T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TARIMSAL BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN ÖZEL BALLARIN BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Nisa ÜLGEN

Danışman
Prof. Dr. Sibel SİLİCİ

Bu çalışma; Erciyes üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından FYL-2016-6760 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Kasım 2017
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TARIMSAL BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN ÖZEL BALLARIN BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Nisa ÜLGEN

Danışman
Prof. Dr. Sibel SİLİCİ

Kasım 2017
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Nisa ÜLGEN



YÖNERGEYE UYGUNLUK

"Türkiye'de Üretilen Özel Balların Bioaktif Özellikleri" adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Nisa ÜLGEN

Danışman

Prof. Dr. Sibel SİLİCİ

Tarımsal Biyoteknoloji ABD Başkanı

Prof. Dr. Mehmet ARSLAN

Prof. Dr. Sibel SİLİCİ danışmanlığında Nisa ÜLGENtarafından hazırlanan "Türkiye'de Üretilen Özel Balların Bioaktif Özellikleri " adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarımsal Biyoteknoloji Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

01 /11 /2017

ÜRİ:

Danışman : Prof.Dr.Sibel SİLİCİ .....

Üye : Yrd.Doç.Dr.Duran ÖZKÖK .....

Üye : Yrd.Doç.Dr.Meltem SOYLU .....

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun ..14/11/2017.. tarih ve 2017/49-02 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...16.../...11.../...2017...

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında değerli vakitlerini bana ayırarak çalışmamı özenli bir şekilde yönlendiren, bilimselliği ve objektifliği aşılayarak, en tartışmalı konularda bile en rasyonel cevapları bulma yeteneğini öğreten Hocam Prof. Dr. Sibel Silici'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında laboratuvar bilgilerini paylaşan ve öğrenmemi sağlayan, akademik bilgileriyle destekleyen çok değerli Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Duran Özkök'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda destekleriyle hep yanımda olan sevgili arkadaşım Nur Seda Şahin'e çok teşekkür ederim. Ayrıca özellikle sevgili anneme ve kardeşime maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN ÖZEL BALLARIN BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİ

Nisa ÜLGEN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi
Yüksek Lisans Tezi, Kasım 2017
Danışman: Prof. Dr. Sibel SİLİCİ

ÖZET

Bu çalışmada, Türkiye'de üretilen tıbbi balların biyoaktif özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Araştırmada toplam 48 bal numunesi kullanılmıştır. Araştırmada kullanılan çiçek balları; akasya, ayçiçek, narenciye, lavanta, kişniş, sütleğen, ormangülü, kestane, keçiboynuzu, kekik, kanola, ıhlamur, kabak, hayıt, çörekotu, devedikeni ballarıdır. Salgı balları ise çam ve meşe ballarıdır. Bal örneklerinin polen analizi yapılarak polen içerikleri tespit edilmiştir. Balların toplam fenolik madde içeriği Folin-Ciocalteu metodu ile belirlenmiştir ve akasya, ayçiçeği, çam, çörek otu, hayıt, ıhlamur, kabak, kanola, keçiboynuzu, kekik, kestane, kişniş, lavanta, meşe, narenciye, ormangülü, sütleğen ve devedikeni ballarında sırasıyla 103.56;110.17;192.30; 170.39; 190.12; 106.47; 116.89; 75.60; 70.60;153.39; 158.25; 212.06; 118.92; 145.12; 209.00;97.47; 165.35; 153.04; 108.73GAE/100 g olarak belirlenmiştir. Analiz edilen bal örneklerinin toplam fenolik madde miktarları arasında istatiksel olarak farklar olduğu görülmüştür ($p<0.05$).Bal örneklerinin antioksidan aktivitesi fosfomolibden metodu, antiradikal aktivitesi ise DPPH metodu ile belirlenmiştir. En düşük antioksidan aktivite lavanta balında en yüksek aktivite ise narenciye balında belirlenmiştir; 38.30 and138.28 mg AAE/g sırasıyla. Analiz edilen balda en yüksek antiradikal aktivite kestane balında, en düşük antiradikal aktivite ile kekik balında belirlenmiştir; % 66.02 ve 7.47 sırasıyla. Bu araştırma ile Türkiye'de üretilen monofloral balların biyoaktivitesi belirlenerek literatüre katkı sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bal, fenolik, antioksidan, antiradikal, DPPH

BIOACTIVE PROPERTIES OF MEDICAL HONEYS IN TURKEY

Nisa ÜLGEN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M.Sc. Thesis, November 2017
Supervisor: Prof. Dr. Sibel SİLİCİ

ABSTRACT

In this study, it was aimed to determine the bioactive properties of special honeys produced in Turkey. A total of 48 honey samples were used in the study. As flower honeys were acacia, sunflower, citrus, lavandula, coriander, spurge, rhododendron, chestnut, carob, thyme, canola, linden, pumpkin, chastetree, blackseed, thistle Honeys and Honeydew honeys were pine and oak honeys. Melissoplaynological analysis of honey samples were carried out to determine the polen contents. The total phenolic content of honey was determined by Folin-Ciocalteu method and determined as 103.56;110.17;192.30; 170.39; 190.12; 106.47; 116.89; 75.60; 70.60;153.39; 158.25; 212.06; 118.92; 145.12; 209.00;97.47; 165.35; 153.04; 108.73 GAE/100 gforacacia, sunflower, pine, multifloral, blackseed, chastetree, linden, pumpkin, canola, carob, thyme, chestnut, coriander, lavandula, oak, citrus, rhododendron, spurge andt histle honeys, respectively. It was observed that honey samples analyzed had statistically difference between the total phenolic contents ($p<0.05$). The antioxidant activity of honey samples was determined by phosphomolybdenum method and the antiradical activity by DPPH method. The highest antioxidant activity were found in lavender and citrus honeys; 38.30 and 138.28 mg AAE/g honey, respectively. The highest antiradical activity in the analyzed honeys was found on chestnut honey and the lowest antiradical activity on thyme honey; 66.02 and 7.47%, respectively. By this research, the bioactivity of monofloral honeys produced in Turkey has been determined and contributed to the literature.

Keywords: Honey, phenolic, antioxidant, antiradical, DPPH

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ii
KABUL ONAY iii
TEŞEKKÜR iv
ÖZET v
ABSTRACT vi
İÇİNDEKİLER vii
SİMGELER DİZİNİ ix
TABLOLAR LİSTESİ x
ŞEKİLLER LİSTESİ xi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. BAL 3
2.1.1. Monofloral Balların Özellikleri 4
2.1.2. Balın Bileşimi 7
2.1.3. Balın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 8
2.1.4. Antiradikal aktivite 10
2.1.5. Antioksidan aktivite 11
2.1.6. Fenolik Madde İçeriği 13
2.1.7. Melissopalinoloji 16
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 17
4. MATERYAL VE YÖNTEM 19
4.1. Bal Numuneleri 19
4.2. Yöntem 20
4.2.1. Melissopalinolojik 20
4.2.2. Toplam Fenolik madde tayini 21
4.2.3. Antioksidan aktivite tayini 21

4.2.4. Antiradikal aktivite tayini..... 22
5. ARAŞTIRMA BULGULARI 23
5.1. Melissopalinolojik (Balda polen) Analizi..... 23
5.2. Balda Toplam Fenolik Madde miktarının belirlenmesi..... 23
5.3. Antioksidant aktivitenin belirlenmesi 24
5.4. Antiradikal aktivitenin belirlenmesi..... 24
6. TARTIŞMA VE SONUÇ 25
KAYNAKLAR..... 34

SİMGELER DİZİNİ

GAE : Gallik asit eşdeğeri

HMF : 5- Hidroksimetilfurfural

mL : Mililitre

mM : Milimolar

nm : Nanometre

ppm : Milyonda bir birim

ROS : Reaktif oksijen radikali

RPM : Dakikadaki devir sayısı

TSE : Türk standartları enstitüsü

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1. Türkiye'de koloni sayısı ve bal üretimindeki gelişmeler (1990-2014)..... 2

Tablo 2. Çiçek ve salgı balları arasındaki farklar 4

Tablo 3. Doğal Türk ballarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri 8

Tablo 4. Reaktif oksijen ve reaktif nitrojen türleri..... 11

Tablo 5. Fenolik madde grupları..... 15

Tablo 6. Bal çeşitleri, botanik ve coğrafik orijinleri 20

Tablo 7. Bal örneklerinin polen analizi 30

Tablo 8. Bal örneklerinin toplam fenolik madde içerikleri 31

Tablo 9. Bal örneklerinin antioksidan aktiviteleri 32

Tablo 10. Bal örneklerinin antiradikal aktiviteleri..... 33

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Antioksidanların sınıflandırılması 13

Şekil 2. Analizde kullanılan bal örnekleri 19

1.GİRİŞ

Bal, aromatik ve viskoz bir madde olup insan tüketimi için oldukça önemli bir besin maddesidir. Enerji değeri bakımdan oldukça yüksek bir besin değerine sahip olan bal, insanların beslenmesinde kullanılmaktadır. Balın insan sağlığını korumadaki rolü onun saflığı ve bileşimi ile yakından ilişkili olup üretildiği bölgenin coğrafik özellikleri, bitki florası, hasat zamanı ve üretim şekli gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişim göstermektedir.

Balın bu kompleks yapısına bakıldığında ana bileşen olarak karbonhidrat ve suyun yanında organik asitler, aminoasitler, proteinler, uçucu bileşenler, enzimler ve fenolik bileşenler de içermektedir. Doğal olarak üretilen bal, hiçbir işlem yapılmadan, tatlandırıcı madde olarak insanlar tarafından kullanılan tek gıda maddesidir (Özbalcı, 2013).

Türk Gıda Kodeksi (TGK) 2000/39 sayılı Bal Tebliğine göre bal, "Bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarından salgılanan veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı (*Apis mellifera* L.) tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal bir üründür." Tanımdan da anlaşılacağı gibi bal katkısız ve doğal olmalıdır (Anonim, 2012).

Balın kompozisyonu ve kalitesi, kovan içi rutubet ve hava, nektar durumu, ekstraksiyon ve depolanma sırasındaki uygulamalar gibi çevresel faktörlerin yanı sıra coğrafik ve botanik orijine göre değişmektedir (Ramirezve ark., 2000).

Tablo 1'de görüldüğü üzere Türkiye'deki koloni varlığı 2000 yılında 4.267 (milyon adet), 2014 yılında artış göstermiş ve 7.083 (milyon adet) olmuştur. Bal üretiminde 2007 yılına kadar birbirine yakın değerlerde yükseliş göstermesine rağmen 2014 yılında

bu oran 103.525 tona ulaşmıştır. Koloni başına bal verimine bakılırsa 2000 yılında 14.32 kg iken, 2014 yılında koloni başına 14.62 kg'dır (FAO, 2016).

