.	35,06	28,10	4,76	1,73	2,69		1,43	1,85
	Ort.	38,7660	34,7320	0,6660		0,7040		1,1177	2,0358
	N	5	5	5		5		5	5
	St. sapma	1,0613	1,2030	0,3337		0,2423		6,04E-02	0,2538
C(Kestane)	Min.	37,29	33,44	0,37		0,35		1,02	1,73
	Mak.	39,89	36,40	1,18		0,94		1,19	2,35
	Ort.	36,8825	21,8950	2,8650	0,8575	2,3275		1,6894	1,3212
	N	4	4	4	4	4		4	4
D(Ayçiçek)	St. sapma	1,8916	1,5927	0,8947	0,3562	0,7895		0,1250	0,2170
	Min.	34,55	20,87	1,74	0,39	1,33		1,56	1,00
	Mak.	38,81	24,26	3,59	1,21	3,00		1,86	1,49
	Ort.	40,0133	33,4000	0,4867		0,8967		1,1986	1,9239
E(Yayla)	N	3	3	3		3		3	3
	St. sapma	0,6038	0,9734	9,238E-02		0,1504		3,32E-02	3,33E-02
	Min.	39,64	32,30	0,38		0,80		1,16	1,89
	Mak.	40,71	34,15	.54		1,07		1,23	1,95
F(Karışık)	Ort.	37,8100	30,1133	1,3467	0,1400	1,5500		1,2578	1,9404
	N	3	3	3	2	3		3	3
	St. sapma	1,5856	1,8355	0,3539	2,83E-02	0,1552		7,40E-02	0,2653
	Min.	36,01	28,96	0,95	0,12	1,39		1,19	1,65
G(meşe)	Mak.	39,00	32,23	1,63	0,16	1,70		1,34	2,16
	Ort.	39,1950	29,1100	1,3150	0,2300	1,1850		1,3489	1,6414
	N	4	4	4	1	4		4	4
	St. sapma	1,1203	1,7095	0,5159	-	0,2903		6,40E-02	0,1680
H(Narenciye)	Min.	38,43	27,58	0,81	0,23	0,81		1,27	1,52
	Mak.	40,85	30,91	2,02	0,23	1,50		1,40	1,88
	Ort.	30,3700	19,6500	4,2900	1,3400	2,5200	0,7900	1,5455	1,4343
	N	1	1	1	1	1	1	1	1
I(Bilinmeye n)	Min.	30,37	19,65	4,29	1,34	2,52	0,79	1,55	1,43
	Mak.	30,37	19,65	4,29	1,34	2,52	0,79	1,55	1,43
	Ort.	37,5200	30,5300	0,7400		1,3200		1,2290	1,9446
	N	1	1	1		1		1	1
J(Tağışiqli)	Min.	37,52	30,53	0,74		1,32		1,23	1,94
	Mak.	37,52	30,53	0,74		1,32		1,23	1,94
	Ort.	37,8529	30,6221	1,2579	0,3443	1,5486		1,2400	1,8666
	N	14	14	14	7	14		14	14
Toplam	St. sapma	1,6348	2,0510	0,4629	0,2309	0,5127		7,83E-02	0,1389
	Min.	35,80	26,10	0,57	0,14	1,05		1,12	1,64
	Mak.	41,01	33,68	1,89	0,74	3,04		1,39	2,09
	Ort.	63,9800	12,7000	0,4350		0,4850		5,0592	0,8082
	N	2	2	2		2		2	2
	St. sapma	1,3011	1,0465	7,071E-03		6,364E-02		0,5193	3,75E-02
	Min.	63,06	11,96	0,43		0,44		4,69	0,78
	Mak.	64,90	13,44	0,44		.53		5,43	0,83
	Ort.	37,9927	28,1159	1,5628	0,5915	1,4918	0,7900	1,4667	1,7090
	N	44	44	43	20	44	1	44	44
	St. sapma	6,6821	5,7005	1,1217	0,4541	0,6749	.	0,8139	0,3406
	Min.	27,24	11,96	0,37	0,12	0,35	0,79	1,02	0,78
	Mak.	64,90	36,40	4,76	1,73	3,04	0,79	5,43	2,35

Ek 4 İncelenen parametrelerin tanımlayıcı istatistik analizinin sonuçları (devam)

Çizelge Ek 4.3 Toplam fenolik, antioksidan, Hunter renk (L, a , b) içeriklerinin tanımlayıcı istatistik analizi

