

**T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOLHAN İLÇESİNİN FARKLI LOKSAYONLARINDA ÜRETİLEN
BALLARIN BAZI FENOLİK BİLEŞİK VE AROMA
BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İRFAN BOZKURT

ARI VE ARI ÜRÜNLERİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Yasin DEMİR

BİNGÖL-2023

**T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOLHAN İLÇESİNİN FARKLI LOKSAYONLARINDA ÜRETİLEN
BALLARIN BAZI FENOLİK BİLEŞİK VE AROMA
BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İRFAN BOZKURT**

ARI VE ARI ÜRÜNLERİ ANABİLİM DALI

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Yasin DEMİR**

BİNGÖL-2023



T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOLHAN İLÇESİNİN FARKLI LOKSAYONLARINDA ÜRETİLEN
BALLARIN BAZI FENOLİK BİLEŞİK VE AROMA
BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ**

Doç. Dr. Yasin DEMİR danışmanlığında, İrfan BOZKURT tarafından hazırlanan bu çalışma 22/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Arı ve Arı Ürünleri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : *İmza:*
Üye : *İmza:*
Üye : *İmza:*

Yukardaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun...../...../..... tarih ve/.....
nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Zafer ŞİAR
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın konu seçiminde, planlanıp yürütülmesinde, çalışmanın her aşamasında bana yardımcı olan, lisansüstü eğitimim süresince güler yüz ve samimiyetini benden esirgemeyen, bana bilgi ve birikimiyle yol gösteren ve her türlü desteğini sağlayan bundan sonraki çalışma hayatım boyunca örnek alacağım çok kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Yasin DEMİR'e hayatımın her koşulunda bana destek olan sevgili eşim Besra BOZKURT'a, kıymetli çocuklarım Emre BOZKURT, Berkant BOZKURT, Muhammed Ali BOZKURT Ufuk BOZKURT VE Zeynep BOZKURT'a ve tez çalışmalarımda bana destek olan kıymetli meslektaşım ziraat yüksek mühendisi Rıdvan TAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İrfan BOZKURT
Bingöl 2023

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	8
3.1. Materyal.....	8
3.1.1. Çalışma Alanı.....	8
3.2. Yöntem.....	13
3.2.1. Bal Örneklerinde Fenolik Bileşiklerin Belirlenmesi	13
3.2.1.1. Sıvı Kromatografisi-Yüksek Çözünürlük Kütle Spektrometrisi (LC- HRMS) Cihazı.....	13
3.2.1.2. Kromatografi ve Yüksek Çözünürlüklü MS Koşulları.....	14
3.2.2 Bal Örneklerinde Aroma Bileşenlerinin Belirlenmesi.....	15
3.2.3. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	16
4.1. Aroma Bileşenleri.....	16
4.2. Fenolik Bileşikler	30
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	35
KAYNAKLAR.....	36
EKLER.....	40
EK.1. F1, F2, F3, F4 Bal Örneklerinin Aroma Bileşenlerine ait Kromatograflar.....	40
EK.2. F5, F6, F7, F8 Bal Örneklerinin Aroma Bileşenlerine ait Kromatograflar.....	41

EK.3. F9, F10, F11, F12 Bal Örneklerinin Aroma Bileşenlerine ait Kromatogramlar....	42
EK.4. F13, F14, F15,F16 Bal Örneklerinin Aroma Bileşenlerine ait Kromatogramlar...	44
EK.5. F1, F2, F3,F4 Bal Örneklerinin Fenolik Bileşenlerine ait Kromatogramlar.....	45
EK.6. F5, F6, F7, F8 Bal Örneklerinin Fenolik Bileşenlerine ait Kromatogramlar....	46
EK.7. F9, F10, F11,F12 Bal Örneklerinin Fenolik Bileşenlerine ait Kromatogramlar	47
EK.8. F13,F14,F15,F16 Bal Örneklerinin Fenolik Bileşenlerine ait Kromatogramlar	48

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
mS/cm	: milisimens/santimetre
EC	: Elektriksel iletkenlik
meq/kg	: Miliekivalan/kilogram
g	: Gram
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
ng	: Nanogram
kg	: Kilogram
HMF	: Hidroksimetilfurfural
pH	: Power of hydrogen
ppm	: Milyonda bir birim

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.	Balda tanımlanan en yaygın fenolik bileşikler.....	4
Şekil 2.	Örnekleme lokasyonlarına ait bilgiler	8
Şekil 3.	Şerefettin Dağı (Yaylası) bölgesine ait resim.....	10
Şekil 4.	Gelintepe (Yaylası) bölgesine ait resim.....	11
Şekil 5.	Arslanbeyli (Yaylası) bölgesine ait resim.....	12
Şekil 6.	Gençtavus (Yaylası) bölgesine ait resim.....	12
Şekil 7.	Laboratuvar çalışmasına ait resim.....	13
Şekil 8.	Elüsyonda takip eden gradiyent koşulları.....	14
Şekil 9.	Şerafettin Dağı bölgesine ait bal örneklerinin aroma bileşeni dağılımı ..	27
Şekil 10.	Genç Tavus bölgesine ait bal örneklerinin aroma bileşeni dağılımı	28
Şekil 11.	Arslanbeyli bölgesine ait bal örneklerinin aroma bileşeni dağılımı	28
Şekil 12.	Gelintepe bölgesine ait bal örneklerinin aroma bileşeni dağılımı	29
Şekil 13.	Bal Örneklerinin toplam fenolik madde miktarı.....	30

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Solhan Bölgesi'nde tespit edilen arı bitkileri listesi.....	9
Tablo 3.2.	Bal örneklerine ait tanıtıcı bilgi formu.....	13
Tablo 4.1.	F1 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	16
Tablo 4.2.	F2 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	17
Tablo 4.3.	F3 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	18
Tablo 4.4.	F4 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	19
Tablo 4.5.	F5 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	19
Tablo 4.6.	F6 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	20
Tablo 4.7.	F7 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	20
Tablo 4.8.	F8 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	21
Tablo 4.9.	F9 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	22
Tablo 4.10.	F10 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	22
Tablo 4.11.	F11 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	23
Tablo 4.12.	F12 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	24
Tablo 4.13.	F13 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	25
Tablo 4.14.	F14 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	25
Tablo 4.15.	F15 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	26
Tablo 4.16.	F16 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı	26
Tablo 4.17.	Bölgelere göre bal örneklerinin fenolik bileşik içerikleri.....	31

SOLHAN İLÇESİNİN FARKLI LOKASYONLARINDA ÜRETİLEN BALLARIN BAZI FENOLİK BİLEŞİK VE AROMA BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada Bingöl İlinin Solhan ilçesinde farklı lokasyonlarda üretilen balların fenolik bileşik ve aroma bileşenleri incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda Şerafettin dağı, Arslanbeyli, Gençtavus ve Gelintepe bölgelerinde üretilen ballardan toplamda 16 süzme bal örneği analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bütün bölgelerde ballarda en fazla bulunan aroma bileşeni “D-Alanine” olarak belirlenmiştir. Bal örneklerinde 91 fenolik bileşik taraması yapılmış ve bu bileşiklerden sadece 4 tanesinde bölgeler arasındaki fark anlamlı bulunmuştur. Bölgeler arasında farklı bulunan fenolik bileşiklerden olan “Benzoic acid” en fazla Şerafettin Dağı bölgesinde, “Vanillic acid” ve “3,4-dihydroxybenzaldehyde” en fazla Arslanbeyli bölgesinde bulunmuştur. “Coumaric acid” ise en fazla Arslanbeyli ve Gelintepe bölgesinde tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aroma bileşenleri, Fenolik bileşik, Bingöl balı, GC-MS, SPME.

DETERMINATION OF SOME PHENOLIC COMPOUNDS AND AROMA COMPONENTS OF HONEY PRODUCED IN DIFFERENT LOCATIONS OF SOLHAN DISTRICT

ABSTRACT

In this study, phenolic compounds and aroma components of honey produced in different locations in Solhan district of Bingöl province were investigated. For this purpose, a total of 16 strained honey samples were analyzed from the honeys produced in Şerafettin mountain, Aslanbeyli, Gençtavus and Gelintepe regions. According to the results obtained, the most common aroma component in honey in all regions was determined as "D-Area". In honey samples, 91 phenolic compounds were screened, and only 4 of these compounds showed a significant difference between regions. "Benzoic acid", which is one of the phenolic compounds found differently between regions, was found mostly in the Şerafettin Mountain region, "Vanillic acid" and "3.4-dihydroxybenzaldehyde" were found the most in Aslanbeyli region. "Coumaric acid" was detected mostly in Aslanbeyli and Gelintepe regions.

Keywords: Aroma components, Phenolic compound, Bingol honey, GC-MS, SPME.

1. GİRİŞ

Arıcılık, kırsal alanlarda istihdam yaratan ve gelirleri artıran Dünya tarım ve gıda üretim sisteminin önemli bir sektörüdür (Ritter ve Akratanakul, 2006). Avrupa Komisyonu'na (EC, 2016) göre, yaklaşık 600.000 Avrupalı arıcı (yaklaşık 16 milyon bal arısı kolonisini yöneten) yılda yaklaşık 250.000 ton bal üretmekte ve AB'de yılda 400 milyon €'dan fazla ekonomik potansiyel yaratmaktadır. Bununla birlikte, bal üretmeleri gerçeği dışında, arıların önemini çok az kişi anlıyor. Aslında arılar, doğal bir tozlayıcı olarak dengeli bir ekosistemin oluşmasında, sürdürülmesinde ve dolayısıyla insanoğlunun gıda temininin güvence altına alınmasında önemli bir işlev görmektedir. Ayrıca bal, propolis, arı zehiri ve arı ekmeği gibi arı yan ürünleri, örneğin doğal tatlandırıcı ve tıbbi faydalar gibi çeşitli uygulamalar sunar (Ismail, 2016).

Bal, bal arıları tarafından üretilen doğal bir besin maddesidir. Eski uygarlıklar balı Tanrı vergisi prestijli bir ürün olarak görüyorlardı. Bu nedenle hemen hemen tüm dinlerde balın önemi ile ilgili önemli bilgiler mevcuttur. Fiziksel olarak bal, belirli bir rengi olmayan viskoz ve jöle bir maddedir. Kimyasal olarak bal, şekerler, proteinler, organik asitler, pigmentler, mineraller ve diğer birçok element gibi birçok organik ve inorganik bileşiğin karmaşık bir karışımıdır. Balın terapötik bir ajan olarak kullanımı, insan uygarlığının kendisi kadar eskidir. Günümüz ilaçlarının ortaya çıkmasından önce bal, geleneksel olarak birçok hastalığın tedavisinde kullanılıyordu. Günümüzde yapılan araştırmalar balın tıbbi önemi kanıtlandı. Geniş spektrumlu anti-biyotik, anti-viral ve anti-mantar aktivitelerine sahiptir. Bal, yüksek pH ve enzim aktiviteleri gibi farklı mekanizmalarla mikropları önler ve öldürür. Şimdiye kadar balda anti-bakteriyel, anti-viral ve anti-fungal ilaçlar olarak işlev gören hiçbir sentetik bileşik bildirilmemiştir, ancak bakteri, virüs ve mantarlara karşı etki gösterdiği ve anti-protozoal aktivite bildirilmemiştir. Balın güçlü antioksidan, antiinflamatuvar ve anti-kanser aktiviteleri bildirilmiştir. Bal, iltihabı hafifleten bir anti-inflamatuvar ilaç olmasının yanı sıra, sentetik anti-inflamatuvar ilaçların dejeneratif etkileri ile karaciğeri de korumaktadır (Khan et al, 2018).

Fiziksel özellikler gibi, balın kimyası da numunenin coğrafyasına ve saflığına bağlı olarak değişir. Dünya çapında standart bir ölçek yoktur. Ancak bal genel olarak %80 - 85 karbonhidrat, %15 - 17 su, %0,3 protein, %0,2 kül ve az miktarda amino asit, fenol, pigment ve vitamin içerir. Bunların yanı sıra diğer bileşenler de küçük konsantrasyonlarda bulunur (Bogdanov ve ark., 2008, Miguel ve ark., 2008). Balın karbonhidrat bileşenleri çeşitli mono ve disakaritler içerir. Fruktoz, Glikoz, Sükroz ve indirgeyici şekerlerin ortalama konsantrasyonu sırasıyla %38,38, %30,31, %1,31 ve %76,65'tir. Balın menşei veya çeşidi ne olursa olsun, Fruktoz/Glikoz oranı aynı kalır (yani 1,23) Bunların yanı sıra, balda dekstroz ve laevülozun başlıca olduğu 22'den fazla başka şeker bulunmuştur (White et al., 1996).

Balda bulunan yüksek şeker konsantrasyonu, düşük pH, hidrojen peroksit oluşumu, proteinli bileşikler, fenolik bileşikler veya diğer tanımlanamayan bileşenler antimikrobiyal aktivite sağlar (Mundo et al., 2004). Daha yüksek şeker konsantrasyonları, balın iyi bilinen bir antimikrobiyal faktörü olan bala ozmolarite sağlar. Balın düşük nem içeriği, 0,56 ile 0,62 arasında aw (su aktivitesi) değerlerine yol açar. Bu, belirli osmofilik mayalar ve bakteriler dışında hemen hemen her mikroorganizmanın büyümesini engeller. Birçok çalışma balın şeker konsantrasyonunun antibakteriyel etkisinden sorumlu tek faktör olduğu sonucuna varmıştır (Mundo et al., 2004, Visavadia et al., 2008).

Bal, su, şekerler, serbest amino asitler, proteinler, enzimler, temel mineraller, vitaminler ve çeşitli fitokimyasallar dahil olmak üzere yaklaşık 180 çeşit farklı bileşik içerir. (Escuredo et al., 2013) Farklı balların bileşimi, tadı ve rengi, çiçek kaynağının türüne, coğrafi bölgeye, iklime ve bal üretiminde yer alan farklı arı türlerine bağlıdır ve bu da işleme teknikleri ve depolama ile belirlenir (Puscas et al, 2013).