Tablo 1. Türkiye'de koloni sayısı ve bal üretimindeki gelişmeler (1990-2014)

Yıllar	Koloni sayısı(milyon adet)	Koloni sayısı endeksi (2000=100)	Bal üretimi (ton)	Bal üretimi endeksi (2000=100)	Bal verimi (kg/koloni)
2000	4.267	129.97	61091	119.12	14.32
2001	4.115	125.34	60190	117.36	14.63
2002	4.161	126.74	74554	145.37	17.92
2003	4.289	130.64	69540	135.59	16.21
2004	4.400	134.02	73929	144.15	16.80
2005	4.590	139.81	82336	160.54	17.94
2006	4.852	147.79	83342	163.48	17.28
2007	4.826	147.00	73935	144.16	15.32
2008	4.889	148.92	81364	158.65	16.64
2009	5.339	162.63	82003	159.89	15.36
2010	5.603	170.67	81115	158.16	14.40
2011	6.011	183.09	94245	183.76	15.67
2012	6.348	193.36	88162	171.90	14.04
2013	6.641	202.28	94694	184.64	14.26
2014	7.083	215.75	103525	201.86	14.62

2. GENEL BİLGİLER

2.1.BAL

Çiçeklerin özellikle çiçek tozu keseleri etrafındaki nektar bezleri, yaprakları, yaprak sapları ve situplarından salgılanan şekerli sıvılara nektar denir. Nektarların şeker oranı genelde % 50'nin üzerindedir. Arılar 1 g balı yapmak için 10.000 km yol kat edip 2 milyon adet çiçeğe ziyaret edebilirler. Yarım kg ham nektarı toplamak için 900 arının bir gün boyunca çalışması gerekir. Toplanan bu nektarın ise ancak bir kısmı bala çevrilebilir (Anonim, 2004).

Kaynağına göre ballar çiçek balı ve salgı balı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çiçek balı, kaynağını bitkilerin nektarlarından alırken salgı balı ise bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan basra (*Marchelina hellenica)* böceklerin bitkinin üzerine bırakmış olduğu salgının arılarca toplanıp işlenmesiyle oluşturulan baldır (Anonim, 2012). Narenciye balı, kestane balı, püren balı ve kekik balı gibi monofloral ballar çiçek balına, çam ve meşe balları da salgı ballarına örnek verilebilir.

Balın bileşiminin yaklaşık % 17'si su ve kuru maddesinin % 95'i de karbonhidratlardır. Ülkemizin farklı bölgelerinde farklı floralarından birbirinden farklı özelliklere sahip ballar elde edilmektedir. Akdeniz bölgesinde narenciye balı, Karadeniz bölgesinde kestane balı, Muğla ve yöresinde Çam balı ülkemizde üretilen ballardandır. Bunun yanı sıra diğer bölgelerimizde de çok çeşitli çiçek balları üretilmektedir (Kayral ve Kayral, 1984).

White ve Doner (1980), yaptıkları bir çalışmada çiçek ve salgı balları arasındaki kimyasal yapı farklılıklarını Tablo 2'de olduğu gibi gruplandırmışlardır. Buna göre

çiçek balının rengi (Pfund ölçeği) beyazdan koyu renge kadar değişmekle birlikte ortalama olarak koyu beyazdır. Salgı balında renk aralığı çok açık kehribardan koyu renge kadar ortalama açık kehribardır. Çiçek balında nem oranı ortlama17.2 iken, salgı balında nem içeriği 16.3 olması salgı balının çiçek balına oranla daha az nem içerdiğini göstermektedir. Çiçek balının fruktoz ve glikoz değerleri ortalama sırasıyla; % 38.1 ve % 31.2 bulunmuşken, salgı balındaki fruktoz ve glikoz miktarı % 31.8 ile % 26.0'dır

Tablo 2. Çiçek ve salgı balları arasındaki farklar

Tür	**Çiçek Balı**		**Salgı Balı**	
Özellik	**Değer Aralığı**	**Ortalama**	**Değer Aralığı**	**Ortalama**
Renk (Pfund)	Beyazdan koyu renge kadar	Koyu beyaz	Çok açık kehribardan koyu renge kadar	Açık kehribar
Nem %	13.4-22.9	17.2	12.2-18.2	16.3
Fruktoz %	27.2- 44.2	38.1	29.1-38.12	31.8
Glikoz %	22.0-40.7	31.2	19.23-31.86	26.0
Sakkaroz %	0.25-7.57	1.31	0.44-1.14	0.8
pH	3.4-6.1	22.03	30.29-66.02	49.0
Serbest asitlik (meq/kg)	6.75-47.19	7.11	0.36-14.09	5.8

2.1.1.Monofloral Balların Özellikleri

Akasya (*Acacia P. Mill. L.*) balı

Akasya balının rengi oldukça açık sarı hatta su beyazına yakın olup tat ve kokusu oldukça hoştur. Granülasyon (kristelleşme) oldukça hızlı olur. Bal üretim potensiyeli sekonder, polen üretim potansiyeli minördür. Polen tipi polyat, ornemantasyon psilattır (Sorkun, 2008).

Ayçiçek (*Helianthus annus L.*) balı

Ayçiçeği balının polen özelliği trikolporat, polen üretim potansiyeli sekonderdir. Balı altın sarısı renginde, tadı ve kokusu kendine özgün, çok kısa sürede kristalleşir ve mum gibi bir görüntüye sahip olur (Sorkun, 2008).

Hayıt *(Vitex agnus-castus)* balı

Poleni tipi trikolpat olan hayıt balının, çiçekleri leylak-pembe veya nadiren beyaz renklidir. Hayıt balı hoş kokulu, nispeten geç kristalize olan, son derece kaliteli bir baldır (Sorkun, 2008).

Ihlamur *(Tilia platyphyllos Scop.)* balı

Ihlamur balı rengi açık sarı, tadı keskin ve lezzetlidir. Kokusu mükemmeldir. Kristalleşmesi geç olur (Sorkun, 2008).

Kabak *(Cucurbita pepo L.)* balı

Kabak balının rengi sarı; kristalleşmesi oldukça çabuk, tat ve kokusu kendine özgüdür (Sorkun, 2008).

Kolza*(Brassica napus L.)* balı

Kolza bitkisine ait balın tadı mükemmel olmakla birlikte kokusu oldukça güzeldir. Bitkinin poleni trikolpat özelliğe sahip olup, balın rengi açık sarı ve kristalleşmesi hızlıdır (Sorkun, 2008).

Keçiboynuzu *(Ceratonia siliqua L.)* balı

Keçiboynuzu (harnup) balının tadı acımsı; kokusu keskindir. Rengi grimsi ve kristalleşmesi çok hızlıdır. Bal üretim potansiyeli ise dominanttır (Sorkun, 2008).

Kekik *(Thymus vulgaris)* balı

Çiçekleri leylak veya menekşe rengindedir. Kekik balının rengi açık sarı; tat ve kokusu mükemmel, kristalleşmesi ise çabuktur. Polen üretim potansiyeli minör, bal üretimi ise dominanttır (Sorkun, 2008).

Kestane *(Castanea sativa Miller)* balı

Kestane balının rengi koyu kırmızıdan kahverengiye kadar değişmektedir. Kokusu keskin ve tadı acımtıraktır. Kristalleşmesi oldukça yavaştır. Polen özelliği trikolporat olup, polen üretim potansiyeli dominanttır (Sorkun, 2008).

Kişniş (*Coriandrum sativum L.)* balı

Kişniş, ülkemizde aşotu, kuzbere gibi isimlerle bilinir ve umbelliferae familyasına ait ilaç ve baharat bitkisidir (Baytop, 1984). Kişniş balının rengi açık kahveden kehribar rengine kadar farklılık gösterir ve kısa sürede kristalleşir (Sorkun, 2008).

Lavanta *(Lavandula stoechas L.)* balı

Lavanta bitkisinin poleni stefanokolporat özelliğinde olup, polen üretim potansiyeli sekonderdir. Lavanta balının rengi sarımsı-yeşil; tadı ve kokusu mükemmel ve kristalleşmesi çabuk olur (Sorkun, 2008).

Meşe *(Quercusrobur L.)* balı

Meşe balının rengi koyu kırmızıdan kahverengiye kadar değişmektedir. Tadı ve kokusu diğer ballara göre daha keskin ve aromatiktir. Polen şekli suboblat, oblat, prolat veya sferoiddir (Sorkun, 2008).

Narenciye *(Citrus spp.)* balı

Narenciye bitkisinin polen üretimi sekonder, polen özelliği tetra (penta) kolporattır. Balın rengi oldukça açık sarı ve parlak görünüşlüdür. Kristalleşmesi yavaş, tadı ise mükemmeldir. Narenciye balı oldukça hoş bir kokuya sahiptir (Sorkun, 2008).

Ormangülü *(Rhododendron L.)* balı

Ormangülü (delibal) balının polen tipi tetrattır ve tedratın her bir poleni trikolporattır. Bu bitkinin balının hoş olmayan bir tadı ve kokusu vardır. Kristalleşmesi yavaştır (Sorkun, 2008).

Sütleğen *(Euphorbia macroclada Boiss.)* balı

Halk arasında haşur olarak da bilinen sütleğen bitkisinin polen şekli trikolporattır. Sütleğen balının rengi koyu kahverengi; tadı ve kokusu kişiye göre hoş olmayabilir (Sorkun, 2008).

Çam *(Pinus spp.)* balı

Çam balının rengi sarımsı-kahverenginden kırmızımsı- kahverengi arasında değişir. Tadı mayhoş; kokusu karakteristik ve ekşimsidir. Salgı balı olması dolayısıyla kristalleşmesi oldukça geç olur (Sorkun, 2008).

Devedikeni *(Slybum marianum* L.*)* balı

Devedikeni (meryemana dikeni) bitkisinin polen üretim potansiyeli minör, bal üretim potansiyeli de minördür. Polen tipi trikolporattır (Sorkun, 2008).

Çörekotu *(Nigella sativa* L.*)* balı

Tek yıllık ve otsu olan bitki 20–60 cm kadar boylanmakta olup belli ölçüde de dallanma göstermektedir. Çiçek 5 parçalı ve mavimtırak renkte olup döllenmede protoandri göstermektedir. Nektarca zengin bir bitkidir (Ceylan, 1996).

Yapılan literatür incelemesi ışığında çörekotu balı ile ilgili bilimsel çalışmaya rastlanmamıştır.

2.1.2.Balın Bileşimi

Bal, kuru maddesinin yaklaşık % 90-95'i karbonhidratlardan oluşan şekerli bir gıda maddesi ve arıların doğal enerji kaynağıdır. Bal, enzimler bakımından da oldukça zengin bir gıda maddesidir ve bunlardan başlıcaları diastaz, invertaz ve β-glukozidazdır. İnvertaz enzimi nektarların bala dönüştürülmesinden sorumludur ve aktivitesini balda devam ettirerek sakarozu glukoz ve fruktoza dönüştürür. β-glukozidaz, glikojeni glukoz ve maltoza indirger. Diastaz ise taze ballarda bulunur. Isıtma veya muhafaza sırasında yıkımlanır.

Tablo 3. Doğal Türk ballarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Sorkun ve ark., 2002)

Bileşim öğesi	Bal çeşitleri							
	Çiçek balları (n = 127)				Salgı balları (n = 33)			
	Min.	Max.	Ort.	St. Sapma	Min.	Max.	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
Sakaroz (%)	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

2.1.3.Balın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Balın rengi Pfund skalasına göre değerlendirilmektedir. Balın sınıflandırılmasında önemli kriterlerden biridir (Castro ve ark., 1992). Balın rengi, nektar kaynağına bağlı olduğu kadar mevsimsel koşullar ve coğrafik orijinine de bağlıdır (Anupama ve ark., 2003).Balın botanik orjininin belirlenmesinde önemli bir kriterdir. Genellikle salgı ballarının elektriksel iletkenliği çiçek ballarından daha yüksektir (Bogdanov, 1996).