Grup	Bileşim ögesi					
	İstatistikler	Toplam fenolik	Antioksidan içerik	Hunter L	Hunter a	Hunter b
A(Çam)	Ort.	29,7243	26,5886	26,3571	1,6957	9,300
	N	7	7	7	7	7
	St. sapma	10,0844	5,6950	0,8322	0,8114	1,2540
	Min.	9,29	20,94	25,12	0,82	7,79
B(Pamuk)	Mak.	37,90	35,84	27,71	2,79	11,74
	Ort.	10,9420	8,700	29,4200	-4,60E-02	6,9680
	N	5	5	5	5	5
	St. sapma	4,8503	3,0808	2,9139	0,5236	1,5374
C(Kestane)	Min.	5,09	5,97	26,55	-0,82	5,01
	Mak.	17,03	13,18	34,33	0,45	9,06
	Ort.	49,6100	27,4550	25,0950	3,8125	9,1275
	N	4	4	4	4	4
D(Ayçiçek)	St. sapma	18,7456	4,5550	1,7100	1,1073	2,4388
	Min.	37,37	24,34	22,59	3,06	5,55
	Mak.	77,40	34,14	26,19	5,45	10,78
	Ort.	16,0267	12,3633	27,4533	0,3333	12,0100
E(Yayla)	N	3	3	3	3	3
	St. sapma	3,8702	1,5711	1,3135	1,0263	1,8808
	Min.	12,18	10,76	26,69	-0,43	10,22
	Mak.	19,92	13,90	28,97	1,50	13,97
F(Karışık çiçek)	Ort.	20,0100	17,9567	29,1200	0,3367	6,9000
	N	3	3	3	3	3
	St. sapma	18,0592	15,6656	0,8400	0,2715	2,7020
	Min.	8,11	8,09	28,28	0,05	4,26
G(Meşe)	Mak.	40,79	36,02	29,96	0,59	9,66
	Ort.	27,0725	23,0525	28,1850	1,1200	9,1500
	N	4	4	4	4	4
	St. sapma	12,8402	15,6825	0,6648	0,8002	1,2402
H(Narenciye)	Min.	11,26	8,94	27,23	0,70	7,80
	Mak.	39,08	45,45	28,77	2,32	10,64
	Ort.	52,8600	35,8700	23,8400	3,7700	7,3500
	N	1	1	1	1	1
I (bilinmeyen)	Min.	52,86	35,87	23,84	3,77	7,35
	Mak.	52,86	35,87	23,84	3,77	7,35
	Ort.	13,7500	9,5600	27,9000	0,6000	8,6200
	N	1	1	1	1	1
J(Tağışışli)	Min.	13,75	9,56	27,90	0,60	8,62
	Mak.	13,75	9,56	27,90	0,60	8,62
	Ort.	19,0864	11,7979	27,3829	0,6964	7,9557
	N	14	14	14	14	14
Toplam	St. sapma	12,2720	8,5804	1,0145	0,6699	1,7250
	Min.	6,14	3,65	25,66	-0,34	4,79
	Mak.	54,83	35,69	29,57	2,10	10,33
	Ort.	36,1950	28,0050	28,5750	0,6650	12,8950
	N	2	2	2	2	2
	St. sapma	0,5586	3,7406	0,6435	0,8415	0,3465
	Min.	35,80	25,36	28,12	0,07	12,65
	Mak.	36,59	30,65	29,03	1,26	13,14
	Ort.	24,6325	17,9448	27,4248	1,1098	8,7552
	N	44	44	44	44	44
	St. sapma	15,5750	10,9183	1,8246	1,2892	2,2186
	Min.	5,09	3,65	22,59	-0,82	4,26
	Mak.	77,40	45,45	34,33	5,45	13,97

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mohammed Ishag HAROUN

Doğum Yeri : Elgeneine, Sudan

Doğum Tarihi : 01/01/1963

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : Arapça, İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Nyala Teknik Okulu (1982-1986)

Lisans : Jazeera Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Fakültesi, Gıda
Mühendisliği Bölümü (Aralık 1986 - Mart 1993)

Yüksek Lisans : Jazeera Üniversitesi, Yüksek Eğitim Fakültesi, Gıda
Mühendisliği Bölümü (Kasım 1995 – Ağustos 1998)

Çalıştığı Kurum:

Zalingie Üniversitesi, Ziraat Fakültesi (Haziran 1994 – Ekim 1995, Ekim 1998 –
Ağustos 2001)