Arılar konumlandığı lokasyonlarda faydalandığı bitkiler coğrafi koşullara göre değiştiğinden, balın kimyasal ve fiziksel özellikleri de bu durumdan etkilenmektedir. Bingöl ili sahip olduğu coğrafi ve klimatolojik özellikler nedeniyle değişik bitki çeşitlerine ev sahipliği yapmaktadır. Ancak karasal iklimin hakim olması ve bu bitkilerin çiçeklenme süresinin sınırlı olması arıların gezgin arıcılığa yönlendirmektedir. Günümüzde gezgin arıların karşılaştığı bazı sorunların olduğu rapor edilmektedir. Bu sorunların en önemlisi gidilen bölgelerde bilinçsiz ve koordine edilmeden yapılan

tarımsal ilaçlamalardır. Bu ilaçlar arı sağlığı ve arı ürünleri üzerinde bıraktığı zararlı kimyasal madde nedeniyle sağlık açısından oldukça zararlıdır.

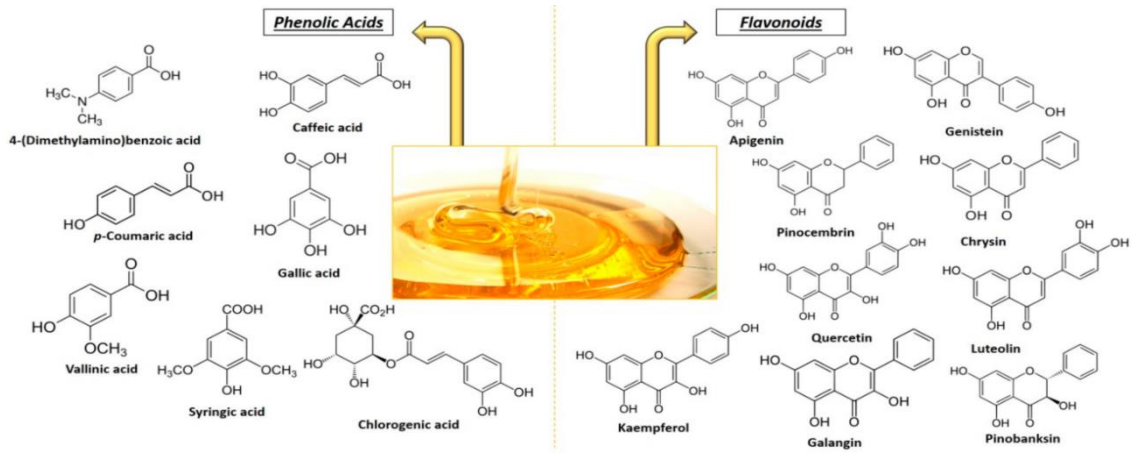
Bu çalışmada, Bingöl ilinin Solhan ilçesinde dört farklı lokasyonda faaliyet gösteren arıcıların ürettikleri balların bazı fenolik bileşik ve aroma bileşenleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar balların örneklendiği lokasyonlar dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda Solhan İlçe Tarım ve Orman Müdürlüğüne bağlı, dört farklı coğrafi lokasyonda faaliyet gösteren arıcılara ait kovanlardan alınan bal örneklerinin analizi yapılmış ve değerlendirilmiştir. Lokasyonlara göre sınıflandırılan bal örneklerinin aroma bileşenleri ve fonolik bileşenleri karşılaştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölümde gıda maddelerinin özellikle bal gibi şeker oranı yüksek ürünlerdeki aroma ve fenolik bileşenleri hakkında yapılan çalışmalar özetlenmiştir

Fenolik asitleri içeriğinde bulunduran fenolik bileşikler, hidrokisinnamit türevleri ve flavonoidler, gıda bitkilerinde fazla miktarda bulunan biyoaktif maddelerdir. Fenolik bileşikler, taze ve işlenmiş bitkisel gıdaların duyu ve besleyici kalitesi ile yakından ilişkilidir. Fenolik bileşiklerin polifenoloksidaz tarafından katalize edilen enzimatik esmerleşme reaksiyonu, meyve ve sebzelerde istenmeyen renk ve tat oluşumuna ve besin maddesi kaybına neden olabilir. Bitkilerdeki birçok fenolik bileşik, doğal antioksidanların iyi kaynaklarıdır. Gıdalarda bulunan birçok fenolik bileşiğin mutagen ve karsinogeni inhibe edici etkileri olduğu son yıllarda büyük ilgi görmektedir (Ho, 1992).

Baldaki fenolik bileşim esas olarak çiçek kökenli olmasına bağlıdır; aslında, özellikle tek çiçekli çeşitler söz konusu olduğunda, bir sınıflandırma ve doğrulama aracı olarak kullanılabilir. Balda en yaygın fenolik bileşikler Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Cianciosi et al., 2018).



Şekil 1. Balda tanımlanan en yaygın fenolik bileşikler

Gıda ürünlerinin albenisini arttıran bir diğer özellik ise aroma bileşikleridir. Yiyecek tüketildiğinde, tat, koku ve dokusal duyu etkileşimi, en iyi İngilizce "lezzet" kelimesiyle tanımlanan genel bir duyum sağlar. Tat, iki geniş sınıfa ayrılan bileşiklerden kaynaklanır: Tattan sorumlu olanlar ve kokulardan sorumlu olanlar, ikincisi genellikle aroma

maddeleri olarak adlandırılır. Bununla birlikte, her iki hissi de sağlayan bileşikler vardır (Belitz et al., 2004).

Balda bulunan aromatik uçucu organik bileşikler, balın organoleptik özelliklerine, kimliğine ve kalitesine katkıda buldukları için önemlidir. Çok sayıda bilimsel veri ve bazı literatürlerden alınan bilgiler, balda bulunan uçucu organik bileşiklerin toksisitesi ile biyoaktiviteyi doğrulamaktadır. Bununla birlikte, balın diğer biyoaktif bileşikleri üzerine yapılan araştırmalardan farklı olarak, balın aromatik bileşiklerinin sistematik bilimsel çalışması gözden kaçan bir konudur. Bal aromatik bileşiklerinin kapsamlı profili, biyoaktivite taraması, toksikolojik değerlendirme, belirli bir hastalık durumu için tıbbi değerlerin yanı sıra veri tabanı geliştirme hakkındaki raporlar, bal aromatik bileşiklerle ilgili gelecekteki araştırma alanlarından bazıları olabilir (Rahman et al., 2017).

Yapılan çalışmalarda bugüne kadar yaklaşık 300 çeşit bal tanımlanmıştır (TNHB, 2015). Farklı bal türlerinde değişken koku, tat ve fizikokimyasal özellikler bulunur. Uçucu organik maddeler, balın kimyasal bileşimine katkıda bulunmanın yanı sıra karakteristik bal aromasını da yansıtır (Consonni & Cagliani, 2015; Jimenez et al., 2016). Balda farklı kimyasal sınıflardan 600'den fazla uçucu bileşik tanımlanmıştır (Castro-Vazquez et al., 2003).

Bazı çalışmalar ile aroma bileşik analizi ile balın coğrafi kökeninin izini sürmek için daha ince bir ayırım yapmanın mümkün olabileceğini düşündürmektedir. Yakın tarihli bir çalışmada, Aronne ve ark. "İtalyan Yarımadası'nın farklı coğrafi konumlarından ("site 1, 2, 3 ve 4'ten örnekler" olarak adlandırılan) dört Robinia balı örneğinde mevcut organik aroma bileşenleri analizi yapılmıştır. Çalışma sonuçları, belirgin bir coğrafi özgüllüğe sahip bir uçucu bileşenler panelinin mevcut olduğunu ortaya koymaktadır. Örneğin, 1-Dekanol, 2-Heptanon, Dihidro-alfa-terpinil asetat sadece 1. bölgeden alınan numunede, 2-Metilbutanal, 1-Dekanol, Furan-2,3-dihidro-4-metil, Nonan sadece 2. bölgeden alınan numunede, Hekzanal-3-metil, 1-Heptanolwerw 3. bölgeden alınan numunede, Myrtenal, b-Pinene, ise site 4'ten alınan numunede bulunmuştur (Aronne et al., 2014).

Balın floral orijini, kalitesinin değerlendirilmesinde önemli bir özelliktir. Aslında, balın tüketici değeri büyük ölçüde botanik kökenine güçlü bir şekilde bağlı olan organoleptik

özelliklerine bağlıdır (Baroni et al., 2006). Genel olarak, tek çiçekli bir bal, çok çiçekli bal ile karşılaştırıldığında oldukça karakteristik aroma profilleri içerir. Bir dizi çalışma balda, öncü nektarında ve toplandığı çiçeklerde aynı uçucu bileşikleri rapor etmiştir (Kaskoniene & Venskutonis, 2010).

Benzer bir çalışmada ise Verzera et al. (2001), her balın kendine has bir aroma bileşeni olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar balların botanik orijinini tespit etmek amacıyla yürüttükleri araştırmada; farklı bitki örneklerinden elde edilen balları SPME/GC/MS tekniği ile analiz ederek bitkisel orijinleri saptamışlardır. Ayrıca farklı coğrafi lokasyonlarda üretilen aynı özellikteki balların aroma profilinin benzer olduğunu rapor etmişlerdir.

Haroun (2006), çalışmasında fenolik asit ve flavonoid içeriklerini tespit etmek için bazı ballar üzerinde inceleme yapmıştır. Çalışma sonucunda kampferolü sadece çiçek ballarında olduğu, kafeik asit, p-kumarik asit, pinosembrin ve krisini bileşiklerini de hem salgı balı hem de çiçek ballarında tespit etmiştir.

Bogdanov vd. (2008), tarafından yapılan bir araştırmada 100 g balda yaklaşık 60-460 µg flavanoid madde olduğu ve kurak iklim koşullarında bu miktarın arttığını bildirmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında balların fiziko kimyasal özellikleri ile fenolik bileşenleri arasında bir ilişkinin olduğunu rapor etmişlerdir. Ballarda fenolik madde miktarının artmasıyla bal renginin koyulaştığı (Ferreira vd. 2009), fenolik madde artışıyla beraber aynı şekilde baldaki antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerin de artış gösterdiği rapor edilmiştir (Kaskoniene ve Venskutonis 2010).

Kassim et al. (2010) çalışmalarında balların fenolik bileşik içeriği tespit edildiğinde balın aidiyeti hakkında bilgi edilebildiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar bazı asit çeşitlerinin balların tanımlanmasında bir anahtar rolü oynadığını öne sürerek, caffeic acid'in kestane ballarında protokatekuik asittin ise çiçek balları gibi ballarda floral belirleyici olduğunu rapor etmişlerdir.

Kaya vd., (2016) tarafından yürütülen bir araştırmada bal örneklerinden fenolik ekstrelerinin antikanser, antioksidan ve antibakteriyel etkilerini belirlemişlerdir. Çalışma

kapsamında balda bulunan fenolik bileşiklerin; crisin, clorogenic asit, caffeic asit, sinapik asit, siringik asit, gallic asit ve ferrulik asit olarak belirlenmiştir. Öte yandan bal ekstrelerinin gram negatif (-) ve gram pozitif (+) bakterilere karşı antibakteriyel etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Dönmez (2018) yaptığı çalışmada Muğlada 7 farklı lokasyonda üretilen çam ballarını incelemiştir. Çalışmada balların fenolik bleşik profili, antioksidan kapasitesi, toplam fenolik ve flavonoid madde miktarı gibi özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Analiz edilen bal örneklerinin tamamında baskın fenolik bileşiğin 4-hidroksibenzoik asit olduğu tespit edilmiştir.

Ciucure ve Geană, (2019). yaptıkları çalışmada çiçek balı için güvenilir araçlar geliştirmek amacıyla Romanya florasından farklı bal türlerinin fenolik bileşik profilini ve biyoaktif özelliklerini araştırmış ve böylece Avrupa Birliği bağlamında balın izlenebilirliğine katkıda bulunmayı amaçlamışlardır. Çalışmanın sonuçlarına göre bal örneklerinin benzer, ancak kantitatif olarak farklı, fenolik asitler ve flavonoid profilleri ve bal çiçek kaynağı ile ilgili biyoaktif özelliklere sahip olduğunu doğrulamaktadır. Araştırmada çam balı gibi renkli balların, yüksek fenolik bileşim ve biyoaktif özellikler gösterdiği ve diğer çiçek ballarına kıyasla dolaylı olarak yüksek bir terapötik potansiyel gösterdiği rapor edilmiştir.

Durmaz (2020) Türkiye'nin farklı lokasyonlarından topladığı bal örneklerinin toplam fenolik ve aroma bileşenlerini tespit etmeye çalışmıştır. Araştırma sonuçlarına göre analiz edilen bal örneklerinin toplam fenolik madde miktarı 37.68 ± 14.475 mg/100g olarak saptanmıştır. Fenolik asitlerden; fumarik asit bütün numunelerde, 2-hidroksi sinnamik asit ise hiçbir bal örneğinde tespit edilememiştir. Bal örneklerinin flavonoid çeşidi ve konsantrasyonları bakımından fakir olduğu belirlenmiş, katekin hidrat, (4-hidroksifenil) etanol, vanilin ve luteolin sadece bir bal örneğinde tespit edilmiş, 6.7-dihidroksi kumarin, kumarin, kuersetin ve kaemferole ise hiçbir bal örneğinde bulunmamıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışma Alanı

Bu tez çalışmasının ana materyalini Solhan İlçe Tarım ve Orman Müdürlüğüne kayıtlı arıcılara ait kovanlardan alınan bal örneklerinden oluşturulmuştur. Söz konusu bal örnekleri Solhan ilçesinin dört farklı lokasyonunda (Şerafettin Dağı, Gençtavus Dağı, Arslanbeyli Dağı, Gelin Tepe Bölgesi) üretim yapan arıcılardan alınmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 2. Örnekleme lokasyonlarına ait bilgiler

Çalışma için her bölgeden 4 arıcıya ait kovanlardan birer örnek alınmıştır (Her arıcıya ait 3 kovandan alınan örnekler karıştırılarak tek örnek haline getirilmiştir). Dolayısıyla çalışmada 16 arıcıya ait bal örneği gerekli bilgilerle birlikte alınmıştır. Üreticilerden alınan bal örneklerine ait bazı tanıtıcı bilgiler işlenmiştir. (Tablo 3.2).