Türk gıda Kodeksi (Anonim, 2005)'ne göre salgı balları için elektriksel iletkenlik en az 0.8 mS/cm, çiçek balları için ise elektriksel iletkenlik en fazla 0.8 mS/cm olmalıdır. Balın en önemli fiziksel kalite kriteri, balın kristalize olmasıdır. Balın içindeki glukozun sudan ayrılması ile balda bulunan diğer partikülleri de aralarına alarak küçük kristaller şeklinde çökmesi sonucunda kristalizasyon olayı meydana gelir.

Viskozite bir maddenin akışkanlığa karşı koyma direnci olarak tanımlanmaktadır. Bu yoğunluğa bağlıdır çünkü yoğun balların viskoziteleri yüksektir ve akışları yavaş olur (Ötleş, 1995). Özgül ağırlık bir maddenin belirli bir sıcaklıktaki, birim hacim

ağırlığının, aynı hacimdeki suyun ağırlığına oranıdır. Balın yüksek yoğunluğu, şeker içeriğinin yüksek olması ile doğru orantılıdır (Azeredo ve ark.,2003).

Balın kimyasal bileşimi ve özellikleri arıların ziyaret ettiği bitkilere, iklim koşullarına ve hatta toprağa bağlıdır (Perez ve ark., 2008). Yüksek nem içeriği balın fermentasyon neticesinde bozularak tat ve aromasının değişime uğrayacağı belirtilmektedir (Costa ve ark., 1999; Lazaridou ve ark., 2004).

Asitliği belirleyen en önemli faktörler; organik asitler ve mineral maddelerdir. Ayrıca aminoasitler, peptitler ve karbonhidratlardır (Ötleş, 1995). Briks derecesi, ağırlıkça suda çözünen maddelerin yüzdesi olarak tanımlanmaktadır ve balın briksi daha çok içerdiği şekerlerden kaynaklanmaktadır (Cavia ve ark., 2002).

Bitki nektarı, arının boğaz salgısından kaynaklanan enzimler; diastaz (α-amilaz), invertaz α-glikozidaz), glukozoksidaz, katalaz ve asit fosfatazdır. Bu enzimler arılar tarafından balın işlenmesi sırasında oluşur. Diastaz, polissakkarit olan nişastayı küçük şekerlere, invertaz (α-glikozidaz) enzimi bir disakkarit olan sakkarozu glukoz ve fruktoza dönüştürür (Saldamlı, 1998).

Bal, çok az protein içerir ve genellikle % 0.5'ten düşüktür. Protein miktarı arı ya da bitki kaynağına göre değişir ve miktarı balın cinsine bağlıdır (Ötleş, 1995). Arılar tarafından nektarın bala dönüşmesi sırasında arı tarafından bala katılan tek aminoasit prolindir. Türk Gıda Kodeksi (Anonim, 2005)'ne göre balda prolin miktarı en az 180 mg/kg olması gerekmektedir.

Türk çiçek ballarında yapılan bir çalışmada, şeker bileşiminde % 34.29 fruktoz ve % 27.04 glukoz; salgı ballarında ise, % 37.49 fruktoz ve % 31.55 glukoz içerdiği belirlenmiştir (Sorkun ve ark., 2002).

HMF, balda ısıtmadan veya uzun süre depolamadan dolayı fruktozun parçalanması ile ortaya çıkar. Ballarda HMF miktarının az olması istenir. Balda HMF miktarının artmasına, hasat sonrası ısıtma işleminin uygulanması, depolama süresi, depolama sıcaklığı ve balın pH'sı etki etmektedir. Türk Gıda Kodeksi (2005) kaliteli bir balda HMF miktarının 40 mg/kg'dan fazla olmaması gerektiğini belirtmektedir (Gül, 2008).

Balın antioksidan, antimikrobiyal, antiviral, antiparaziter, antiinflamatuar, antimutajenik ve antitümör etkileri yapılan araştırmalarda bildirilmiştir (Karadal ve Yıldırım, 2012). Baldaki antimikrobiyal etkinlikten ise büyük oranda hidrojen peroksit, katalaz, glikoz oksidaz seviyesinin sorumlu olduğu ya da lizozim ve fenolik maddeler gibi peroksit olmayan faktörlerin de baldaki antimikrobiyal etkinliğe katkıda bulunduğu şeklindeki bildirişler literatürlerde yer almaktadır (White ve ark., 1963; Silici ve ark., 2010).

Koyu renkli ballarda kül oranı daha fazladır. Çünkü balın rengi ile içerdiği kül miktarı arasında pozitif bir ilişki vardır (Şahinler, 2001).

2.1.4. Antiradikal aktivite

Oksijen canlıların vücut fonksiyonlarında çok önemli rolü olan bir maddedir. İnsan yaşamı için oksijen elzem olmasına karşın, metabolizmanın normal çalışması esnasında üretilen bazı reaktif oksijen türleri (ROT) insan vücuduna yoğun bir şekilde zarar verebilmektedir (Diplock, 1998).

Reaktif oksijen türleri çoğunlukla serbest radikallerden oluşmaktadır ve bunlar normal oksijen molekülleriyle karşılaştırıldığında, kimyasal reaktivitesi oldukça yüksek oksijen formlarıdır (Nawar, 1996). Eşlenmemiş elektronu bulunan atom, atom grubu ve moleküllere serbest radikal adı verilmektedir. Serbest radikallere bu çiftleşmemiş elektron büyük ölçüde reaktiflik kazandırmak suretiyle DNA, protein, lipid ve nükleotid koenzimler gibi daha birçok materyallere zarar verebilmektedir.

Serbest radikaller, vücutta yükseltgenme tepkimelerine ve çeşitli hasarlara yol açarak; damar tıkanıklığı ve kanser gibi birçok hastalığın oluşumuna etki ettiği tahmin edilmektedir (Maguire ve ark., 2004). Ayrıca yaşlanmayı teşvik ettiği, katarakt, bağışıklık sisteminde zayıflamaya, sinir sistemi hastalıkları gibi hastalıklara neden olduğuna ilişkin birçok çalışma bulunmaktadır (Diplock, 1998). Serbest radikallerin karbonhidratlar üzerindeki etkisiyle çeşitli ürünler meydana getirmekte; diyabet, koroner kalp hastalığı, romatoit artrit, behçet hastalığı, hipertansiyon, birçok deri ve göz hastalıkları, kanser gibi hastalıklarda serbest radikal üretiminin arttığı ancak bu durumlarda serbest radikal artışının sebep mi yoksa sonuç mu olduğu kesin olarak bildirilememiştir.

Serbest radikaller, Tablo 4'te oksijen merkezli ile oksijen merkezli olmayan veya oksijen merkezli ve nitrojen merkezli, serbest radikaller olmak üzere iki ana grup altında toplanmıştır (Boots ve ark., 2008).

Tablo 4. Reaktif oksijen ve reaktif nitrojen türleri

Radikal Türler	**Radikal Olmayan Türler**
Reaktif Oksijen Türleri (ROS) - Hidroksil ($OH^{\cdot}$) - Süperoksit($O_2^{\cdot-}$) - Peroksil ($ROO^{\cdot}$) - Alkoksil ($RO^{\cdot}$)	**Radikal Olmayan Oksijen Türler** - Hidrojen peroksit (H_2O_2) - Singlet oksijen ($^1O_2$) - Ozon (O_3) - Hipokloröz asit (HOCI)
Reaktif Nitrojen Türleri (RNS) - Nitrik oksit ($NO^{\cdot}$) - Nitrojen dioksit ($NO_2^{\cdot}$)	**Radikal Olmayan Nitrojen Türleri** - Peroksinitrit ($NOOO^-$) - Nitrozil katyonu (NO^+) - Nitrozil anyonu (NO^-)

2.1.5. Antioksidan aktivite

Antioksidanlar, gıdalarda ya da vücutta düşük konsantrasyonlarda bulunduğu zaman, oksidasyonu önemli ölçüde engelleyen ya da gecikmesine neden olan maddelerdir (Yıldız ve ark.,2008). Canlılar yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmek için kimyasal enerjiye ve ısı enerjisine ihtiyaç duyarlar ve bu enerjiyi glikoz, yağ asitleri gibi hidrojen ve karbon atomlarınca zengin moleküllerin oksidasyonu sonucu elde etmektedir. Metabolizmada oksijenin kullanılması sırasında serbest radikaller (ROT) oluşmaktadır. Başlıcaları; süperoksit, hidroksil, peroksil, nitrik oksit radikalleri ile radikal olmayan singlet oksijen, hidrojen peroksit ve peroksinitrit'tir (Liochev, 2013; Lushchak, 2014).

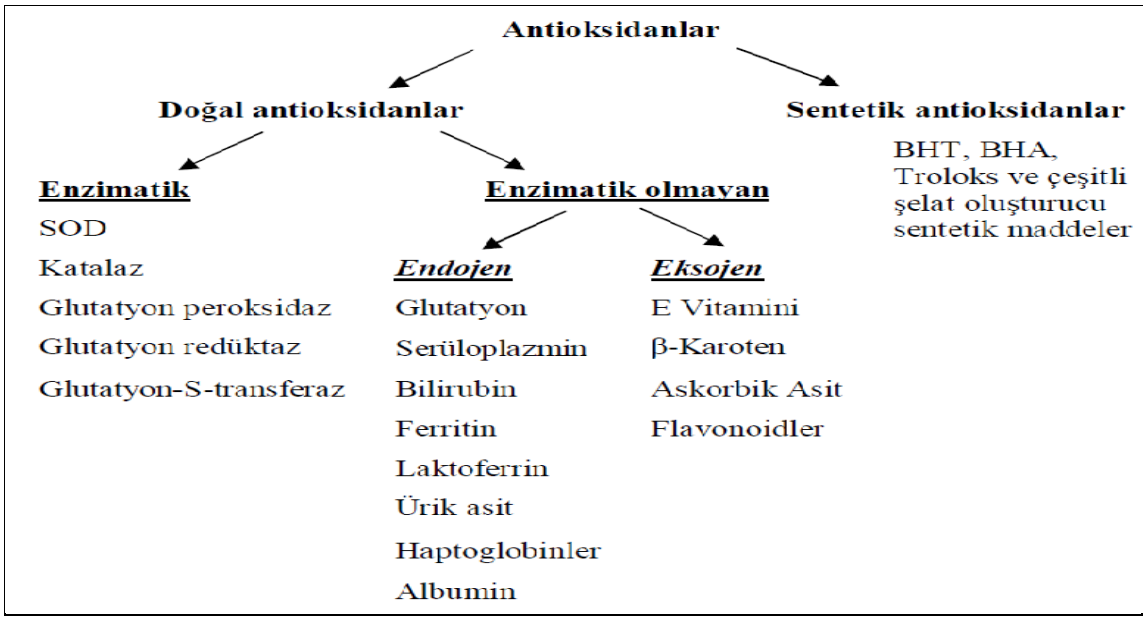
Yüksek reaktif özelliğe sahip olan bu radikaller, hücre membranına ve hücre yapısında bulunan lipid, protein, enzim, karbonhidrat ve nükleik asit gibi biyomolekküllere zarar vermektedir. Serbest radikal türlerinin etkisiyle meydana gelen bu hasarları engellemek için metabolizmada, savunma amaçlı mekanizmalar gelişmiştir. Bunlara antioksidan

savunma sistemleri veya kısaca antioksidanlar adı verilmektedir (Bounous ve Molson, 2003; Patekar ve ark., 2013). Antioksidan savunma sistemleri, oksidatif sterese karşı, reaktif oksijen türleri tarafından meydana gelen hasarları ortadan kaldırmak suretiyle ya da reaktif oksijen türlerinin oluşumunu engelleyerek veya azaltarak, karşı koyma şeklindedir (Derviş, 2011). Antioksidanlar metabolizma içerisinde hücrelere zarar vermeden, serbest radikalleri stabilize edip onların vereceği hasarları en aza indirgeyen moleküllerdir (Bounous ve Molson, 2003). Antioksidan,

- Kolayca emilebilmeli,
- Serbest radikallerin aktifliğini spesifik bir şekilde ortadan kaldırabilmeli,
- Doku ve vücut sıvılarında uygun bir seviyede bulunabilmeli,
- Redoks metalleriyle şelat oluşturabilmeli,
- Hem membranlarda hem de sıvı ortamlarda kolaylıkla fonksiyon görebilmelidir (Derviş, 2011).