Tablo 3.1. Solhan Bölgesi'nde tespit edilen arı bitkileri listesi

Numara	Bilimsel adı	Yöresel İsimler		Çiçeklenme periyodu (Ay)	Arıcılık açısından önemi
1.	<i>Astragalus gummifer</i> <i>Astragalus brachycalyx</i>	Geven, guni		6-7	Nektar/Polen
2.	<i>Centaurea sp.</i>	Diken, Telı		7-8	Nektar/Polen
3.	<i>Cirsium sp.</i>	Diken, Telı		7-8	Nektar/Polen
4.	<i>Cerastium sp.</i>	Beyaz çiçek		6-7	Nektar/Polen
5.	<i>Eryngium campestre</i>	Tusi, Kinger nevi		5-7	Nektar/Polen
6.	<i>Marrubium astracanicum</i> <i>Nepeta nuda</i>	Ballıbaba		5-8	Nektar/Polen
7.	<i>Onopordum sp.</i>	Kinger heron, diken		6-7	Nektar/Polen
8.	<i>Quercus petrae</i>	Meşe, Mazer, Azgiler		6-7	Salgı Bal
9.	<i>Salix sp.</i>	Söğüt, Valer		5-7	Nektar/Polen/Propolis
10.	<i>Scabiosa sp.</i>	Gezi		6-8	Nektar/Polen
11.	<i>Trifolium spp.</i>	Nefil, Üçgül, Argud		5-6	Nektar/Polen
12.	<i>Thymus spp.</i>	Kekik, Onık		6-8	Nektar/Polen
13.	<i>Hypericum sp.</i>	Kantaron		5-7	Nektar/Polen
14.	<i>Lotus sp.</i>	Jehri		5-7	Nektar/Polen
15.	<i>Prunus divaricata</i> <i>Ledeb.</i>	Alıç		4-5	Nektar/Polen

Araştırma alanında tespit edilen bitkilerin büyük çoğunluğunun arılar tarafından nektar ve polen kaynağı olarak kullanıldığı görülmektedir. Bununla beraber yörede gez adı verilen genellikle Mayıs - Haziran döneminde görülen ve nem oranının yüksek olduğu günlerde Quercus (meşe) ağaç formlarının yapraklarında bir tür böcek etkisiyle oluştuğu düşünülen salgı yörede bilinen bir durumdur. Bu salgının arılar tarafından toplandığı ve özellikle meşe salgısının yoğun olduğu dönemlerde oldukça koyu renkli (siyaha yakın) bir tür salgı balı elde edildiği arıcılar arasında çokça bilinmektedir.

Solhan arı florası çeşitliliği bakımından zengin bir bölge olup, mevcut olan arıcılık uygulamaları için arı florası türlerinin korunması gerekmektedir. Çalışma alanında arıların ziyaret edip bal materyali aldıkları bitkiler yükseltilere (dağ etekleri, yaylalar) ve mevsimlere göre farklılıklar gösterebilmektedir. Araştırma alanında yapılan çalışmalar arıların ziyaret yoğunluğu ve arıcılarla yapılan görüşmeler göz önünde bulundurulduğunda yörede bazı taksonların arı bitkisi (ballı bitki) olarak daha çok ön plana çıktığı görülmektedir. Çiçeklenme dönemleri uzun, çiçek yapıları arılara daha uygun ve yörede geniş yayılışa sahip olan taksonlar arılar tarafından daha sık ziyaret edilen bitkilerdir.



Şekil 3. Şerafettin Dağı(Yaylası) Bölgesi

Bingöl'ün Karlıova ve Solhan ilçeleri arasında 2650 metre yüksekliğe sahip dağ yaylaları örtülüdür. Hava koşulları nedeniyle yaz aylarında ziyaret edilebilen Şerafettin dağı ve yaylası hayvancılık yapan göçerlere ve arıcılara ev sahipliği yapmaktadır.



Şekil 4. Gelintepe (Yaylası) Bölgesi

Gelintepe Bingöl ilinin Solhan ilçesine bağlı bir köydür. Köy Bingöl il merkezine 72 km, Solhan ilçe merkezine 26 km uzaklıktadır. Bölgenin ortalama yükseltisi 1602 metredir. Zengin bir bitki örüsüne sahiptir.



Şekil 5. Arslanbeyli (Yaylası) Bölgesi

Arslanbeyli Bingöl Bingöl ilinin Solhan ilçesine bağlı bir köydür. Köy Bingöl il merkezine 96 km, Solhan ilçe merkezine 48 km uzaklıktadır. Bölgenin ortalama yükseltisi 1500 metredir. Zengin bir bitki örüsüne sahiptir.



Şekil 6. Gençtavus (Yaylası) Bölgesi

Gençtavus, aslında Bingöl ilinin Solhan ilçesi ile Genç ilçesi arasında kalan bir bölgedir. Bölgede aynı isimde bir köy adı vardır. Köy Bingöl il merkezine 87 km, Solhan ilçe merkezine 41 km uzaklıktadır. Bölgenin ortalama yükseltisi 1300 metredir. Zengin bir bitki örüsüne sahiptir. (Tablo 3.1).

Tablo 3.2. Bal örneklerine ait tanıtıcı bilgi formu

Örnek No	:	
Bağlı olduğu lokasyon/bölge adı	:	
Üretim Yapılan Kovan Sayısı	:	
Bir Önceki Sezonda üretilen bal	:kg/kovan
Üretim Tipi	:	<input type="checkbox"/> Sabit Arıcı <input type="checkbox"/> Gezginci Arıcı
Gezginci arıcı ise gidilen bölge(il, ilçe, köy vb)	:	
Son bir yılda kovanlara verilen kimyasal/ilaç durumu	:	<input type="checkbox"/> Evet <input type="checkbox"/> Hayır
Yanıt Evet ise verilen kimyasal/ilacın adı ve dozu	:	

3.2. Yöntem

Bu çalışma kapsamında belirlenen üreticilerden satın alma yoluyla en az 500 gr miktarında süzme bal örnekleri toplanmıştır. Steril bal örnekleme kaplarına alınan bal örnekleri analiz edilmek üzere Bingöl Üniversitesi AR-GE ve ÜR-GE merkezi laboratuvarına taşınıp uygun koşullarda muhafaza edildikten sonra analizi yapılmıştır.



Şekil 7. Laboratuvar çalışması

3.2.1. Bal Örneklerinde Fenolik Bileşiklerin Belirlenmesi

Balın fenolik bileşenlerinin belirlenmesinde Ferreres vd. (1991), Andrade vd. (1997a) ve Martos vd. (1997) tarafından uygulanan yöntemlerden faydalanılmıştır.

3.2.1.1.Sıvı Kromatografisi-Yüksek Çözünürlük Kütle Spektrometrisi (LC-HRMS) Cihazı

LC-HRMS analizleri, DIONEX UltiMate 3000 RS pompası, DIONEX UltiMate 3000 RS otomatik numune alıcısı ve DIONEX UltiMate 3000 RS kolon fırını içeren LC sistemi ve ısıtmalı elektrosprey iyonlaşma arayüzüne sahip Exactive Plus Orbitrap (Thermo Fisher Scientific) yüksek çözünürlüklü MS bileşimi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Orbitrap-MS cihazı, bir otomatik şırınga enjektörü (Thermo Fisher

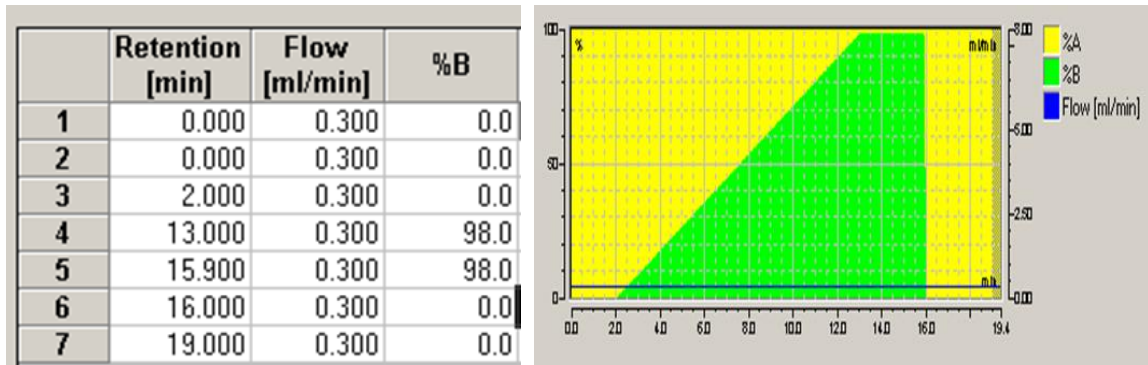
Scientific, ABD) kullanılarak pozitif (Pierce™ LTQ Velos ESI Positive Ion Calibration Solution) ve negatif kalibrasyon (Pierce™ Negative Ion Calibration Solution) solüsyonları ile kalibre edilmiştir.

Yapılan LC-HRMS analizlerinde LC ve MS kısmı sistem bilgisayarına yüklenmiş olan TraceFinder 3.2 (Thermo Scientific) programı ile eş zamanlı olarak çalıştırılmış, veriler Xcalibur software version 2.1.0.1140 (Thermo Fisher Scientific) programı ile toplanılarak kaydedilmiştir.

3.2.1.2. Kromatografi ve Yüksek Çözünürlüklü MS Koşulları

Gerçekleştirilen analizler bir Phenomenex® Gemini® 3µm NX-C18 110 Å (100 mm × 2mm) kolon kullanıldı. Kolon fırın sıcaklığı 30 °C olarak çalıştırıldı. Elüsyon gradiyentinde hareketli A fazında Ultrapure su sistemi (GFL 2004/ Human power 1) ile elde edilen ultra saf su da hazırlanmış % 2 (v/v) glisierel asedik asit, hareketli B fazında %99,9 saflıkta LC-MS derecede metanol (Sigma) kullanılmıştır.

Ayırım, numune enjeksiyon hacmi 20,0 µL ve 0,3 mL/dk akış hızında gradiyent elüsyon koşulları Şekil 3.2’de belirtilen durumlara göre gerçekleştirildi. Analiz süresi toplam 20 dakika olarak ayarlandı.



Şekil 8. Elüsyonda takip eden gradiyent koşulları

Isıtılmış bir elektrosprey iyonlaşma ara yüzü ile donatılmış Orbitrap HRMS hem pozitif (Full MS/AIF) hem de negatif (Full MS/AIF) modda çalıştırıldı. İyonlaştırma ara yüzü

kılıf gaz (sheath gas) akış oranı 35; yardımcı gaz (auxiliarygas) akış oranı 7; sprej voltaj 3,5 kV; kapiler sıcaklığı 350 °C; yardımcı gaz (auxiliarygas) sıcaklığı 350 °C; S-lens RF seviyesi 50 olarak ayarlandı. MS tarama aralığı 60-800 m/z; resolution 17500; ACG target 3. 106; maximum IT 2 ms; CE (çarpışma enerjisi, collision energy)/ step CE 25 V koşullarında gerçekleştirildi.

LC–Orbitrap HRMS analiz metoduna ait fitokimyasal bileşikler için Apigenin standart konsantrasyonu 10ppb-20ppb-40ppb-60ppb-80ppb-100ppb hazırlanarak her biri üç tekrarlı şekilde enjeksiyonu yapıldı.

Numunelerden 10 g tartılarak 10 mL %50 metanol- safsu karışımında 10 dakika ultrasonik banyoda karıştırılmış daha sonra orbital çalkalayıcıda 1 saat boyunca 200 rpm de çalkalandı. Daha sonra 4500 rpm de 10 dakika satrifüj edilerek üst sıvı fazdan alınarak şırınga yardımı ile 0,22 mikrometre PTFE şırınga filtreden süzülerek 1.5 mL viale alınarak cihaza analiz için enjeksiyonu yapıldı.

3.2.2. Bal Örneklerinde Aroma Bileşenlerinin Belirlenmesi

• Balda Aroma Maddelerinin Analizleri: Aroma maddelerinin belirlenmesinde aşağıdaki akış takip edilmiştir (Verzera vd. 2001; Perez vd. 2002; Soria vd. 2003; Manas ve Altug 2007).

1. Aroma bileşenlerinin ekstraksiyonu
2. SPME tekniği için uygun fiber tipinin belirlenmesi
3. Aromatik Bileşiklerin GC/MS ile analizi

3.2.3. Sonuçların Değerlendirmesi

Elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) SPSS.17 istatistik programı kullanılarak yapılmıştır. Çoklu karşılaştırma analizi (Duncan) ise yine SPSS.17 C istatistik programı kullanılarak yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Aroma Bileşenleri

Bingöl ili Solhan ilçesi sınırları içinde bulunan 4 farklı bölgeden alınan 16 bal örneğin aroma bileşenleri belirlenmiştir. F1 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.1’de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F1 balının %77,38’i “D-Alanine” ve % 9,45’i de “Propanamide, 2-Hydroxy-“ aroma bileşeninden meydana gelmiştir.

Tablo 4.1. F1 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F1		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
2,899	(R)-(-)-2-Amino-1-Propanol	1,16989
3,144	Propanamide, 2-Hydroxy-	9,455465
3,884	3,3-Dimethyl-4-Methylamino-Butan-2-One	0,709232
4,344	Acetamide, 2-Cyano	3,03548
5,595	Alanine	0,21527
6,85	D-Alanine	77,38673
7,141	Propanamide, N-Methyl-2-Amino-	0,442047
7,191	Alanine	0,476521
7,246	3-Amino-2-Ethyl-Butyric Acid	0,407264
7,721	DI-Alanyl-L-Alanine	0,350984
8,486	N'-Isopropylureidoacetic Acı	0,067881
9,146	L-Alanine, N-L-Alanyl-	1,242408
13,514	Topotecan	0,832244
13,969	N'-Isopropylureidoacetic Acı	2,703834
19,606	Ethylamine, 1-Methyl-2-(5-Methyl-1h-Pyrazol-3-YI)-	0,975476
23,153	2-Aminononadecane	0,18292
23,358	2-Aminononadecane	0,244933
24,819	Benzeneethanamine, 3,4-Benzyloxy-2,5-Difluoro-.Beta.-Hydroxy-N-Methy	0,10142

F2 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo x te verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F2 balının %61,83'ü “(S)-(+)-1-Cyclohexylethylamine” ve %8,81'i de “Propanamide, 2-Hydroxy-“ aroma bileşeninden meydana gelmiştir.

Tablo 4.2. F2 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F2		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
3,174	Propanamide, 2-Hydroxy-	8,816496
3,904	Acetamide, N-Methyl-N-(3-Methylbutyl)-	1,16972
4,394	Xanthine, 8-[4-[[[Isopropylamino)Carbonyl]Methoxy]Phenyl]-1,3-Dipropy	4,583557
5,14	15-Crown-5	6,353056
5,565	1-Pentanol, 4-Amino-	1,086409
6,87	(S)-(+)-1-Cyclohexylethylamine	61,83284
7,046	L-Alanine, N-L-Alanyl-	0,617155
10,552	Acetamide, 2-Cyano-	0,717229
11,55	D-Alanine	0,918536
12,62	Acetamide, 2-Cyano-	0,852454
13,23	2-(4,5-Dihydro-3-Methyl-5-Oxo-1-Phenyl-4-Pyrazolyl)-5-Nitrobenzoic	1,08063
13,589	Topotecan	1,068061
17,781	1,2-Ethanediamine, N-(2-Aminoethyl)-	0,841057
19,126	Hydroxyurea	0,760475
19,28	Alanine	2,381314
19,69	Ethylamine, 1-Methyl-2-(5-Methyl-1h-Pyrazol-3-Yl)-	4,60791
20,152	1-Pentanol, 4-Amino-	0,367502
23,193	Alanine	0,315481
40,441	DL-Alanyl-L-Alanine	0,066534
42,052	N'-Isopropylureidoacetic Acid	1,563585

F3 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.3 te verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F3 balının %56,54'ü “1-Propanol, 2-Amino-, (S)”, %27,01'i “Propanamide, 2-Hydroxy-“ve %18,22'si “Undecane, 5,7-Dimethyl-“aroma bileşeninden meydana gelmiştir.

Tablo 4.3. F3 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F3		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
2,816	Undecane, 5,7-Dimethyl-	18,22489
2,92	1-Octadecanamine, N-Methyl	0,444409
2,97	Propanamide, N-Methyl-2-Amino	0,410693
3,189	Propanamide, 2-Hydroxy	27,00322
3,354	2-Aminononadecane	1,180423
3,524	12-Methylaminolauric Acid	0,048493
3,644	1-Pentanol, 4-Amino-	0,339372
3,899	Acetamide, N-Methyl-N-(2-Ethylhexyl)-	1,336372
4,40	Acetamide, 2-Cyano-	10,82839
4,520	1-Pentanol, 4-Amino-	1,998694
4,59	L-Alanine, N-L-Alanyl-	0,235449
4,85	4-Carene, (1s,3r,6r)-(-)-	3,78225
5,74	Alanine	0,207605
6,63	1-Propanol, 2-Amino-, (S)	56,54189
7,22	1-Pentanol, 4-Amino-	0,765761
8,69	4-Carene, (1s,3r,6r)-(-)-	1,999614
10,25	1-Hexadecanamine, N-Methyl-	1,191505
10,56	Cyanoacetylurea	1,313755
11,29	1-Hexadecanamine, N-Methyl-	0,767972
11,55	2-Propanamine	0,765794
12,63	2-Aminononadecane	0,93452
13,59	Topotecan	1,081484
14,00	Octanal	5,76386
17,27	Actinobolin	0,058527
17,61	Nonanal	3,880753
17,78	N-Methylglycine	0,54317
19,69	Ethylamine, 1-Methyl-2-(5-Methyl-1h-Pyrazol-3-Yl)-	4,680941
21,02	11-Tridecen-1-Ol	2,65

F4 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.4 te verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F4 balının %43,11'i "Propanamide, 2-Hydroxy-", %38,44,ü "D-Alanine" aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.4. F4 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F4		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
3,19	Propanamide, 2-Hydroxy-	43,11986
3,92	Acetamide, N-Methyl-N-Pentyl-	1,282778
4,41	Alanine	4,637303
6,89	D-Alanine	38,44459
13,59	Topotecan	0,980673
19,29	1-Amino-3-Methoxypropan-1-Ol	3,503453
19,69	1,Cyanoacetyl-3,5-Dimethylpyrazole	4,855558
24,94	Benzeneethanamine, 3,4-Benzyloxy-2,5-Difluoro-.Beta.-Hydroxy-N-Met	2,17766
42,04	N'-Isopropylureidoacetic Acid	0,99812

F5 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.5 te verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F5 balının %59,1'i "Alenine", %16,74,'ü " Propanamide, 2-Hydroxy- ", %7,05'i "Acetamide, 2-Cyano-" ve %6,79'u "DI-Alanyl-L-Alanine" aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.5. F5 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F5		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
3,174	Propanamide, 2-Hydroxy-	16,74508
3,92	Acetamide, N-Methyl-N-Pentyl-	0,988336
4,41	Acetamide, 2-Cyano-	7,053521
4,98	5-(Hydroxymethyl)-4,5-Dihydro-1,2-Oxazole-3-Carboxamide	0,909437
6,930	Alanine	59,18186
7,09	D-Alanine	0,634236
8,07	DI-Alanyl-L-Alanine	6,790917
13,59	DI-Alanyl-DI-Leucine	0,791255
14,06	Alanine	0,828536
19,29	Alanine	1,613417
19,701	1,Cyanoacetyl-3,5-Dimethylpyrazole	4,463405

F6 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.6 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F6 balının %40,15'i "D-Alenine", ve %50,83,'ü " Propanamıde, 2-Hydroxy-" aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.6. F6 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F6		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
3,184	Propanamıde, 2-Hydroxy-	50,83638
4,41	Xanthine, 8-[4-[[[Isopropylamino)Carbonyl]Methoxy]Phenyl]-1,3-Dıprop	3,53415
6,89	D-Alanine	40,15643
19,76	Furfural	3,299986
42,027	2,4-Dı-Tert-Butylphenol	2,173052

F7 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.7 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F7 balının %39,31'i "Alenine", ve %38,68,'i " Propanamıde, 2-Hydroxy-" ve %5,44'ü "Furfural" aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.7. F7 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F7		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
3,17	Propanamıde, 2-Hydroxy-	38,68187
3,29	Topotecan	0,158449
3,93	Acetamıde, N-Methyl-N-Pentyl-	0,757907
4,41	Acetamıde, 2-Cyano-	4,579026
6,17	Propanamıde, N-Methyl-2-Amino-	2,772681
6,88	Alanine	39,31921
7,08	L-Alanine, N-L-Alanyl-	0,322759
10,57	Isoglutamine	1,385683
11,29	N-Dodecylmethylamine	0,348787

Tablo 4.7. (Devam): F7 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

12,62	Acetamide, 2-Cyano-	1,984131
13,6	Acetamide, N-Methyl-N-(3-Methylbutyl)-	0,607801
14,06	Alanine	0,596864
15,20	5-Aminoisoxazole	0,658016
19,28	Dimethylamine	1,494905
19,69	Furfural	5,449007
20,11	Alanine	0,155945
42,04	N'-Isopropylureidoacetic Acid	0,72696

F8 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.8 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F8 balının %43,13'ü “D-Alenine”, %41,16,'i “2-Hydrazinoethanol “ ve %9,71'i “3-Butenoic Acid” aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.8. F8 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F8		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
3,17	2-Hydrazinoethanol	41,14413
4,42	3-Butenoic Acid	9,710974
6,94	D-Alanine	43,1317
13,60	Propane, 2-(Ethenyloxy)-	2,287834
19,60	(S)-(+)-1-Cyclohexylethylamine	3,544805
32,19	DI-Alanyl-DI-Leucine	0,180552

F9 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.9 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F9 balının %37,39'u “Propanamide, 2-Hydroxy-”, %32,50,'si “D-Alenine“ ve %10,22'si “N-Methyltaurine” aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.9. F9 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F9		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
3,15	Propanamide, 2-Hydroxy-	37,39519
3,92	Acetamide, N-Methyl-N-Pentyl-	1,275763
4,35	Acetamide, 2-Cyano-	3,274678
6,00	D-Alanine	2,509544
6,24	N-Methyltaurine	10,22888
6,86	D-Alanine	32,50045
6,95	DL-Alanyl-L-Alanine	0,381281
11,22	1-Octadecanamide, N-Methyl-	0,622765
13,54	Acetamide, N-Methyl-N-Pentyl-	0,762468
14,00	Alanine	0,625574
17,75	2-(Methylamino)Ethanol, O-Trimethylsilyl	0,306961
19,24	Cyclohexan-1,4,5-Triol-3-One-1-Carboxylic Acid	1,965635
19,65	Furfural	5,234457
24,89	Benzeneacetaldehyde	1,741173
42,04	2,4-Di-Tert-Butylphenol	1,175172

F10 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.10 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F10 balının toplamda %70,66'sı “D-Alenin”, %9,06'sı, %3,27 “Acetamide 2-Cyano-” ve %7,43'ü “Furfural” aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.10. F10 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F10		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
3,94	Acetamide, N-Methyl-N-(3-Methylbutyl)-	1,464001
4,39	Acetamide, 2-Cyano-	9,060822
5,81	Propanamide, N-Methyl-2-Amino-	0,370973
5,99	D-Alanine	5,337466
6,16	D-Alanine	4,02742
6,38	D-Alanine	10,08489

Tablo 4.10. (Devamı) F10 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

6,41	D-Alanine	2,842174
6,83	D-Alanine	48,37225
7,06	Propanamide, N-Methyl-2-Amino-	0,645739
13,58	L-Alanine, N-Acetyl-	2,755356
18,94	2,4-Dimethylamfetamine	1,089393
19,28	N-Methoxy-1-Ribofuranosyl-4-İmidazolecarboxylic Amide	2,319716
19,67	Furfural	7,434357
21,29	Ethanone, 1-(1,4-Dimethyl-3-Cyclohexen-1-Yl)-	1,68829
24,89	Amfetamine	0,612099
26,45	Benzenepropanamine, .Alpha.-Methyl-	1,895053

F11 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.11 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F11 balının toplamda %49,59'u, 'sı "Dl-Alanyl-L-Alanine ", %20,06'sı "Butanal, 3-Methyl-" ve %11,73'ü "Acetamide, 2-Cyano-" aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.11. F11 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F11		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
2,959	Butanal, 3-Methyl-	20,05462
3,19	Propanamide, 2-Hydroxy-	4,335164
3,94	Acetamide, N-Methyl-N-(3-Methylbutyl)-	3,291303
4,42	Acetamide, 2-Cyano-	11,73746
4,52	Undecane, 4,6-Dimethyl-	1,26884
5,06	2-Propanamine	0,108117
5,57	Undecane, 5,7-Dimethyl-	2,932174
6,10	Dl-Alanyl-L-Alanine	3,481041
6,65	Dl-Alanyl-L-Alanine	46,11226
6,98	Actinobolin	0,197386
13,24	2-Heptanol, 6-Amino-2-Methyl-	1,065985
13,60	Acetamide, N-Methyl-N-(3-Methylbutyl)-	1,117294
14,01	Azetidine, 1-Methyl-3,3-Dipentyl-	2,596868
17,62	Nonanal	1,701494

F12 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.12 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F12 balının toplamda %17,66'sı "D-Alanine", %15,66'sı "Acetamide, 2-Cyano-", %14,61'i "Propanamide, 2-Hydroxy-" ve %14,42'si "Butanal" aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.12. F12 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F12		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
2,75	Butanal	14,42849
2,97	(R)-(-)-2-Amino-1-Propanol	1,635417
3,16	Propanamide, 2-Hydroxy-	14,61264
4,42	Acetamide, 2-Cyano-	15,6623
5,94	Actinobolm	1,037815
5,97	D-Alanine	0,545422
6,09	D-Alanine	1,696745
6,94	D-Alanine	15,42478
7,03	Propanamide, N-Methyl-2-Amino-	0,219862
8,08	2-Aminononadecane	2,101778
11,30	1-Octadecanamine, N-Methyl-	2,27365
12,64	Acetamide, 2-Cyano-	1,535969
13,61	L-Alanine, N-Acetyl-	1,167186
14,07	Pyrimidine-2,4(1h,3h)-Dione, 5-Amino-6-Nitroso-	1,196968
19,30	Cyclohexan-1,4,5-Triol-3-One-1-Carboxylic Acid	3,839452
19,70	1h-Imidazole, 1,5-Dimethyl-	2,921213
21,37	Cathinone	2,58372
24,73	Butanoic Acid	7,773029
24,97	Allantoic Acid	3,384546
42,052	2,4-Di-Tert-Butylphenol	5,959027

F13 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.13 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F13 balının toplamda %65,10'u "D-Alanine" ve %19,10'u "Propanamide, 2-Hydroxy-" aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.13. F13 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F13		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
2,96	1-Octadecanamine, N-Methyl-	0,157946
3,17	Propanamide, 2-Hydroxy-	19,10894
3,93	Alloxan	2,553331
4,39	Acetamide, 2-Cyano-	4,71023
5,08	DI-Alanyl-L-Alanine	0,146883
6,87	D-Alanine	65,10386
7,24	Alanine	0,097818
7,51	Alanine	0,133446
13,61	Acetamide, N-Methyl-N-(3-Methylbutyl)-	1,026944
17,78	2-(Methylamino)Ethanol, O-Trimethylsilyl	0,536884
19,69	1,Cyanoacetyl-3,5-Dimethylpyrazole	4,510292
30,842	N'-Isopropylureidoacetic Acid	0,105583
42,047	2,4-Di-Tert-Butylphenol	1,807853

F14 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.14 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F14 balının toplamda %82,49'u "2-Hydrazinoethanol" ve %12,57'si "D-Alanine-" aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.14. F14 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F14		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
3,17	2-Hydrazinoethanol	82,49112
4,39	Acetamide, 2-Cyano-	1,34642
6,90	D-Alanine	12,57377
13,60	Propane, 2-(Ethenyloxy)-	0,826845
19,30	Cyclohexan-1,4,5-Triol-3-One-1-Carboxylic Acid	1,438202
19,70	Ethylamine, 1-Methyl-2-(5-Methyl-1h-Pyrazol-3-Yl)-	1,323652

F15 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.15 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F15 balının toplamda %31,67'si "Propanamide, 2-Hydroxy-", %40,82'si

“D-Alanine-” ve %9,18’i “Acetamide, 2-Cyano-“ aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

Tablo 4.15. F15 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F15		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
2,95	Pentanal	5,758331
3,17	Propanamide, 2-Hydroxy-	31,67192
3,35	Propanamide, N-Methyl-2-Amino-	0,049909
4,40	Acetamide, 2-Cyano-	9,189346
4,99	Trichloromethane	2,651982
5,64	DI-Alanyl-L-Alanine	0,072309
6,93	D-Alanine	40,82351
13,60	2,4,5-Trioximidazolidine	1,071279
14,07	Isobutyramide, N-Methyl-N-(2-Ethylhexyl)-	0,821761
19,30	Cyclohexan-1,4,5-Triol-3-One-1-Carboxylic Acid	1,670304
19,71	Furfural	4,282831
24,96	Amphetamine	1,752368
42,917	D-Alanine	0,184152

F16 bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı Tablo 4.16 da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi F16 balının toplamda %32,27’si “Propanamide, 2-Hydroxy-“, %45,82’si “D-Alanine-” ve %5,69’i “Cyclohexan-1,4,5-Triol-3-One-1-Carboxylic Acid” aroma bileşeninden meydana gelmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.