Enzimatik antioksidanlar; katalaz, glutatyon peroksidaz, süperoksit dismutaz gibi enzimleri bulundururken, enzimatik olmayan antioksidanlar; askorbik asit, tokoferoller, karotenoidler ve fenolik bileşenler gibi genellikle besin kaynaklı olanlar ile glutatyon, albumin, bilirubin, seruloplazmin ve benzeri metabolit kaynaklı olanlar şeklinde sınıflandırılabilirler (Patekar ve ark., 2013; Walz ve ark., 2002).

Antioksidanlar farklı şekillerde sınıflandırılmış, metabolizmada bulundukları ve işlevde bulundukları yerlere göre plazma antioksidanları (beta karoten, askorbik asit, ürik asit seruloplazmin vs.), hücre membranında yer alan antioksidanlar (alfa-tokoferol) ve intrasellüler antioksidanlar (katalaz, süperoksit dismutaz, glutatyon peroksidaz vb.) olmak üzere veya aktiviteleri ve yapılarına göre enzimatik antioksidanlar ve enzimatik olmayan antioksidanlar olarak farklı şekillerde sınıflandırılmışlardır (Şekil 1) (Roginsky ve Lissi, 2005)



Şekil 1. Antioksidanların sınıflandırılması

Antioksidanlar oksidasyon zararlarını 4 farklı mekanizma ile önlerler:

1. **Temizleme etkisi:** Enzimler oksidan moleküllerini zayıflatarak oksijen ile reaksiyona girer ve oksijen konsantrasyonunu azaltırlar.

2. **Baskılama etkisi:** Flavonoidler ve vitaminler oksidanlara bir hidrojen atomu vererek hidroksil radikali yapısında bulunan hidrojen atomlarıyla bağ oluşturabilecek yapıdaki ürünleri temizler ve peroksidasyonun başlamasını engellerler.

3. **Onarma etkisi:** Serbest radikallerin meydana getirdiği hasarları onarırlar.

4. **Zincir koparma etkisi:** Oksidanları bağlar ve fonksiyonunu engelleyebilirler. Zincir kırıcı antioksidanlar fenoller, aromatik aminler ve yaygın olarak bulunan α-tokoferollerdir.

2.1.6. Fenolik Madde İçeriği

Bitkilerde bulunan en önemli bileşik gruplarını fenolik bileşikler oluşturmaktadır (Brovo, 1998). Fenolik asitler (aromatik karbonik asitler), fenolik bileşiklerin alt grubu olmakla beraber bitkilerdeki fenil-propanoid metabolizmasından meydana gelmektedir (Anklam, 1998). Flavonoidler, en az iki fenol alt birimine sahip olan fenolik

bileşiklerdir. Üç ya da daha fazla fenol alt birimine sahip olan bileşikler tanenler olarak tanımlanmaktadır. Genellikle fenolik asitler bir karboksilik fonksiyon grubuna sahip olan fenollerdir (Robbins, 2003).

Baldaki toplam fenolik bileşen miktarı ve kompozisyonu, arının nektar topladığı bitki türüne, nektarın toplanma metoduna, mevsimsel ve çevresel faktörlere, coğrafi orijinine ve de depolama koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Balda toplam fenolik madde miktarı 5 ile 1300 mg/kg arasında değişmektedir. Flavonoidler; flavononlar, flavonlar, izoflavonlar, antosiyaninler, flavonollar ve flavanlar olmak üzere altı ana gruba ayrılmaktadır (Peterson ve Dwyer, 1998). Balda yaygın olarak bulunan flavonoidlerin çoğu flavondan türevleşmektedir. Bunlar; mirisetin, rutin, kamferol, luteolin, apigenin, hesperetin, trisetin, pinostrobin, pinobanksin, flavon, krisin, pinonsembrin, galangin, ramnetin, naringenin'dir.

Balın flavonoidleri nektar, polen ve propolisten kaynaklanmaktadır. Propolis, bal kovanların doğal bir bileşimi olup, bileşikleri oldukça lipofilik olan balmumu ve çok hidrofilik olan bal arasında dağıtılmaktadır. Flavonoid içeriği, yaklaşık olarak, polende % 0.5, Propoliste % 10 ve balda yaklaşık % 0.005-0.01 dolaylarındadır (Ferreres ve ark., 1992).

Antimikrobiyel etki açısından önemli bir flavon olan pinocembrinin, salgı ballarında yoğun olarak bulunduğu saptanmıştır (Bogdanov, 1989). Büyük oranlarda salgı ballarını içeren orman ağaç çiçeği balları yaklaşık olarak 0.5 mg/100 g bal düzeyinden fazla protokateşik asit içermektedir. Bu bileşiğin bulunması, bu balın diğer bal çeşitlerin ayırt edilmesine yardımcı olmaktadır. Salgı ballarında, protokateşik asitin konsantrasyonu 0.34-0.68 mg/100 g bal dolayındadır (Joreg ve Sontag, 1992). Tablo 5'te fenolik madde grupları verilmiştir.

Tablo 5. Fenolik madde grupları (Karadeniz ve Ekşi, 2001)

Fenolik Asitler	Flavonoidler
Hidroksisinnamik asitler (C_6-C_3) - O-kumarik asit - P-kumarik asit - Kafeik asit - İzoferulik asit - Sinaptik asit	**Falavonlar** - Apigenin - Luteolin
	Flavanonlar - Narincetin - Hesperidin - Eriyodiktol - İzosakuranetin
Hidroksibenzoik asitler (C_6-C_1) - Salisilik asit - m-hidroksibenzoik asit - p-hidroksibenzoik asit - Protokateşik asit - Rezorsilik asit - Gentisik asit - Vanilik asit - İzovanilik asit - Sirinjit asit	**Flavonoller** - Kempferol - Quersetin - Mirisetin
	Kateşinler - Kateşin - Epikateşin - Gallokateşin - Epigallokateşin
	Antosiyanidinler - Siyanidin - Malvidin - Pelargonidin - Delfinidin
	Löykoantosiyanidinler - Löykosiyanidin - Löykodelfinidin
	Prosiyanidinler - Prosiyanidin dimer - Prosiyanidin oligomer - Prosiyanidin Polimer

2.1.7.Melissopalinoloji

Palinoloji, bitki polenini ve sporlarını inceleyen bilim dalıdır. Polen morfolojisiyle ilgili ilk çalışmalar 1675 yılında Malpighi ve 1682 yılında Grew tarafından yapılmıştır. Palinoloji terimini ilk kullananlar ise 1940 yılında Williams, Cardiff ve Hyde'dir. Baldaki polenlerin analizi ve analiz sonuçlarına göre bölgedeki nektarlı bitkilerinin tespiti, balın isimlendirilmesi ve balın kalitesinin belirlenmesi melissopalinolojinin konusunu meydana getirir. Balda en fazla hangi bitkinin poleni bulunmuş ise bal o bitkinin adı ile anılır (Sorkun, 1985).

Genellikle tek bir bitkiye ait baldaki polen düzeyi % 45'in üstünde ise bu ballar mono-flora bal olarak tanımlanmaktadır. Örneğin kestane balındaki polenlerin % 90'ının kestaneden gelmesi gerekir, buna karşın narenciye balındaki polenlerin % 10'unun narenciyeden gelmesi yeterlidir (Anklam, 1998; Louveaux ve ark., 1978; Von der Ohe ve ark., 2004). Bu yöntem bazı monofloral balların bitki orijinin tespit edilmesinde kullanılabilmekte olup bal o bitkinin ismi ile satışa sunulabilmektedir. Fakat polifloral balların poleni dominant polen olarak tayin edilemediğinden, bu yöntem tek başına yeterli olmamaktadır. Dolayısıyla, polifloral ballar elde edildikleri coğrafi bölgeye göre isimlendirilmektedir. Yapılan araştırmalarda, polifloral balların orijininin belirlenmesinde balın birçok özelliğinin birlikte incelenmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır (Rouf ve Bogdanov, 2004; Anupama ve ark., 2003; Anklam, 1998).

Bu nedenle balda bulunan polenlerin miktarları her zaman balın elde edildiği nektar ile orantılı değildir. Dolayısıyla saf mono-flora ballarla veya deneysel olarak tek bir çiçekten elde edilmiş ballarla yapılmış çalışmalar bazı bitki balları için bu yöntemin kullanılabilmesine imkân vermektedir (Maurizio, 1979).

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bal arılarının bal yapmaya başlaması yaklaşık olarak 20 milyon yıl öncesine dayanmaktadır. Ancak, insanoğlu 10 bin yıl önce balı besin olarak kullanmaya başlamıştır (Crane, 1983). 19. Yüzyıla kadar arıcılık ilkel olarak yapılırken 20. Yüzyıla gelindiğinde modern üretime geçiş yapılmış, ıslah ve genetik çalışmalarına ağırlık verilmeye başlanmıştır (Sarıöz, 2006).

White ve ark. (2001) Browne (1908)'e atfen 100 Amerikan çiçek ve salgı balları üzerinde yaptığı çalışmaları balın bileşimi ile ilgili ilk standart çalışma kabul edilmiştir. Bunun sonucunda çiçek ballarında yaklaşık % 74.98 invert şeker, % 17.7 nem, % 1.90 sakkaroz, % 1.51 dekstrin, % 0.08 serbest asit (formik asit) ve % 0.18 kül olduğunu tespit etmiştir

Balın toplam fenolik içeriği ile antioksidan aktivitesi arasında ilişki olduğu ve antioksidan aktivitenin esasen fenolik bileşiklerden kaynaklandığı bildirilmektedir. Bu nedenle koyu renkli ballarda bol miktarda fenolik bileşik bulunduğu ve bu tip balların askorbik asit veya E vitaminine göre daha güçlü antioksidan oldukları bildirilmektedir (Aljadi ve Kumaruddin, 2004; Haroun, 2006). Nagai ve ark., (2001)'e göre, ısıl işlem uygulanan ballarda B_1, B_2 ve C vitaminleri parçalanırken peroksidaz ve katalaz enzimlerinin yıkımı sonucu antioksidan aktivitesi hızla düşmektedir.