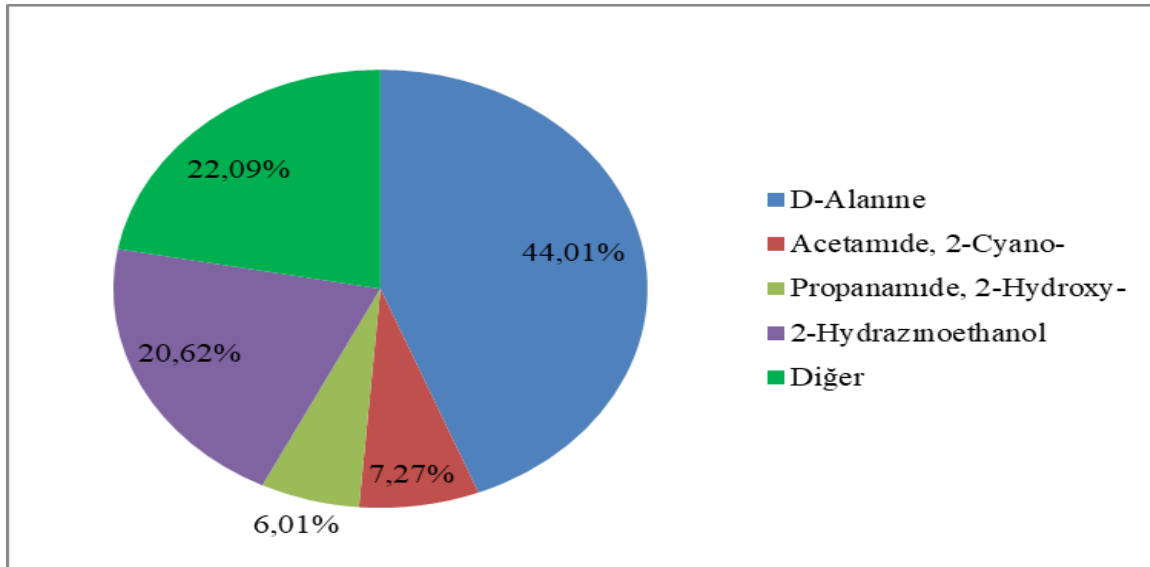
Tablo 4.16. F16 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

Numune Adı: F16		
Süre (Rt)	Aroma Bileşenleri	Alan (%)
2,97	Propanamide, N-Methyl-2-Amino-	4,586
3,17	Propanamide, 2-Hydroxy-	32,27
3,94	Acetamide, N-Methyl-N-(3-Methylbutyl)-	2,6196
4,40	Acetamide, 2-Cyano-	0,5369
5,88	D-Alanine	42,18
6,72	D-Alanine	3,65

Tablo 4.16.(Devam) F16 Bal örneğine ait aroma bileşenlerinin dağılımı

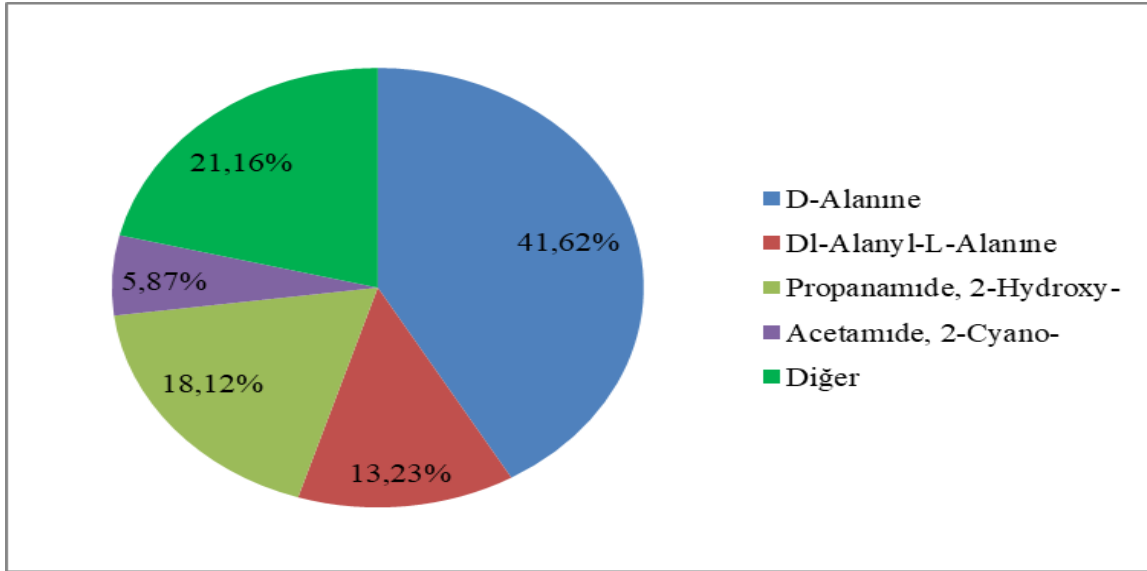
8,07	DI-Alanyl-L-Alanine	0,2595
13,58	Propane, 2-(Ethenyloxy)-	1,758
17,62	Nonanal	2,586
19,28	Cyclohexan-1,4,5-Triol-3-One-1-Carboxylic Acid	5,698
19,69	Furfural	3,856

Araştırma alanı olarak seçilen bölgelere göre aroma bileşenlerinin dağılımına bakıldığında, Şerafettin dağı bölgesinde bal örneklerinde en fazla bulunan aroma sırasıyla D-Alanine, 2-Hydrazinoethanol, Acetamide, 2-Cyano- ve Propanamide, 2-Hydroxy- olarak belirlenmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur (Şekil 4.1).



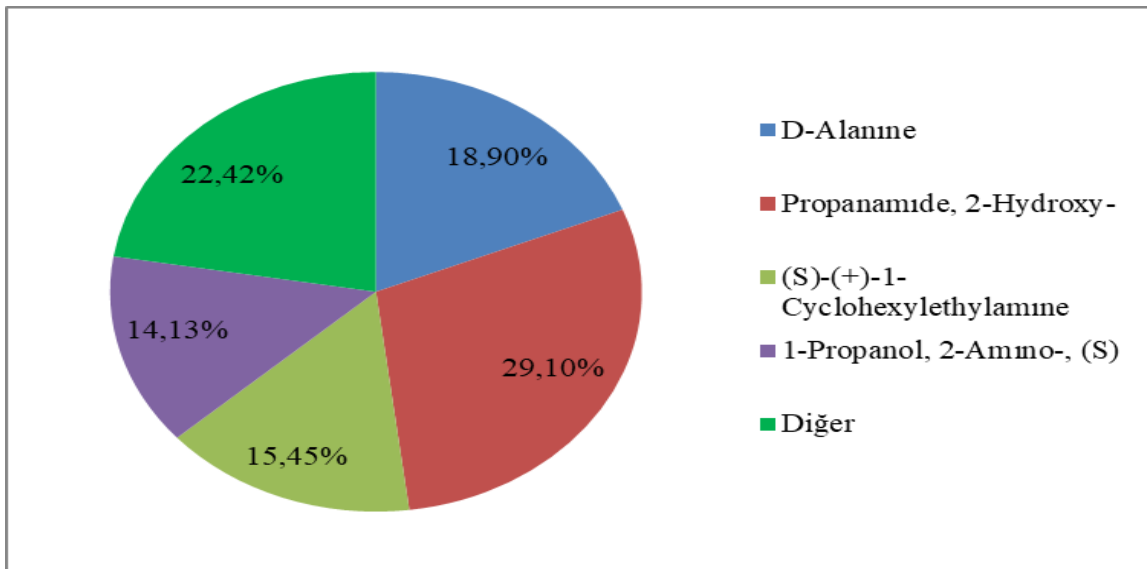
Şekil 9. Şerafettin Dağı bölgesine ait bal örneklerinin aroma bileşeni dağılımı

Genç Tavus bölgesinde bal örneklerinde en fazla bulunan aroma sırasıyla “D-Alanine”, “Propanamide 2-Hydroxy”, “DI-Alanyl-L-Alanine” ve “Acetamide 2-Cyano-“ olarak belirlenmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur (Şekil 4.2).



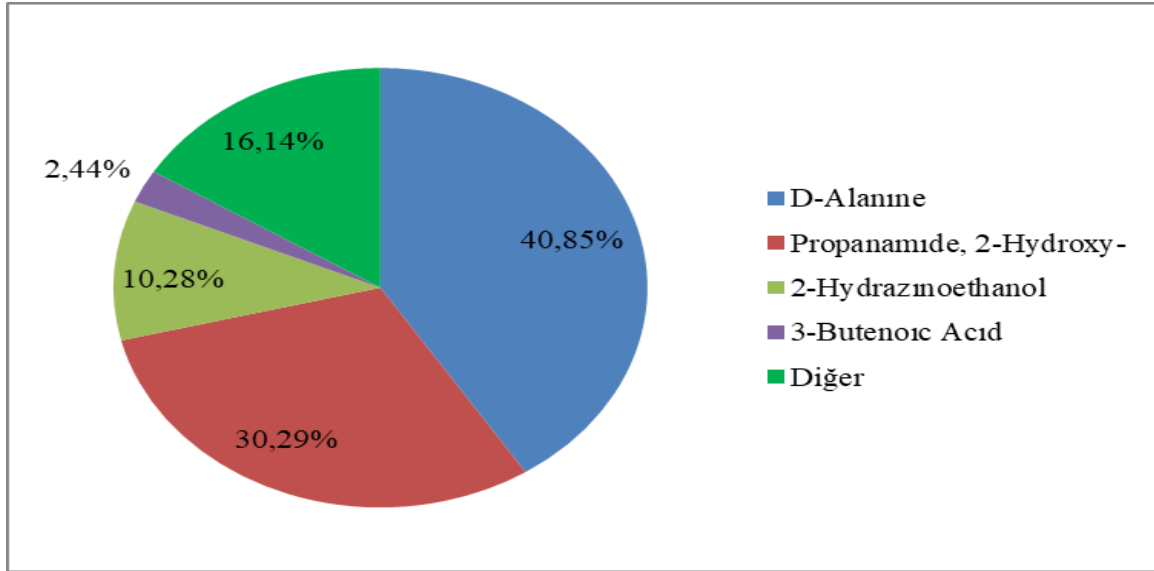
Şekil 10. Genç Tavus bölgesine ait bal örneklerinin aroma bileşeni dağılımı

Arslanbeyli bölgesinde bal örneklerinde en fazla bulunan aroma sırasıyla “Propanamide 2-Hydroxy”, “D-Alanine”, “(S)-(+)-1-Cyclohexylethylamine” ve “1-Propanol, 2-Amino-, (S)” olarak belirlenmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur (Şekil 4.3).



Şekil 11. Arslanbeyli bölgesine ait bal örneklerinin aroma bileşeni dağılımı

Gelintepe bölgesinde bal örneklerinde en fazla bulunan aroma sırasıyla “D-Alanine”, “Propanamide 2-Hydroxy”, “2-Hydrazinoethanol” ve “3-Butenoic Acid-“ olarak belirlenmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur (Şekil 4.4).



Şekil 12. Gelintepe bölgesine ait bal örneklerinin aroma bileşeni dağılımı

D-Alanine: Alanin (Ala, A): $(HO_2CCH(NH_2)CH_3)$ aynı zamanda **2-aminopropanoik asit** olarak adlandırılır. En sık kullanılan aminoasittir. Proteinlerin yaklaşık olarak %7,8'i alanin yapıtaşlarından oluşmaktadır.

D-alanin, bazı bakterilerin hücre duvarlarında ve peptid antibiyotiklerin yapılarında da bulunmaktadır.

Diğer birçok amino asitte olduğu gibi bu amino asitinde hem L- hem de D- isomeri vardır. Aber aktif olan diğer bir deyişle doğada var olan isomeri L- Alanin'dir. Bu yazıda ya da bilimsel makalelerde Alanin L- ya da D olarak hiçbir ön ek almayarak sadece Alanin diye bahsedilmişse, burada bahsi geçen L- Alanin'dir.

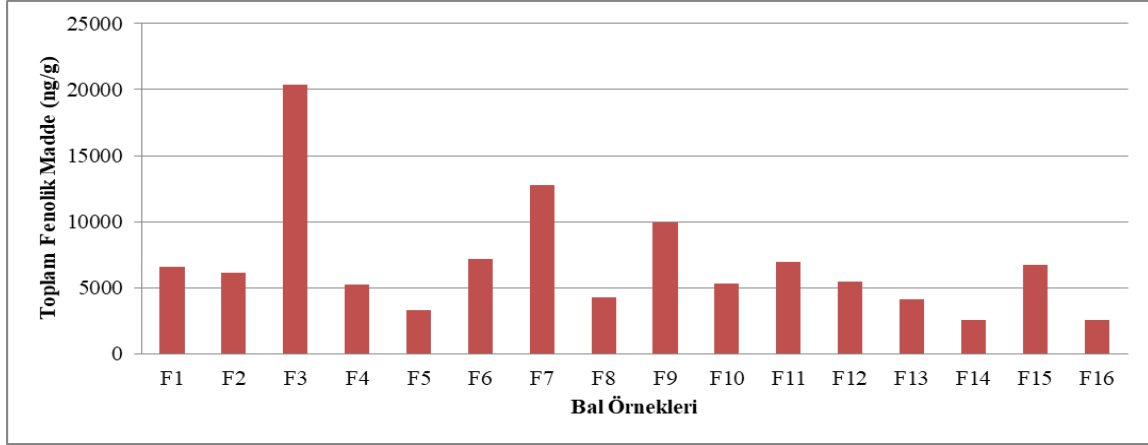
Propanamide: $CH_3CH_2C=O(NH_2)$ kimyasal formüle sahiptir Propanoik asidin amididir.