Perez ve ark. (2008) İspanya'nın salgı ballarının nektar ballarına kıyasla daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu ve salgı balının orijininin belirlenmesinde polifenol içeriğinden yararlanılması gerektiğini belirtmişlerdir. Sanzve ark. (2005)'na göre ise, İspanya bölgesindeki ballarda toplam polifenol içeriği yaklaşık olarak 0.78 mg/kg'dır.

Fenolik bileşikler, bitkilerde bulunan en önemli bileşiklerdir (Bravo, 1998). Fenolik asitler (aromatik karbonik asitler), fenolik bileşiklerin alt grubudur ve bitkilerdeki fenil-

propanoid metabolizmasından meydana geldiği bildirilmiştir (Anklam, 1998). Fenolik asitler bütün bitkilerde bulunur.

Türkiye'nin farklı bölgelerinde üretilen bazı çiçek ve salgı ballarının fenolik asit ve flavonoid profillerinin belirlenmesi amacıyla yapılan bir araştırmada, en koyu renkli bal olan kestane balının en yüksek toplam fenolik madde içerdiğine (0.05 mg/g GAE) dair bulgular elde edilmiştir (Haroun, 2006). Dimitrova ve ark. (2007)'in farklı bal numunelerinde yaptıkları çalışmalarda 17 farklı fenolik asidi 0.05-320.38 mg/kg arasında bulmuşlardır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Bal Numuneleri

Bu çalışmada kullanılan bal örnekleri Türkiye'nin farklı bölgelerindeki arıcılardan ilk sağım balları olarak 2016 yılında toplanmıştır. Türkiye'nin farklı illerinden (Muğla, Edirne, Antalya, Isparta, Zonguldak, Diyarbakır, Bursa, Mersin, Artvin, Şanlıurfa) illerinden 18 farklı bal toplamda 48 bal örneği arıcılara gidilmek suretiyle temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan çiçek balları; akasya, ayçiçek, narenciye, lavanta, kişniş, sütleğen, ormangülü, kestane, keçiboynuzu, kekik, kolza, ıhlamur, kabak, hayıt, çörekotu, devedikeni ve salgı balları ise çam ve meşe ballarıdır (Şekil 2, Tablo 6).

Bütün bal örnekleri karanlık ve serin ortamda muhafaza edilmiştir. Numunelerde yapılan tüm analizler, balların üretildiği yıl içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Analizde kullanılan bal örnekleri

Tablo 6. Bal çeşitleri, botanik ve coğrafik orijinleri

Sıra No	Bal çeşitleri	N	Balın Botanik orijini	Coğrafik orijini
1	Akasya	3	*Acacia P. Mill.* L.	Muğla
2	Ayçiçek	3	*Helianthus annus* L.	Edirne
3	Çam	4	*Pinus spp.*	Muğla
4	Çörekotu	2	*Nigella sativa* L..	Antalya
5	Hayıt	2	*Vitex agnus-castus*	Isparta
6	Ihlamur	3	*Tilia platyphyllos Scop.*	Zonguldak
7	Kabak	3	*Cucurbita pepo* L.	Antalya
8	Kolza	2	*Brassica napus* L.	Diyarbakır
9	Keçiboynuzu	3	*Ceratonia siliqua* L.	Antalya
10	Kekik	3	*Thymus vulgaris*	Isparta
11	Kestane	4	*Castanea sativa Miller*	Bursa
12	Kişniş	2	*Coriandrum sativum* L.	Antalya
13	Lavanta	3	*Lavandula stoechas* L.	Isparta
14	Meşe	2	*Quercus robur* L.	Zonguldak
15	Narenciye	2	*Citrus spp.*	Mersin
16	Orman gülü	3	*Rhododendron* L.	Artvin
17	Sütleğen (Haşur)	2	*Euphorbia macroclada Boiss.*	Şanlıurfa
18	Devedikeni	2	*Slybum marianum* L.	Diyarbakır

4.2. Yöntem

4.2.1. Melissopalinoloji

Balın mikroskobik incelenmesi için uygulanan yöntem, uluslararası arıcılık otoriteleri tarafından kabul görülen Louveaux ve ark. (1978) tarafından geliştirilen metod ile yapıldı. Balın su içerisinde çözülmesini sağlamak amacıyla bal örneklerinin konulduğu kavanozlar sıcaklığı yaklaşık 45^{o}C'lik su banyosunda 10-15 dakika bekletildi ve bir baget yardımıyla karıştırılarak homojen olması sağlandı. Bu bal stoklarından 5 g bal ile 10 g distile su falkon tüplerinde karıştırıldı, karışım vortekslenerek 6500 rpm'de 20 dakika santrifüj edildikten sonra santrifüj edilen tüplerin süpernatant kısmı dökülerek

bir kurutma kağıdı üzerine ters çevrilip suyun iyice süzülmesi sağlandı. Çökelti gliserin jelatin (1 mm^3) ile iyice bulaşık hale getirilerek lam üzerine konulup ısıtma tablasında lam üzerine yayıldı ve lamel ile kapatıldı. Her bir bal örneği için 4 ayrı (paralel) preparat hazırlandı. Hazırlanan preparatlar inceleme sırasında net görüntü elde etmek için preparatlar ters çevrilerek yaklaşık 12 saat bekletilerek incelemeye hazır hale getirildi (Louveaux ve ark., 1978).

Gliserin-jelatin hazırlanmasında Charpin ve Suringach (1974), tarafından geliştrilen yöntem kullanılmıştır. 7 gram jelatin, 42 ml distile su içinde 2 saat bekletilerek şişmesi sağlandı. Bu karışım üzerine 50 ml gliserin ilave edilip iki madde, 45-50 ^oC'lik sıcaklıktaki su banyosunda iyice eriyinceye kadar 10-15 dakika tutuldu. Karışımı bakteri ve mantar enfeksiyonundan korumak için 1 gram safranin, fenol ya da % 2-3 oranında asetik fenil eklendi. Bu karışım 80 ^oC'ye kadar ısıtıldı ve daha sonra boya maddesi olarak 1-2 ml bazik fuksin ilave edildi. Karışımda hava kabarcıklarının olmaması için kaynatılmadı. Hazırlanmış olan karışım cam pamuğundan süzüldükten sonra petri kaplarına eşit dağılacak şekilde döküldü ve soğumaya bırakıldı.

4.2.2. Toplam Fenolik madde tayini

Balda toplam fenolik madde içeriği, Folin-Ciocalteu yöntemi ile belirlenmiş ve spektrofotometrik olarak okunmuştur (Singleton ve Rossi, 1965). Bal numuneleri; 1 g bal, 4 mL (1:4 oranında 4 kat seyreltilmiş) metanol ile tamamlanıp vorteksle iyice eritilmesi sağlanarak hazırlanan solüsyon Whatman No.1kağıdından filtre edildi. Örneklerin stok konsantrasyonları 200.000 ppm olacak şekilde hazırlandı. Her bal örneğinden 5 paralel (tekrar) hazırlandı. Oda sıcaklığında ve karanlıkta 2 saat inkübasyona bırakıldı. Sonra elde edilen karışımların absorbansı spektrometrede 765 nm dalga boyunda köre karşı okundu. Örneklerin spekrofotometrede okunan değerleri gallik asidin regresyon katsayısı kullanılarak hazırlanan formüle göre dönüştürüldü. Örnekleri toplam fenolik madde içerikleri mg gallik asit eşdeğer (GAE/ 100 g bal) olarak ifade edildi (Silici ve ark., 2010).

4.2.3. Antioksidan aktivite tayini

Gıdaların antioksidan aktivite tayinin belirlenmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu çalışmadaki Bal numunelerinin antioksidant aktiviteleri fosfomolibden metoduyla

tayin edilmiştir (Prieto ve ark., 1999) ve askorbik aside oranlanarak ifade edilmiştir. Her bir bal örneğinden 1 g bal üzerine 9 mL metanol eklenerek vorteks ile iyice eritildi ve solüsyon Whatman No. 1 kâğıdından filtre edildi. Stok 100.000 ppm (Örneğin durumuna göre stok 1'de 1 mL stok + 9 mL metanol ile seyreltildi) olarak hazır duruma getirildi. Hazırlanan solüsyonlar standa dizilerek 95 ^{o}C su banyosunda 90 dakika bekletildi sonra musluk suyunda soğutuldu. Örneklerin absorbansı spektrofotometrede 695 nm dalga boyunda köre karşı okundu. Daha sonra askorbik asitin konsantrasyonları oluşturuldu. Askorbik asidin konsantrasyonlarının spektrofotometrede okunan değerlerinden bir regrasyon doğrusu oluşturuldu. Örneklerin spekrofotometrede okunan değerleri askorbik asidin regresyon katsayısı kullanılarak hazırlanan formüle göre dönüştürüldü. Bal örneklerinin antioksidan aktivite değerleri mg askorbik asit eşdeğer (AAE/1 g bal) olarak ifade edildi (Silici ve ark., 2010).

4.2.4. Antiradikal aktivite tayini

Numunelerin serbest radikal temizleme aktiviteleri, analiz protokollerinde bazı modifikasyonlar yapılarak DPPH (2,2 diphenyl-1-picrylhydrazyl) metodu ile belirlendi (Gyamfi ve ark., 1999). Bal örneğinden 1 g bal ve 4 mL metanol karıştırılarak vortekleme suretiye iyice karıştırılıp erimesi sağlandı. Hazırlanan solusyon Whatman No. 1'den süzüldü. Örneklerin konsantrasyonu 200.000 ppm stok olarak alındı. Bu çözeltiden 100 µl'lik sıvı bölüntüler alınarak metanolde hazırlanmış (1000 µl 6×10^{-5} M DPPH) 3900 µl DPPH (reaktif) eklendi ve karışım oda sıcaklığında ve karanlıkta 2 saat bekletildi. Absorbansları, spektrofotometrede 517 nm dalga boyunda okundu.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Melissopalinolojik (Balda polen) Analizi

Çalışmada kullanılan bütün ballar üreticiden kendi beyanları doğrultusunda monofloral bal olarak toplanmıştır. Öncelikle preparatların içerisindeki polen çeşitleri ayrı ayrı incelenmiş ve hangi bitkiye ait olduğu teşhis edilmiştir. Daha sonra başa dönülerek her bir preparat sol üst köşeden başlanarak ve bitki çeşitleri de dikkate alınarak her 4 preparatta toplam 1000 polen buluncaya kadar sayılmıştır. Elde edilen değerlerden preparatların polen yüzdesi hesaplanmıştır.

Palinolojik analiz sonucunda: kestane, çam, meşe, narenciye, ıhlamur, ayçiçeği, ormangülü, lavanta, sütleğen ve keçiboynuzu ballarının tamamı monofloral bal olarak teşhis edildi. Diğer balların polen içerikleri örnekten örneğe değişiklik göstermiştir. Çalışılan bu balların polen verileri Tablo 7'de verilmiştir.