2-Hydroxy: Diyabet hastalığında kanda ve idrarda bulunan bir asittir.

Acetamide: Genel olarak organik sentezde kullanılan asetik asidin kristalin amidi (kimya) Saf olduğu zaman kokusuz bir organik maddedir. Renksiz ve Kristallidir.

4.2. Fenolik Bileşikler

Bal örneklerinin toplam fenolik madde içerikleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekilde verilen sonuçlara göre en fazla toplam fenolik madde miktarı F3 bal örneğinde belirlenmiştir. En az fenolik madde miktarı örneği ise F14 örneğinde belirlenmiştir.



Şekil 13. Bal Örneklerinin toplam fenolik madde miktarı

Araştırma alanı olarak seçilen bölgelere göre bal örneklerinde tespit edilen fenolik bileşiklerin dağılımı Tablo 4.17'de verilmiştir. Bölgeler arasında yapılan değerlendirmede sadece 4 bileşik için istatistiksel olarak önemli ($p < 0,05$) fark bulunmuştur. Diğer bileşiklerde bölgeler arasında fark bulunmamıştır. Tabloda görüldüğü gibi bölgeler arasında farklı bulunan fenolik bileşiklerden olan Benzoic acid en fazla Şerafettin Dağı bölgesinde bulunmuştur. Bu asit beyaz ile açık sarı kristaller formunda olup, meyveli üzüm aroması vermektedir (Anonymous 2023a). Benzoik asit (BA), en güçlü antibakteriyel aktivitesini pH 2.5-4.0'da gösterdiği için yiyecek ve içeceklerde, özellikle gazlı içeceklerde yaygın olarak kullanılan bir antimikrobiyal koruyucudur. BA, gıda bozulmalarının önemli bir nedeni olan bakteri ve mayaların çoğalmasını engelleyici etkilere sahiptir. BA eklenmesi içeceklerin raf ömrünü uzatıp besin kayıplarını önleyebilse de, aşırı BA alımı ishale, karın ağrısına ve diğer semptomlara neden olabilir ve hatta vücudun ara metabolik süreçlerine müdahale edebilir. Bu nedenle, her tür gıdada izin verilen maksimum BA konsantrasyonları mevzuatla sınırlandırılmıştır. ABD Gıda ve İlaç İdaresi'ne göre, genel gıda türlerinde BA ilavesinin kısıtlaması 1000 mg kg^{-1} olarak

tutulmaktadır. Buna karşılık Çin yasaları, gazlı içecekler söz konusu olduğunda BA ilavesini 200 mg kg⁻¹ 'de tutmaktadır (Kalpana ve Rajeswari, 2019).

Tablo 4.17. Bölgelere göre bal örneklerinin fenolik bileşik içerikleri (ng/g bal)

Fenolik Bileşikler	Şerafettin Dağı Bölgesi	Genç Tavus Bölgesi	Arslanbeyli Bölgesi	Gelintepe Bölgesi
Benzoic acid	792,74±1237,82A	140,07±67,4B	161,56±48,13B	261,49±102,8B
4-Hydroxybenzoic acid	158,08±59,63	232,01±185,99	199,56±61,29	262,54±134,83
Salicylic acid	166,09±103,54	158,06±100,13	152,09±36,84	244,41±97,32
3-hydroxyphenylacetic acid (3-HPA	80,68±43,91	39,78±42,6	19,9±4,72	35,22±33,13
Gallic acid(3,4,5-trihydroxybenzoic acid	0±0	0±0	0±0	0,77±1,54
Protocatechuic acid (3,4-Dihydroxybenzoic acid	64,43±15,15	161,78±204,68	226,26±166,42	211,19±192,99
3,4-dihydroxybenzaldehyde (Protocatechuic aldehyde	9,05±8,21	14,15±3,53	20,67±4,36	12,9±7,13
2,4-dihydroxybenzoic acid (beta-Resorcylic acid	12,69±4,96	15,79±3,58	15,22±3,28	21,34±4,83
Vanillic acid	77,41±12,06B	90±24,42B	129,83±18,55A	91,71±32,68B
Vanillin	4,99±1,78	6,56±0,49	7,17±2,06	4,61±1,17
Gentisic acid	16,13±5,48	16,5±5,33	23,48±7,56	22,82±4,89
3,4-Dihydroxyphenylacetic acid(DOPAC, Homoprotocatechuic acid	77,41±12,06B	90±24,42B	129,83±18,55A	91,71±32,68B
Coumaric acid (trans-3-Hydroxycinnamic acid	24,88±5,29B	49,39±27,63AB	65,13±20,61A	56,35±24,59A
Caffeic acid	116,37±37,95	215,16±151,11	248,31±124,63	353,38±292,96
Caffeic acid phenyl ester (CAPE	4,64±4,17	3,38±3,91	0±0	4,42±8,85

Tablo 4.17. (Devam): Bölgelere göre bal örneklerinin fenolik bileşik içerikleri (ng/g bal)

Ferulic acid	21,15±6,42	64,83±28,5	68,51±32,79	52,75±27,71
Chlorogenic acid	7,04±1,7	8,59±13,83	57±88,79	18,01±24,33
Quinic acid	122,5±91,35	158,37±152,02	389,67±400,24	703,9±584,79
3-(4-Hydroxyphenyl	570,27±175,28	573,44±105,1	536,04±71,96	645,98±240,03
α -Cyano-4-hydroxycinnamic acid	23,6±47,2	1,19±2,39	0±0	0±0
Chrysin (5,7-Dihydroxy-2-phenyl-4H-chromen-4-one	129,95±46,58	152,62±30,54	156,95±50,8	195,7±87,37
Apigenin (5,7-Dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl	31,31±14,16	37,93±18,39	47,76±22,01	64,95±42,09
Acacetin (5,7-Dihydroxy-2-(4-methoxyphenyl	7,07±5	11,31±5,95	12,99±9,09	19,23±12,55
Vicenin 2	6,05±4,4	2,22±1,51	5,48±3,54	6,21±4,29
Genkwanin(4',5-Dihydroxy-7-methoxyflavone, Apigenin 7-O-methyl ether	7,49±5,27	11,88±5,96	13,43±9,37	19,81±12,57
Rutin hydrate M-OH2	9,79±5,19	15,06±7,04	16,38±4,71	25,72±14,16
Luteolin	22,49±9,95	16,55±7,97	41,81±31,36	31,89±8,17
Diosmetin (Luteolin 4'-methyl ether	33,23±5,8	37,44±19,38	43,11±22,09	69,99±45,1
Luteolin 7-rutinoside	33,45±23,35	53,29±26,91	72,52±30,69	55,97±26,87
Galangin (3,5,7-Trihydroxy-2-phenyl-4H-chromen-4-one	110,98±40,99	122,05±40,84	139,26±56,24	194,77±94,72
Quercetin	51,18±35,3	57,78±54,94	57,96±59,17	121,39±55,32

Tablo 4.17. (Devam): Bölgelere göre bal örneklerinin fenolik bileşik içerikleri (ng/g bal)

İsoquercitrin (Quercetin 3-glucoside)	0±0	2,18±4,36	2,18±4,36	3,48±6,96
Narcissin (Narcissoside, Isorhamnetin 3-rutinoside)	21,44±9,83	54,92±37,6	28,62±12,49	67,65±53,62
Isorhamnetin (Quercetin 3'-methyl ether)	293,64±93,83	458,23±231,48	575,68±199,82	565,05±208,9
Hyperoside (Quercetin 3-D-galactoside)	0±0	2,18±4,36	2,18±4,36	3,48±6,96
Kaempferol	6,4±3,43	17,68±23,22	24,08±18,39	20,09±13,11
Afzelin (Kaempferol 3-rhamnoside)	0,28±0,56	9,12±15,45	12,04±13,59	10,56±9,54
Kaempferide	1,52±1,92	3,56±3,46	4,05±3,26	2,53±3,06
Kaempferitrin	1300,7±1529,46	1076,85±1374,66	5761,56±6927,68	1763,3±1944,52
Nicotiflorin (Kaempferol 3-rutinoside, Kaempferol 3-O-β -rutinoside)	7,97±6,18	19,03±12,31	17,55±3,72	14,21±8,18
Astragalin (Kaempferol 3-glucoside)	0±0	0,45±0,89	0,45±0,89	1,61±3,22
Fisetin hydrate	0±0	2,48±4,96	2,48±4,96	3,71±7,41
Naringin	42,3±38,47	1,62±1,87	13,57±21,76	17,76±23,73
Naringenin	335,95±111,38	389,2±141,23	442,46±185,49	640,86±294,66
Sakuranetin (Naringenin 7-O-methyl ether)	6,38±3,67	29,5±21,09	28,35±19,59	13,45±11,63
Narirutin (Narirutinsa, Naringenin rutinoside)	3,78±4,56	0±0	0±0	0,43±0,85
Taxifolin	16,01±32,02	1,67±3,34	0±0	0±0
Hesperidin	43,7±38,01	3,34±3,86	15,17±22,62	19,02±24,83
Neohesperidin	43,7±38,01	12,12±20,02	15,17±22,62	19,02±24,83
Eriodictyol (3,4,5,7-Tetrahydroxyflavanone)	19,02±5,32	52,34±87,39	115,21±199,5	72,68±132,47
Eriocitrin	0±0	0±0	4,77±9,55	0±0
Kuromanine (Cyanidin 3-glucoside chloride)	0±0	7,02±12,43	0,62±1,24	1,81±3,49
ellagic acid	11,46±15,26	213,21±361,1	242,18±347,76	554,95±613,05

Tablo 4.17. (Devam): Bölgelere göre bal örneklerinin fenolik bileşik içerikleri (ng/g bal)

Esculin hydrate	1,59±3,18	0±0	0±0	2,73±3,16
Phloridzin	0±0	5,28±10,55	0±0	0±0
Rosmarinic acid	15,65±15,19	11,2±8,37	42,95±45,29	27,05±14,99
Glabridin	0±0	11,58±23,16	0±0	0±0
Doxorubicin Hydrchloride	1,76±3,51	1,72±3,44	1,68±3,36	0±0
Ethylgallate	1,44±2,21	4,26±8,51	0,81±1,62	5,3±10,61

Tabloda görüldüğü gibi bölgeler arasında farklı bulunan fenolik bileşiklerden olan Vanillic acid en fazla Arslanbeyli bölgesinde bulunmuştur. Vanillik asit (VA), bitkilerde ve gıdalarda yaygın olarak bulunan, hoş bir kremsi kokuya ve farmakolojik aktivitelere sahip bir fenolik asit türevidir (He et al., 2021). Bu asit, anti-oksidasyon ve NF-κB ile alakalı proinflamatuvar sitokinlerin üretimini yavaşlatarak anti-inflamatuvar ve analjezik bir rol aldığı rapor edilmiştir (Çelik, 2021). Tabloda görüldüğü gibi bölgeler arasında farklı bulunan fenolik bileşiklerden olan *3,4-dihydroxybenzaldehyde* en fazla Arslanbeyli bölgesinde bulunmuştur. Bu asit *S. miltiorrhiza*'da bulunan ve antibakteriyel, antioksidan ve antikanser özellikleri dahil olmak üzere çeşitli biyolojik aktivitelere sahip bir polifenoldür (Anonumus, 2023). Tabloda görüldüğü gibi bölgeler arasında farklı bulunan fenolik bileşiklerden olan *coumaric acid* fazla Arslanbeyli ve Gelintepe bölgesinde bulunmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında Bingöl ili Solhan ilçesi sınırları içerisinde yer alan Şerafettin dağı, Arslanbeyli, Gelintepe ve Genç Tavus bölgelerinde üretilen balların fenolik bileşik ve aroma bileşenleri tespit edilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak bölgeler karşılaştırılmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Bütün bal örneklerinde “D-Alanine” aroma bileşeni tespit edilmiştir. Bunun dışında bal örneklerinde en fazla bulunan bileşen “Propanamide 2-Hydroxy”dir.
- Şerafettin dağı bölgesinde bal örneklerinde en fazla bulunan aroma sırasıyla D-Alanine, 2-Hydrazinoethanol, Acetamide, 2-Cyano- ve Propanamide, 2-Hydroxy- olarak belirlenmiştir. Diğer bileşenler ise eser düzeyde bulunmuştur.
- Genç Tavus bölgesinde bal örneklerinde en fazla bulunan aroma sırasıyla “D-Alanine”, “Propanamide 2-Hydroxy”, “Dl-Alanyl-L-Alanine” ve “Acetamide 2-Cyano-“ olarak belirlenmiştir.
- Arslanbeyli bölgesinde bal örneklerinde en fazla bulunan aroma sırasıyla “Propanamide 2-Hydroxy”, “D-Alanine”, “(S)-(+)-1-Cyclohexylethylamine” ve “1-Propanol, 2-Amino-, (S) “ olarak belirlenmiştir.
- Gelintepe bölgesinde bal örneklerinde en fazla bulunan aroma sırasıyla “D-Alanine”, “Propanamide 2-Hydroxy”, “2-Hydrazinoethanol” ve “3-Butenoic Acid-“ olarak belirlenmiştir.
- Bal örneklerinde 91 fenolik bileşik taraması yapılmış ve bu bileşiklerden sadece 4 tanesinde bölgeler arasındaki fark anlamlı bulunmuştur.
- Bölgeler arasında farklı bulunan fenolik bileşiklerden olan “Benzoic acid” en fazla Şerafettin Dağı bölgesinde, “Vanillic acid” ve “3,4-dihydroxybenzaldehyde” en fazla Arslanbeyli bölgesinde bulunmuştur. “Coumaric acid” ise en fazla Arslanbeyli ve Gelintepe bölgesinde tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Andrade, P., Ferreres, F. and Amaral, M. T. (1997). Analysis of honey phenolic acids by HPLC, its application to honey botanical characterisation. *J. Liq. Chrom. Related Technol*, 20(14), 2281-2288.

Anonim, (2021). Tarım ve Orman Bakanlığı, Arıcılık Araştırma Enstitüsü, Kimyasal ve Fiziksel Analiz Laboratuvarı.

<https://arastirma.tarimorman.gov.tr/aricilik/Menu/34/Laboratuvar-Faaliyetleri>

Anonim. (2012). Tük Gıda Kodeksi, Bal Tebliği (2012/58). Başbakanlık Basımevi, Ankara.