5.2. Balda Toplam Fenolik Madde miktarının belirlenmesi

Folin-Ciocalteu reaktifi kullanılmak suretiyle yapılan fenolik madde tayininde en çok kullanılan standart bileşik gallik asittir. Bu sebeple gallik asitten standart bir grafik hazırlandı. Toplam fenolik madde içeriği, standart eğri grafiğinden yararlanılarak hesaplandı ve elde edilen sonuçlar gallik asit eşdeğeri (mg/100 g ekstre) olarak ifade edildi (Singleton ve Rossi, 1965). Bal numunelerinden elde edilen metanol ekstrelerinin 100 g'ındaki toplam fenolik madde miktarları Tablo 8'de verilmektedir. Bu sonuçlara göre çalışmada kullanılan bal örnekleri için en yüksek ve en düşük toplam fenolik madde miktarları sırasıyla; kestane balında 212.06 ve 70.60 mg GAE/100 g bal olarak bulunmuştur.

5.3. Antioksidant aktivitenin belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan metanol ile hazırlanmış bal örneklerinin antioksidan kapasitesi spektrofotometrik fosfomolibden yöntemine göre yapılmıştır (Prieto, Pineda ve Aguilar, 1999). Bal örneklerinin toplam antioksidan kapasitesinin belirlenmesinde 5 paralel tekrar yapılmış olup ortalama değerler alındı ve örneklerin absorbansı spektrofotometrede 695 nm dalga boyunda köre karşı okundu. Yapılan okumalardan elde edilen verilerin askorbik aside oranı (mg AAE/1 g bal) şeklinde ifade edildi ($p<0.05$). Balların antioksidan aktiviteleri Tablo 9'da verilmiştir. Tablo 9'da görüldüğü gibi bal numunelerinin antioksidan aktiviteleri mg AAE/g bal olarak en yüksek 138.28 narenciye balında ve en düşük de 38.30 ile lavanta balında gözlenmiştir.

5.4. Antiradikal aktivitenin belirlenmesi

Numunelerin serbest radikal temizleme aktivitesi, DPPH (2,2diphenyl-1-picrylhydrazyl) metodu ile gerçekleştirilmiştir (Gyamfi ve ark., 1999). DPPH radikali satın alınabilen ticari bir radikal olup, 517 nm dalga boyunda maksimum absorbans değeri verebilmektedir. Metanolde hazırlanmış (1000 µl $6x10^{-5}$ M DPPH) ile 100 µl bal ekstresinden alınıp karıştırıldı (3900 µl DPPH reaktifi). İki kontrole örnek yerine metanol konularak 3900 µl DPPH (raktif) eklendi. Oda sıcaklığında 2 saat bekletildikten sonra 517 nm dalga boyunda köre karşı okundu. Antiradikal aktivite (%) değerleri aşağıdaki formül kullanılarak inhibisyon değerleri şeklinde belirlenmiştir.

$$\% \text{ İnhibisyon}=[(Abs_{Kontrol}-Abs_{Örnek})/Abs_{Kontrol})*100]$$

Bal özütlerinden DPPH radikali giderme aktivitesi ile ilgili 5 parallel tekrar yapıldı. Ölçümler $p<0.05$ güven aralığında hesaplanmıştır. Balların DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) metodu kullanılarak belirlenen antiradikal aktiviteleri en düşük kekik balı 7.47 ve en yüksek kestane balı 66.02 % inhibisyon olarak tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo10'da verilmiştir.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bal, geçmişten günümüze kadar hem şifa hem de besin kaynağı olarak insanoğlu tarafından kullanılagelmiştir (Apana ve ark.,1999; Kaskoenien ve ark., 2009). Balın yapısında bulunan bileşiklerin büyük bir kısmını karbonhidratlardan meydana gelmektedir. Balın bileşimi nektarın alındığı floraya, coğrafik özelliklere, iklim koşullarına, balın üretim şekline ve bal arısının ırkına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Kaskoenien, 2010).

Türkiye bal üretimi ve çeşitliliği bakımından dünyanın en iyi potansiyeline sahip olmasına rağmen balların bioaktif özellikleri, bal çeşitleri ve yararlılıkları konusundaki çalışmaları yeterli seviyeye ulaşamamıştır. Bu nedenle, bu çalışmada Türkiye florasına ait farklı bölgelerden toplanmış 18 farklı monofloral toplam 48 bal örneğinin biyoaktif özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Çalışmada yapılan polen analizi sonucunda arıcılardan etiketlenmiş olarak alınan balların hepsinin monofloral bal olmadığı tespit edilmiştir. İncelenen ballarda polenleri dominant olanlar; kestane, çam, meşe, narenciye, ıhlamur, ayçiçeği, ormangülü, lavanta, sütleğen, ve keçiboynuzu ballarıdır. Tüm bal numuneleri içerisinde akasya, çörekotu, hayıt, kabak, kolza, kekik, kişniş ve devedikeni ballarının polenlerinin ise sekonder seviyelerde olduğu teşhis edilmiştir (Tablo 7). Çalışmada balların Folin-Ciocalteu metodu ile saptanan toplam fenolik madde içerikleri düşükten yükseğe doğru sırasıyla;

kolza<kabak<narenciye<akasya<hayıt<devedikeni<ayçiçeği<ıhlamur<kişni<lavanta< keçiboynuzu <sütleğen<kekik<ormangülü<çörekotu<çam<meşe ve kestane

balları şeklindedir. Bal örneklerinin toplam fenolik madde miktarları arasında istatiksel olarak farklar olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$) (Tablo 8).

Yapılan analiz sonucunda balların toplam fenolik içerikleri 70.60-212.06 mg GAE/100 g bal arasında değişmiştir. Toplam fenolik madde miktarı en düşük 70.60 mg GAE/100 g bal ile kolza balına ve en yüksek 212.06 mg GAE/100 g bal ile kestane balına aittir.

Koyu renkli balların fenolik bileşiklerce zengin olduğu ve dolayısıyla fenolik madde içeriği yüksek olan doğal ürünlerin antioksidan aktivitelerinin de fazla olmasıyla ilişkilendirilir ki bu ilişkiler yapılan pek çok bilimsel çalışmalar da bildirilmiştir (Al-Mamary ve ark., 2002; Küçük ve ark., 2007 ; Kolaylı ve ark., 2008).

Lachman ve ark. (2010), 40 adet Çek balında antioksidan aktivite ile toplam fenolik içeriklerini belirlemişleridir. Bu balların fenolik madde miktarını Folin-Ciocalteu yöntemi ile antioksidan aktiviteyi FRAP, DPPH ve ABTS yöntemleriyle yapmışlardır. Araştırıcılar balların toplam fenolik madde içeriklerinin 83.60-242.52 mg gallik asit/kg arasında değiştiğini bulmuşlardır. Mevcut bu çalışmada ise balların toplam fenolik madde içerikleri 70.59-212.06 mg GAE/100 g bal aralığındadır. Analizler sonucunda en yüksek fenolik içeriğin kestane ve salgı ballarında, en düşük ise kolza balında olduğu saptanmıştır.

Haroun (2006) tarafından yapılan bir çalışmada kestane ballarının toplam fenolik madde içeriğinin 33.37-77.40 mg GAE/100 g bal arasında değiştiği bildirilmiştir. Bu çalışmada incelenen kestane balının fenolik madde içeriğinin araştırıcının bildirdiği değerlerden yüksek olduğu tespit edilmiştir

Akbulut ve ark. (2009), yaptığı bir araştırmada Muğla'nın değişik bölgelerinden 15 adet kızılçam balı numunesinin antioksidan aktivitelerinin analizine ilaveten toplam fenolik madde içeriklerini de incelemiştir. Yapılan toplam fenolik madde tayinine göre balların polifenol içeriklerini gallik asit eşdeğerliğine göre hesaplanmış ve 234.9-394.0 mg/100 g aralığında olduğunu tespit etmişlerdir. Bu araştırıcılar çalışmalarının sonucunda da antioksidan aktivite ile polifenol içeriği arasında anlamlı bir ilişki olduğunu bildirmişlerdir.

Silici ve Özkök (2016)'ün arı ürünleri (bal, polen, arı sütü, propolis) ve onların karışımlarından oluşan 66 tane örneğin toplam fenolik içeriği, antioksidan aktivite ve antiradikal aktivitelerini belirlemek amacıyla 1,1- diphenyl-2-picryl hydrazyl (DPPH) metoduyla yaptıkları bir araştırmada bal örneklerinin toplam fenolik madde içeriklerini 57.59-261.71 mg GAE/100 g bal arasında tespit etmişleridir. Araştırıcılar inceledikleri ballar arasında toplam fenolik madde içeriğinin en düşük 57.59 mg GAE/100 g bal değeri ile narenciye balında ve en yüksek 261.71 mg GAE/100 g bal ile kestane balında olduğu bildirmişlerdir.

Bu çalışmadan elde edilen bulgulara göre narenciye balının toplam fenolik madde içeriği 97.47 mg GAE/100 g bal ile Silici ve Özkök (2016), buldukları değerden (57.59 mg GAE/100 g) daha yüksektir. Kestane balında ise 212.06 mg GAE/100 g tespit edilmesine karşın, Silici ve Özkök, (2016) tarafından bulunan değerden düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla toplam fenolik madde içeriğinin balların alındığı bitki orijinine, iklimsel koşullara ve çevresel faktörlere bağlı olarak değişebildiği söylenebilir.

Al ve ark. (2009), ayçiçeği, ıhlamur ve karışık çiçek ballarında biyoaktivite çalışmaları yapmışlar toplam fenolik madde miktarını ayçiçeğinde 45.00, ıhlamurda 38.00 ve karışık çiçek balında 23.00 mg GAE/100 g olarak bulmuşlardır. Yapılan bu çalışmada ise toplam fenolik madde içeriği ayçiçeği balında110.17 ve ıhlamurda 116.89 GAE/100 g bal olduğu saptanmıştır.

Ballarda antioksidan özelliklerden sorumlu olan bileşenlerin başında fenolik bileşikler gelmektedir (Silici ve ark., 2013; Santos-Buelga ve ark., 2012).

Antioksidan aktivite analizi yapılan ballarda en yüksek aktivite narenciye 138.28 mg AAE/g ve en düşük lavanta balında 38.30mg AAE/g ürün olarak tespit edilmiştir. Test edilen örneklerin antioksidan aktiviteleri en yüksek ballar; narenciye, kişniş ve hayıt balları olup, antioksidan aktivite değerleri sırasıyla; 138.28, 135.26 ile 129.57 mg AAE/g olmuştur. En düşük antioksidan aktiviteye sahip ballar ise lavanta 38.30 ve kabak 45.80 mg AAE/g balları olarak saptanmıştır. Bal örneklerinin fosfomolibden yöntemi ile belirlenen antioksidan aktiviteleri düşükten yükseğe doğru sırasıyla;

lavanta<kabak<ormangülü<meşe<çam<ıhlamur<kanola<keçiboynuzu<kekik<kestane <çörekotu<akasya<sütleğen(haşur)<ayçiçeği<devedikeni<hayıt<kişniş<narenciye

balları olarak tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 9'da verilmiştir.

Buratti ve ark. (2007), balların antioksidan aktiviteleri arasındaki farklılıkları balların farklı coğrafik orijinine, çevre ve iklim koşullarına yani sıcaklık, nem, toprağın yapısı gibi faktörlere bağlı olabileceğini belirtmişlerdir.