Anonymous, (2023a). Web: <http://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientificadvice/jecfa/jecfa-flav/en/>. Erişim tarihi 30.07.2023.

Anonymous, (2023b). Web: <https://foodb.ca/compounds/FDB012060> Erişim tarihi 30.07.2023.

Aronne, G., Giovanetti, M., Sacchi, R., and De Micco, V. (2014). From flower to honey bouquet: Possible markers for the botanical origin of Robinia honey. *The Scientific World Journal*, S.X. p. 7.

Baroni, M. V., Nores, M. L., Díaz, M. D. P., Chiabrando, G. A., Fassano, J. P., Costa, C., ve Wunderlin, D. A. (2006). Determination of volatile organic compound patterns characteristic of five unifloral honey by solid-phase microextraction2gas chromatography2mass spectrometry coupled to chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(19), 7235–7241.

Bath K.P and Singh N. A., (1999).comparison between *Helianthus annuus* and *Eucalyptus lanceolatus* honey. *Food Chem*; 67, 389-397.

Belitz, H. D., Grosch, W., Schieberle, P., Belitz, H. D., Grosch, W., and Schieberle, P. (2004). Aroma compounds. *Food chemistry*, 342-408.

Bogdanov, S., Jurendic, T., Sieber, R. ve Gallmann, P. (2008). Honey for nutrition and health: a review, *After: American Journal of the College of Nutrition*, 27, 677- 689, 2008.

Honey quality, methods of analysis and international regulatory standards: Review of the work of the international honey commission, Swiss Bee Research Centre, FAM, Liebefeld, Switzerland.

Castro-Vazquez, L., Perez-Coello, M., and Cabezudo, M. (2003). Analysis of volatile compounds of rosemary honey. Comparison of different extraction techniques. *Chromatographia*, 57(3–4), 227–233.

Cavia M. M. Fernandez-Muino M. A. Alonso Torre S.R. Huidobro J.F. and Sancho M.T. (2007). Evolution of acidity of honeys from continental climates: Influence of induced granulation. *Food Chem*; 100, 1728–1733.

Cianciosi, D., Forbes-Hernández, T. Y., Afrin, S., Gasparrini, M., Reboredo-Rodriguez, P., Manna, P. P., ... and Battino, M. (2018). Phenolic compounds in honey and their associated health benefits: A review. *Molecules*, 23(9), 2322.

Ciucure, C. T., and Geană, E. I. (2019). Phenolic compounds profile and biochemical properties of honeys in relationship to the honey floral sources. *Phytochemical Analysis*, 30(4), 481-492.

Consonni, R., and Cagliani, L. R. (2015). Recent developments in honey characterization. *RSC Advances*, 5(73), 59696–59714.

Cserhádi, T. (2010). *Chromatography of Aroma Comounds and Fragrances*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 3.

Çelik, H. (2021). Bazı ticari ve ham, çam ve çiçek balı örneklerinin kozmesötik potansiyellerinin incelenmesi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, s. 124.

Das, A., Datta, S., Mukherjee, S., Bose, S., Ghosh, S. and Dhar, P. (2015). Evaluation of antioxidative, antibacterial and probiotic growth stimulatory activities of *Sesamum indicum* honey containing phenolic compounds and lignans, *Lwt-Food Science and Technology*, 61(1), 244-250.

Dönmez, Z. (2018). Muğla Yöresi Çam Ballarının Fenolik Bileşiklerinin ve Depolamadaki Değişimlerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Konya, s. 22.

Durmaz, N. E, (2020). Çiçek ballarının fenolik bileşik ve aroma bileşenleri üzerine araştırma, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Ankara, s.122.

European Commission (2016). Report from the commission to the European Parliament and the council. On the implementation of the measures concerning the apiculture sector of regulation (EU) no 1308/2013 of the European Parliament and of the council establishing a common organisation of the markets in agricultural products, p. 1–16.

Escuredo, O., Míguez, M., Fernández-González, M., and Seijo, M. C. (2013). Nutritional value and antioxidant activity of honeys produced in a European Atlantic area. *Food chemistry*, 138(2-3), 851-856.

Ferreira, I. C. F. R., Aires, E., Barreira, J. C. M. and Estevinho, L. M. (2009). Antioxidant activity of Portuguese honey samples: different contributions of the entire honey and phenolic extract. *Food Chemistry*, 114(4), 1438-1443.

Ferrerres, 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

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

He, L., Li, S., Wang, C., Chen, X., and Zhang, Q. (2021). Effects of vanillic acid on dynamic fermentation parameter, nitrogen distribution, bacterial community, and enzymatic hydrolysis of stylo silage. *Frontiers in Microbiology*, 12, 690801.

Ho, C. T. (1992). Phenolic compounds in food. An overview, In C. T. Ho, C. Y. Lee, and M. T. Huang (ed.), *Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health*, vol. 2. *Antioxidants and Cancer Prevention*. American Chemical Society, Washington, DC. p. 2–7.

Ismail, W. W. A. (2016). review on beekeeping in Malaysia: History, importance and future directions. *J. Sustain. Sci. Manag.* 11, 70–80.

Jimenez, M., Beristain, C. I., Azuara, E., Mendoza, M. R., and Pascual, L. A. (2016). Physicochemical and antioxidant properties of honey from *Scaptotrigona mexicana* bee. *Journal of Apicultural Research*, 55(2), 151–160.

Kalpna, V. N., and Rajeswari, V. D. (2019). Preservatives in beverages: perception and needs. In *Preservatives and preservation approaches in beverages* (pp. 1-30). Academic Press.

Kaskomene, V. and Venskutonıs, P. R. (2010). Floral markers in honey of various botanical and geographic origins: a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(6), 620-634.

Kaya, B., Gül, A., Kutlu M. A. (2016). Bingöl İli Genç İlçesi Bal Örneklerinin Fenolik Ekstrelerinin Antikanser, Antioksidan ve Antibakteriyel Aktivitelerinin Belirlenmesi, *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi* 3(1), 64–73. Khan, F. R., Abadin Z. U., and Rauf, N. (2007). Honey: Nutritional and Medicinal Value. *Int. J. Clin Pract*, 61(10), 1705-1707.

Khan, S. U., Anjum, S. I., Rahman, K., Ansari, M. J., Khan, W. U., Kamal, S., ... and Khan, H. U. (2018). Honey: Single food stuff comprises many drugs. *Saudi journal of biological sciences*, 25(2), 320-325.

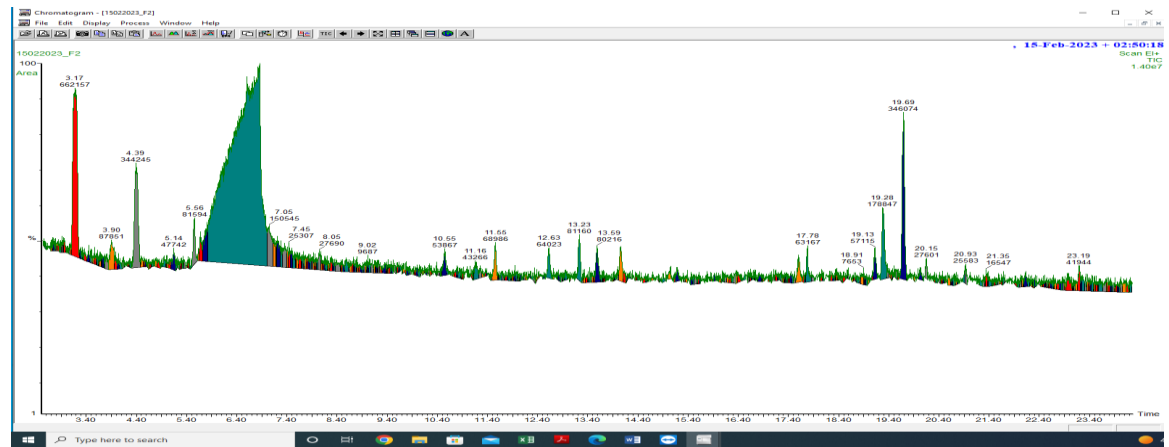
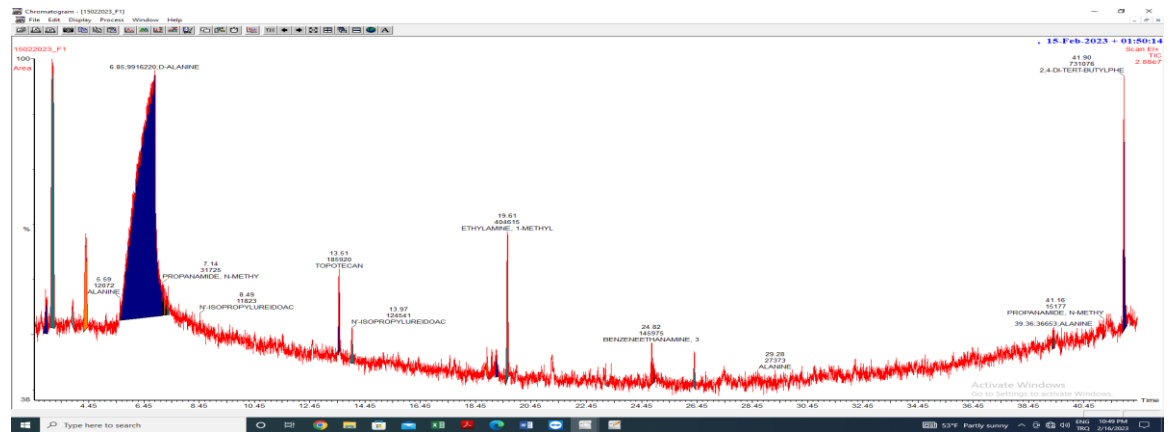
- Manas, D. and Altug, T. (2007). SPME/GC/MS and sensory flavour profile analysis for estimation of authenticity of thyme honey. *International Journal of Food Science and Technology*, 42, 133-138.
- Martos, I., Cossentini, M., Ferreres, F. and Tomas-Barberan, F. A. (1997). Flavonoids composition of Tunisian honeys and propolis. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45(8), 2824–2829.
- Miguel, M., Antunes, M., Faleiro, M. (2017). Honey as a complementary medicine. *Integrative Med. insights*, 12.
- Mundo, M. A., Padilla-Zakour, O. I., and Worobo, R. W. (2004). Growth inhibition of foodborne pathogens and food spoilage organisms by select raw honeys. *International journal of food microbiology*, 97(1), 1-8.
- Perez, R. A., Brunete, C. S., Calvo, R. M. and Tadeo, J. L. (2002). Analysis of Volatiles from Spanish Honeys by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2633-2637.
- Puscas, A., Hosu, A., and Cimpoi, C. (2013). Application of a newly developed and validated high-performance thin-layer chromatographic method to control honey adulteration. *Journal of Chromatography A*, 1272, 132-135.
- Rahman, M. M., Alam, M. N., Fatima, N., Shahjalal, H. M., Gan, S. H., and Khalil, M. I. (2017). Chemical composition and biological properties of aromatic compounds in honey: An overview. *Journal of Food Biochemistry*, 41(6), e12405.
- Ritter, W. Akwatanakul P. (2006). *Honey Bee Diseases and Pests: A Practical Guide*. FAO, Rome. Italy vol. 4.
- Singh, N. Bath, P. K. (1997). Quality evaluation of different types of Indian honey. *Food Chemistry*, 58, No. 1-2, 129-133.
- Soria, A. C., Castro, I. M. and San. J. (2003). Analysis of Volatile Composition of Honey by Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Journal of Separation Science*, 26, 793-801.
- The National Honey Board. (2015). Honey varieties. [Online] Retrieved from <http://www.honey.com/honey-at-home/learn-about-honey/honey-varieties>.
- Verzera, A., Campisi, S., Zappala and M., Bonaccorsi, I. (2001). SPME-GC-MS analysis of honey volatile components for the characterization of different floral origin. *American Laboratory*, 18–21.

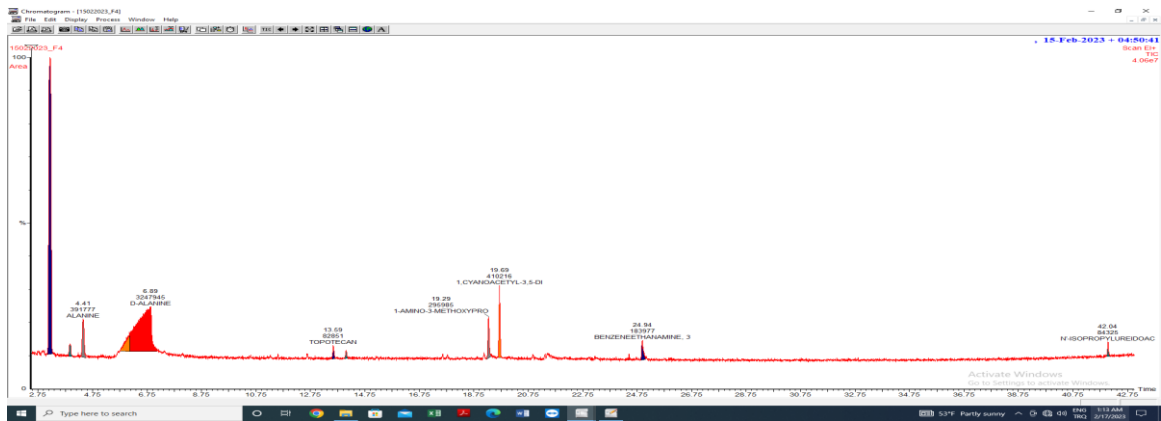
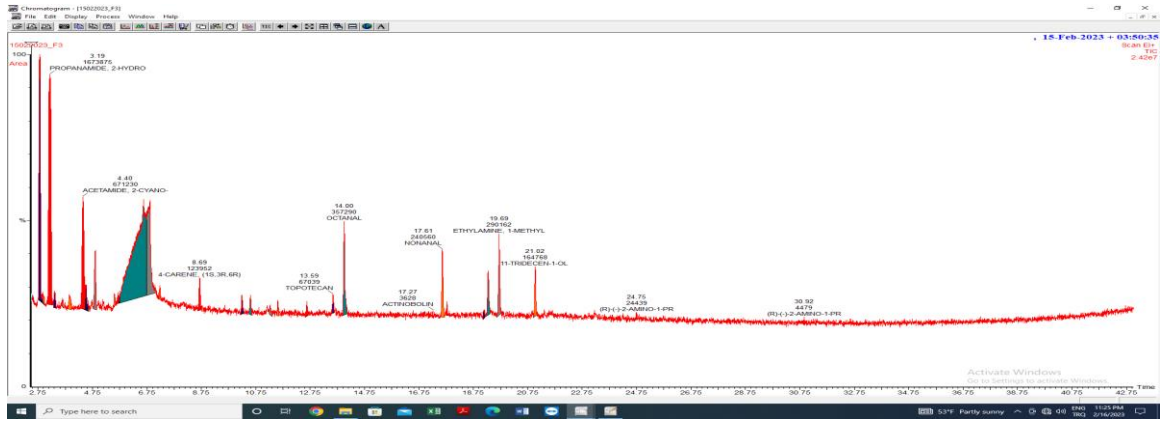
Visavadia, B. G., Honeysett, J., and Danford, M. H. (2008). Manuka honey dressing: An effective treatment for chronic wound infections. *British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 46(1), 55-56.