Balların DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) metodu kullanılarak belirlenen antiradikal aktiviteleri en düşük kekik balı 7.47 ve en yüksek kestane balında 66.02 % inhibisyon olarak tespit edilmiştir (Tablo10). Balların toplam antiradikal aktiviteleri yüksekten düşüğe doğru sırasıyla;

Kestane>lavanta>kolza>kişniş>devedikeni>ayçiçeği>meşe>çam>keçiboynuzu>kabak> akasya>ıhlamur>narenciye>sütleyen>çörekotu>hayıt>ormangülü>kekik

Şeklinde olmuştur. Ballar çeşitleri arasında toplam antiradikal aktiviteler bakımından istatistikî olarak önemli farklılık tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Akbulut ve ark. (2009), Türkiye'nin Muğla ve çevresinden topladığı 14 adet çam balında fizikokimyasal analizler, fenolik içerikleri ve antiradikal aktvite üzerine çalışmalar yapmışlardır. Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılarak toplam fenolik madde içeriklerini ortalama olarak 323.8 mg GAE /100 g, DPPH metoduyla antiradikal aktiviteyi 35.32 (DPPH, $IC_{50)}$ olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte antiradikal aktivite ile fenolik içerik arasında yüksek bir korelasyon olduğunu bildirmişlerdir ($r=0.887$). Çalışmalarının sonuçlarına göre çam ballarının iyi bir antioksidan kaynağı olabileceğinin önemini vurgulamışlardır. Yaptığımız incelemeler göstermiştir ki çam balında toplam fenolik madde miktarı Akbulut ve ark. (2009)'nin bulduğu değerden daha düşük olmakla birlikte antiradikal aktivite araştırmacıların bulgularına (40.05 % inhibisyon) yakındır.

Bertoncelj ve ark.(2007), Slovenya'nın 7 bal çeşidinden toplamış Folin-Ciocalteu metodu ile fenolik miktarlarını, FRAP yöntemiyle antioksidan aktivitesini ve DPPH (1,1 diphenyl-2- Picrylhydrazyl) metodu ile antiradikal aktivitelerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda toplam fenolik içeriği; en düşük 44.8 (mg gallik asit/kg)

ile akasya ballarında, antioksidan aktiviteyi en düşük 71.0 (IM Fe (II) ile yine akasya balında bununla birlikte antiradikal aktiviteyi en yüksek 53.8 % inhibisyon ile akasya ballarında saptamışlar.

Bu çalışmada bulunan bulgular, akasya balındaki toplam fenolik madde içeriği 103.46 mg GAE/100 g, antioksidan aktivite; 83.78 mg AAE/g madde, antiradikal aktivite; 17.38 % inhibisyon sonucu ile akasya balının toplam fenolik içeriği ve antioksidan aktivitenin Bertoncelj ve ark. (2007), buldukları değerden yüksek olduğu, antiradikal aktivitenin ise düşük olduğu tespit edilmiştir.

Ülkemizin çok zengin floraya sahip olması çok sayıda farklı monofloral bal üretimini mümkün kılmaktadır. Bu araştırmada temin edilebilen bal örneklerinin polen ve biyoaktif özellikleri belirlenmiş ve bu anlamda literatüre katkı sağlanmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda bu çalışmada yer verilemeyen diğer bal tiplerinin araştırılması bu konudaki eksikliği tamamlayacak nitelikte olacaktır.

Tablo 7. Bal örneklerinin polen analizi

No	Bal çeşitleri	N	Polen frekansı (%)
1	Akasya	3	39.7
2	Ayçiçek	3	38.85-dominant*
3	Çam	4	HDE/P>3*
4	Çörekotu	2	37.38
5	Hayıt	2	40.6
6	Ihlamur	3	41.43 -dominant*
7	Kabak	3	40.25
8	Kolza	2	41.77
9	Keçiboynuzu	3	39.15 -dominant*
10	Kekik	3	36.87
11	Kestane	4	HDE/P>3*
12	Kişniş	2	40.97
13	Lavanta	3	41.85 -dominant*
14	Meşe	2	HDE/P>3*
15	Narenciye	2	38.92-dominant*
16	Ormangülü	3	35.21 -dominant*
17	Sütleğen	2	40.72 -dominant*
18	Devedikeni	2	41.45

*Dominant (% 45 ve üzeri), sekonder (% 16-44 değer arasında), minör (% 3-15 değer aralığında) ve eser(% 3'ten az)

Tablo 8. Bal örneklerinin toplam fenolik madde içerikleri (Ortalama±Standart Hata)

No	Bal çeşitleri	N	Toplam Fenolik Madde (mg GAE/100 g bal)
1	Akasya	3	103.45±3.37^{bc*}
2	Ayçiçek	3	110.17±4.70^{bc}
3	Çam	4	192.30±18.03^{f}
4	Çörekotu	2	190.13±5.34^{f}
5	Hayıt	2	106.47±5.28^{bc}
6	Ihlamur	3	116.90±10.00^{c}
7	Kabak	3	75.60±2.51^{a}
8	Kolza	2	70.60±8.01^{a}
9	Keçiboynuzu	3	153.40±6.71^{de}
10	Kekik	3	158.25±13.96^{de}
11	Kestane	4	212.06±12.41^{g}
12	Kişniş	2	118.92±6.58^{c}
13	Lavanta	3	145.12±7.30^{d}
14	Meşe	2	209.00±32.66^{g}
15	Narenciye	2	97.47±2.58^{b}
16	Ormangülü	3	165.35±9.55^{e}
17	Sütleğen	2	153.04±2.83^{de}
18	Devedikeni	2	108.73±3.56^{bc}

*Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak farklı grupları temsil etmektedir ($p<0.05$).

Tablo 9. Bal örneklerinin antioksidan aktiviteleri (Ortalama±Standart Hata)

No	Bal çeşitleri	N	Antioksidan Aktivite (mg AAE/g bal)
1	Akasya	3	83.78±1.71^{g*}
2	Ayçiçek	3	98.88±1.44^{h}
3	Çam	4	63.42±7.81^{cd}
4	Çörekotu	2	82.40±1.76^{fg}
5	Hayıt	2	129.57±11.63^{i}
6	Ihlamur	3	67.61±12.18^{de}
7	Kabak	3	45.80±5.56^{ab}
8	Kolza	2	70.93±5.40^{def}
9	Keçiboynuzu	3	74.41±3.40^{defg}
10	Kekik	3	77.07±1.11^{efg}
11	Kestane	4	79.57±2.20^{fg}
12	Kişniş	2	135.26±1.77^{i}
13	Lavanta	3	38.30±7.14^{a}
14	Meşe	2	56.36±21.09^{bc}
15	Narenciye	2	138.28±2.71^{i}
16	Ormangülü	3	48.70±3.15^{ab}
17	Sütleğen	2	84.12±2.03^{g}
18	Devedikeni	2	103.42±1.99^{h}

*Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak farklı grupları temsil etmektedir ($p<0.05$).

Tablo 10. Bal örneklerinin antiradikal aktiviteleri

No	Bal çeşitleri	N	Antiradikal Aktivite (% inhibisyon)
1	Akasya	3	17.39±1.38^{bc}
2	Ayçiçek	3	41.83±1.90^{de}
3	Çam	4	40.05±22.06^{de}
4	Çörekotu	2	11.00±0.64^{ab}
5	Hayıt	2	10.33±0.31^{ab}
6	Ihlamur	3	14.19±2.39^{abc}
7	Kabak	3	17.47±1.76^{bc}
8	Kolza	2	46.88±1.96^{e}
9	Keçiboynuzu	3	20.94±1.21^{c}
10	Kekik	3	7.47±1.29^{a}
11	Kestane	4	66.02±0.97^{f}
12	Kişniş	2	44.09±0.12^{de}
13	Lavanta	3	64.83±0.37^{f}
14	Meşe	2	41.63±1.29^{de}
15	Narenciye	2	12.64±1.47^{abc}
16	Ormangülü	3	7.61±1.06^{a}
17	Sütleğen	2	11.43±0.78^{ab}
18	Devedikeni	2	43.69±0.28^{de}

*****Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak farklı grupları temsil etmektedir ($p<0.05$).

KAYNAKLAR

Akbulut, M., Özcan, M. M., & Çoklar, H. (2009). Evaluation of antioxidant activity, phenolic, mineral contents and some physicochemical properties of several pine honeys collected from Western Anatolia. **International journal of food sciences and nutrition**, **60**(7), 577-589.

Al, M. L., Daniel, D., Moise, A., Bobis, O., Laslo, L., & Bogdanov, S. (2009). Physico-chemical and bioactive properties of different floral origin honeys from Romania. **Food Chemistry**, **112**(4), 863-867.

Aljadi, A. M.,& Kamaruddin, M. Y. (2004). Evaluation of the phenolic contents and antioxidant capacities of two Malaysian floral honeys. **Food Chemistry**, **85**(4), 513-518.

Al-Mamary, M., Al-Meeri, A., & Al-Habori, M. (2002). Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. **Nutrition research**, **22**(9), 1041-1047.

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, 2004. **www.dogaaricilik.com.tr** (Erişim: 12 Haziran 2017).

Anonim, 2012. Tarımsal Ekonomik Göstergeler. [**http://www.tarim.gov.tr**] ,(Erişim: 27 Temmuz 2017).

Anonim, 2012. Türk Gıda Kodeksi 2012/58 Sayılı Bal Tebliği, [**http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ** (2012-58.html] , (Erişim: 12 Eylül 2017).

Anonim, 2014. **http://www.fao.org/home/en/**, (Erişim: 21.09.2017).

Anupama, D., Bhat, K. K., & Sapna, V. K. (2003). Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. **Food Research International**,**36**(2), 183-191.

Aparna, A. R.,& Rajalakshmi, D. (1999). Honey—its characteristics, sensory aspects, andapplications. **Food Reviews International**, **15**(4), 455-471.

Baytop, T. (1999). Türkiye'de Bitkiler İle Tedavi (Geçmişte ve Bugün) 2. Baskı. Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul.

Bertoncelj, J., Doberšek, U., Jamnik, M., & Golob, T. (2007). Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. **Food Chemistry**,**105**(2), 822-828.

Bogdanov, S. (1989). Determination of pinocembrin in honey using HPLC. **Journal of Apicultural Research**, **28**(1), 55-57.

Bogdanov, S., Vit, P., & Kilchenmann, V. (1996). Sugar profiles and conductivity of stingless bee honeys from Venezuela. **Apidologie**, **27**(6), 445-450.

Boots, A. W., Haenen, G. R., & Bast, A. (2008). Health effects of quercetin: from antioxidant to nutraceutical. **European journal of pharmacology**, **585**(2), 325-337.

Bounous, G., Molson, J.H. (2003), The Antioxidant system. **Anticancer Research, 23**: 1411-1416.

Bravo, L. (1998), Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolis and Nutritional Significance, **Nutrition Reviews. 56**(11): 317-333.

Buratti, S., Benedetti, S., Cosio, M. S. (2007), Evaluation of the antioxidant power of honey, propolis and royal jelly by amperometric flow injection analysis. **Talanta, 71:** 1387–1392.

Cavia, M. M., Fernández-Muiño, M. A., Gömez-Alonso, E., Montes-Pérez, M. J., Huidobro, J. F., & Sancho, M. T. (2002). Evolution of fructose and glucose in honey over one year: influence of induced granulation. **Food Chemistry**, **78**(2), 157-161.

Cervantes, M. R., Novelo, S. G., & Duch, E. S. (2000). Effect of the temporary thermic treatment of honey on variation of the quality of the same during storage.**Apiacta**, **35**, 4.

Ceylan, A. (1996), Tıbbi Bitkiler-2. (Uçucu Yağ Bitkileri) Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Yayın No: 481

Charpin, J., and Surinyach, R. (1974), Atlas of European Allergenic Pollen. Paris: Sandoz Editions.

Charpin, J., Suringach, R. and Frankland, A.W. (1974), "Atlas of European Allergenic Pollens",Sandoz Editions, Paris.

Costa, L. S. M., Albuquerque, M. L. S., Trugo, L. C., Quinteiro, L. M. C., Barth, O. M., Ribeiro, M., & De Maria, C. A. B. (1999). Determination of non-volatile compounds of different botanical origin Brazilian honeys. **Food Chemistry**,**65**(3), 347-352.

Crane, E. (1983), The Archeology of Beekeeping, Duckworth, London, 19-36p.

da C Azeredo, L., Azeredo, M. A. A., De Souza, S. R., & Dutra, V. M. L. (2003). Protein contents and physicochemical properties in honey samples of Apis mellifera of different floral origins. **Food Chemistry**, **80**(2), 249-254.

Derviş, E. (2011), Oral Antioksidanlar. **Dermatoz, 2** (1): 263-267.

Diplock, A. (1998). Healty lifestyles nutrition and physical activity: Antioxidant nutrients.**ILSI Europe concise monograph series**, **59**.

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 Lebensmıtttel-Unterssuchung und-Forschung, 194**: 139-143.

Gül, A. (2008), Türkiye'de Üretilen Bazı Balların Yapısal Özelliklerinin Gıda Güvenliği Bakımından Araştırılması. Mustafa Kemal Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. Hatay.

Gyamfi, M. A., Yonamine, M., & Aniya, Y. (1999). Free-radical scavenging action of medicinal herbs from Ghana: Thonningia sanguinea on experimentally-induced liver injuries. **General Pharmacology: The Vascular System**, **32**(6), 661-667.

Haroun, M.I. (2006), Türkiye'de Üretilen Bazı Çiçek ve Salgı Ballarının Fenolik Asit ve Flavonoid Profilinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 110s.

Jörg, E.,& Sontag, G. (1992). Determination of phenolic acids in honey by HPLC using coulometric dual electrode detection. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau**,**88**(6),179-183.

Karadal, F. ve Yıldırım, Y. (2012), Balın Kalite Nitelikleri, Beslenme ve Sağlık Açısından Önemi. **Erciyes Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 9**(3): 197-209.

Karadeniz, F.,& Ekşi, A. (2001). Elma suyunda fenolik madde dağılımı üzerine araştırma. **Tarım Bilimleri Dergisi**, **7**(3), 135-141.

Kaškonienė, V., Maruška, A., Kornyšova, O., Charczun, N., Ligor, M., & Buszewski, B. (2009). Quantitative and qualitative determination of phenolic compounds in honey. **Cheminė Technologija**, **52**(3), 74-80.

Kayral, N. ve Kayral, G. (1984), Yeni Teknik Arıcılık, s. 425.

Kolayli, S., Aliyazicioglu, R., Ulusoy, E., & Karaoglu, S. (2008). Antioxidant and antimicrobial activities of selected Turkish honeys. **Hacettepe J. Biol. Chem**,**36**(2), 163-172.

Küçük, M., Kolaylı, S., Karaoğlu, Ş., Ulusoy, E., Baltacı, C., & Candan, F. (2007). Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. **Food Chemistry**, **100**(2), 526-534.

Lachman, J., Orsák, M., Hejtmánková, A., & Kovářová, E. (2010). Evaluation of antioxidant activity and total phenolics of selected Czech honeys. **LWT-Food Science and Technology**, **43**(1), 52-58.

Lazaridou, A., Biliaderis, C. G., Bacandritsos, N., & Sabatini, A. G. (2004). Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys.**Journal of Food Engineering**, **64**(1), 9-21.

Liochev, S. I. (2013). Reactive oxygen species and the free radical theory of aging. **Free Radical Biology and Medicine**, **60**, 1-4.

Louveaux, J., Maurizio, A., & Vorwohl, G. (1978). Methods of melissopalynology. **Bee world**,**59**(4), 139-157.

Lushchak, V. I. (2014). Free radicals, reactive oxygen species, oxidative stress and its classification. **Chemico-biological interactions**, **224**, 164-175.

Maguire, L. S., O'sullivan, S. M., Galvin, K., O'connor, T. P., & O'brien, N. M. (2004). Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut. **International journal of food sciences and nutrition**, **55**(3), 171-178.

Mateo Castro, R., Jimenez Escamilla, M., & Bosch Reig, F. (1992). Evaluation of the color of some Spanish unifloral honey types as a characterization parameter.**Journal of AOAC international**, **75**(3), 537-542.

Maurizio, A. (1979), How bees make honey, in A Comprehensive Survey honey, pp. 77-97, Eds. Crane, E., Bee Research Association, Morrison and Gibb. Ltd, Londra.

Nagai, T., Sakai, M., Inoue, R., Inoue, H., & Suzuki, N. (2001). Antioxidative activities of some commercially honeys, royal jelly, and propolis. **Food chemistry**, **75**(2), 237-240.

Nawar, W.W. (1996), Lipids. In "Food Chemistry", O.R. Fennema (Ed), Marcel Dekker, New York, pp: 225-319.

Oddo, L. P., Piana, L., Bogdanov, S., Bentabol, A., Gotsiou, P., Kerkvliet, J., ... & Von Der Ohe, K. (2004). Botanical species giving unifloral honey in Europe.**Apidologie**, **35**(1), S82-S93.

Oddo, L. P., Piro, R., Bruneau, É., Guyot-Declerck, C., Ivanov, T., Piskulová, J., ... & Von der Ohe, W. (2004). Main European unifloral honeys: descriptive sheets.**Apidologie**, **35**(1), S38-S81.

Ötleş, S. (1995), Bal ve Bal Teknolojisi (Kimyası ve Analizleri) Alaşehir Meslek Yüksekokulu Yayınları No:2, İzmir.

Özbalci, B., Boyaci, İ. H., Topcu, A., Kadılar, C., & Tamer, U. (2013). Rapid analysis of sugars in honey by processing Raman spectrum using chemometric methods and artificial neural networks. **Food chemistry**, **136**(3), 1444-1452.

Patekar, D., Kheur, S., Bagul, N., and et al. (2013). Antioxidant Defence System. **Oral & Maxillofacial Pathology Journal,4**: 976-1225.

Perez, R. A., Gonzales, M. M., Iglesias, M. T., Pueyo, E., & Lorenzo, C. (2008, August). Analytical, sensory and biological features of Spanish honeydew honeys. In **1st World Honeydew Honey Symposium** (pp. 16-17).

Peterson, J and Dwyer, J. (1998), Flavonoids: dietary occurance and biochemical activity.**Nutrition Research, 18**(12):1995–2018.

Prieto, P., Pineda, M., & Aguilar, M. (1999). Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E. **Analytical biochemistry**,**269**(2), 337-341.

Robbins, R. J. (2003). Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. **Journal of agricultural and food chemistry**, **51**(10), 2866-2887.

Roginsky, V., Lissi, E.A. (2005). Rewives of methods to determine chainbreaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry, 92**: 235-254.

Ruoff, K.,& Bogdanov, S. (2004). Authenticity of honey and other bee products. **Apiacta**, **38**(1), 317-327.

Saldamlı, İ. (1998), Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

Santos-Buelga, C., Gonzalez-Manzano S., Dueñas M. and Gonzalez-Paramas A.M. (2012),Extraction and Isolation of Phenolic Compounds, Natural Products Isolation,Eds. Sarker S.D. ve Nahar L., 864:427-464.

Sanz, M. L., Gonzalez, M., De Lorenzo, C., Sanz, J., & Martınez-Castro, I. (2005). A contribution to the differentiation between nectar honey and honeydew honey.**Food Chemistry**, **91**(2), 313-317.

Sarıöz, P. (2006), 'Arı Biziz, Bal Bizdedir' Dünden Bugüne Türkiye'de Arıcılık. Balparmak Yayınları, İstanbul, 192.

Silici, S., Sagdic, O., & Ekici, L. (2010). Total phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of Rhododendron honeys. **Food Chemistry**, **121**(1), 238-243.

Silici, S., Sagdic, O., & Ekici, L. (2010). Total phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of Rhododendron honeys. **Food Chemistry**, **121**(1), 238-243.

Silici, S., Sarioglu, K., Dogan, M., & Karaman, K. (2014). HPLC-DAD analysis to identify the phenolic profile of rhododendron honeys collected from different regions in Turkey. **International journal of food properties**, **17**(5), 1126-1135.

Silici, S., Özkök, D. (2016), Arı ürünleri ve karışımlarının biyoaktif özellikleri, 143-146.*5th International Muğla Beekeeping and Pine Honey Congress,* 1-5 November 2016, Fethiye, Turkey, 599.

Singleton, V. L.,& Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American journal of Enology and Viticulture**, **16**(3), 144-158.

Sorkun, K. (1985), Balda Polen Analizi. **Teknik Arıcılık Dergisi,1**: 28-30.

Sorkun, K., Doğan, N., Gümüş, Y., Ergün, K., Bulakeri, N., & Işık, N. (2002). Türkiye'de üretilen doğal ve yapay balların ayırt edilmesinde fiziksel, kimyasal ve mikroskobik analizleri. **Mellifera**, **2**(4), 13-21.

Sorkun, K., (2008). Türkiye'nin Nektarlı Bitkileri Polenleri ve Balları, Palme Yayınevi, Ankara, 65-300.

Sorkun, K., Doğan, N., Gümüş, Y., Ergün, K., Bulakeri, N., & Işık, N. (2002). Türkiye'de üretilen doğal ve yapay balların ayırt edilmesinde fiziksel, kimyasal ve mikroskobik analizleri. **Mellifera**, **2**(4), 13-21.

Şahinler, N. (2001), Arı ürünleri ve İnsan Sağlığı Açısından Önemi. **MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 5**(1-2): 139-148.

Von der Ohe, W., Oddo P.L., Piana M.L., and Martin, P. (2004), Harmonied methods of melissopalynology, **Apidologie, 35**: 18-25.

White, J.W. (1962). **Composition of American honeys** (No. 1261). US Dept. of Agriculture.

White, J. W., Subers, M. H., & Schepartz, A. I. (1963). The identification of inhibine, the antibacterial factor in honey, as hydrogen peroxide and its origin in a honey glucose-oxidase system. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Specialized Section on Enzymological Subjects**, **73**(1), 57-70.

White, J.W., Doner, L.W. (1980), Honey Composition and Properties. Beekeeping in the United States Agriculture Handbook Number 335, [**http://www.beesource.com/resources/usda/honey-composition-andproperties**]

Yıldız, L., Başkan, K. S., Tütem, E., & Apak, R. (2008). Combined HPLC-CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) assay of parsley, celery leaves, and nettle. **Talanta**, **77**(1), 304-313.