White, J., White, Jr., Mary, L., Riethof, Mary, Subers, H., Irene, Kushnir, (1996). Eastern utilization research and development division, agricultural research service, philadelphia, pa. Composition of american honeys tech bull 1261, ars usda.

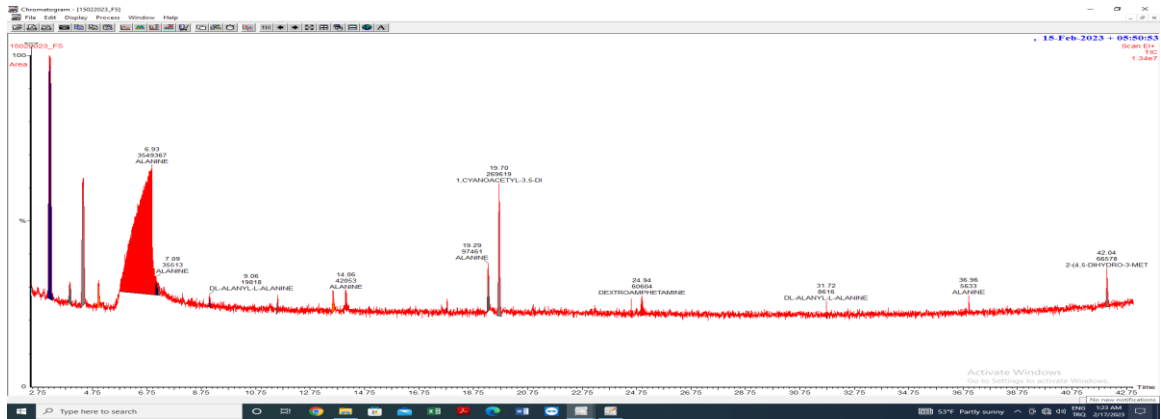
EKLER.

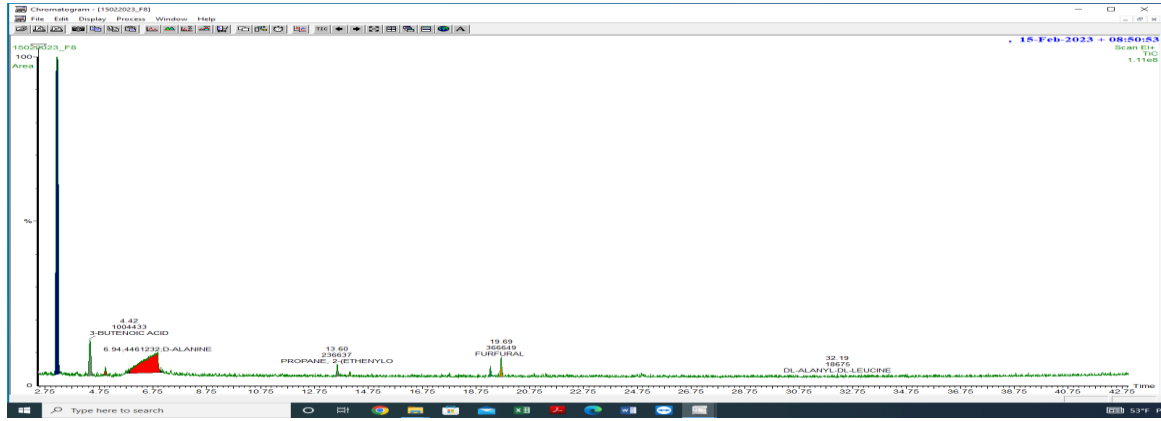
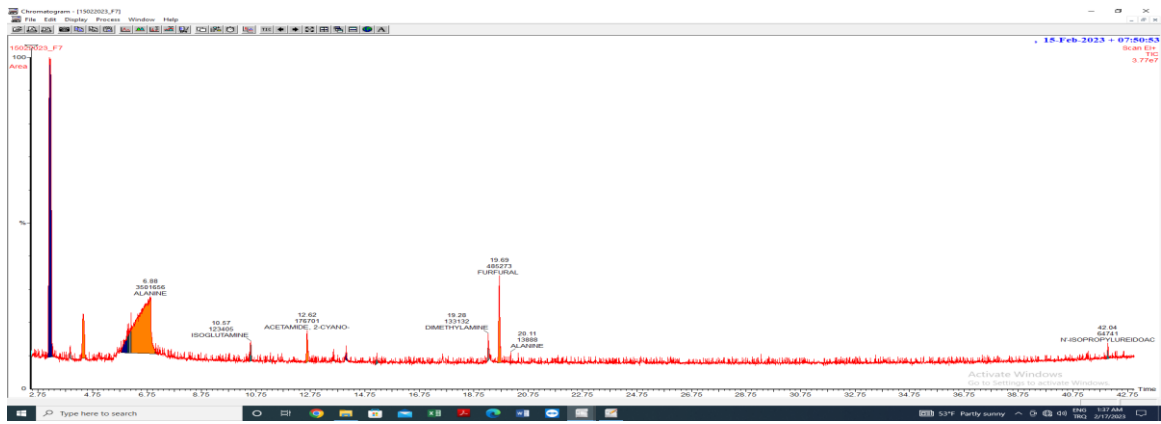
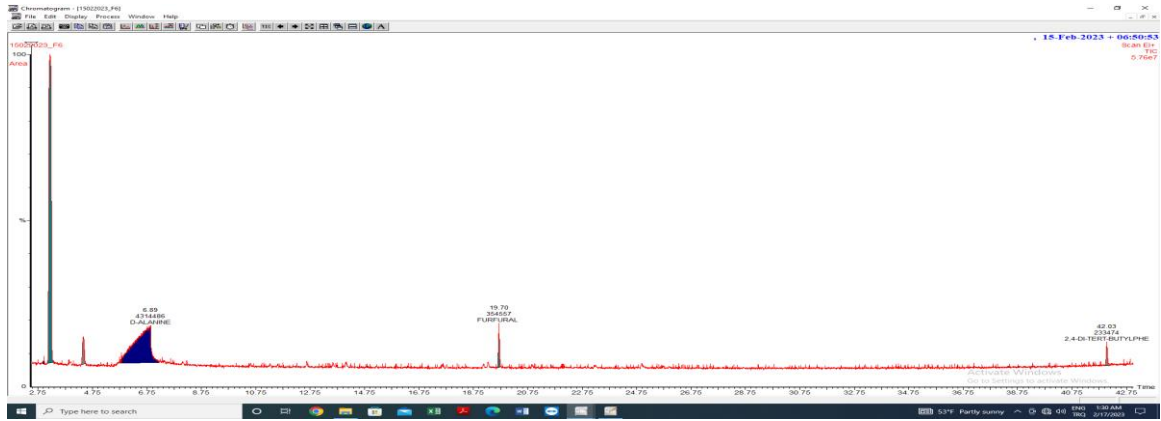
EK.1. F1, F2, F3 ve F4 Bal Örneklerinin Aroma Bileşenlerine ait Kromatograflar



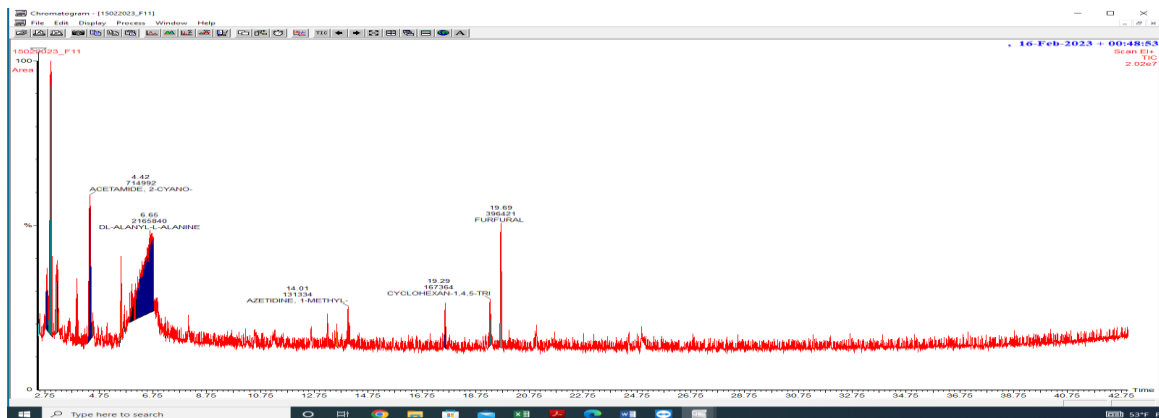
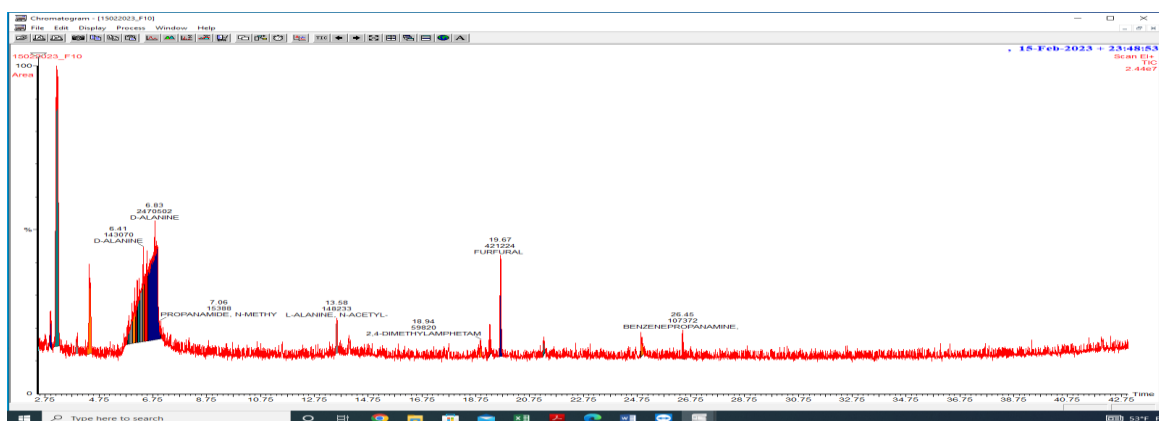
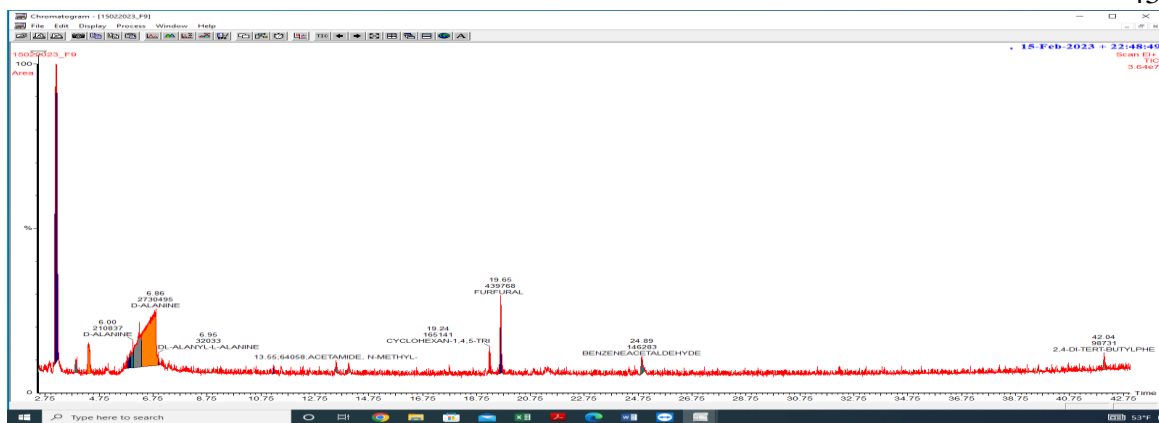


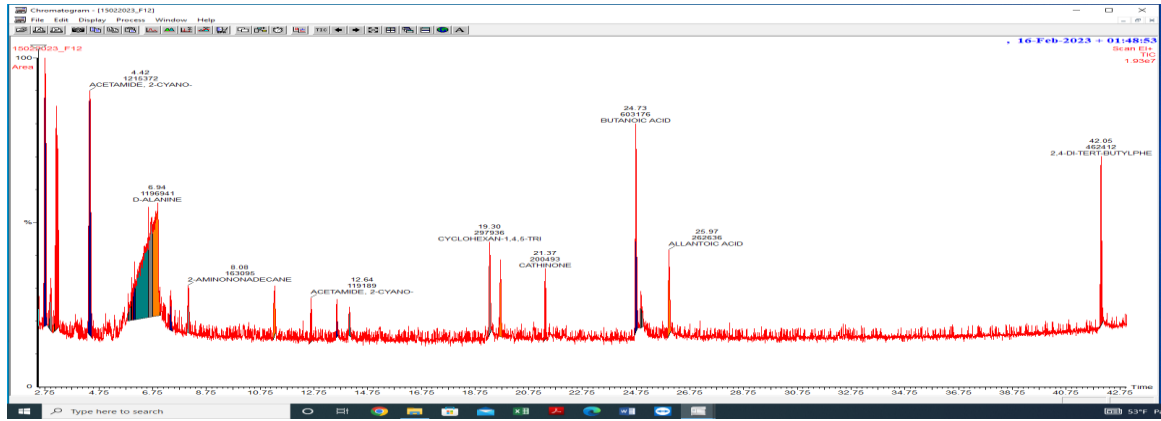
EK-2: F5, F6, F7 ve F8 Bal Örneklerinin Aroma Bileşenlerine ait Kromatograflar



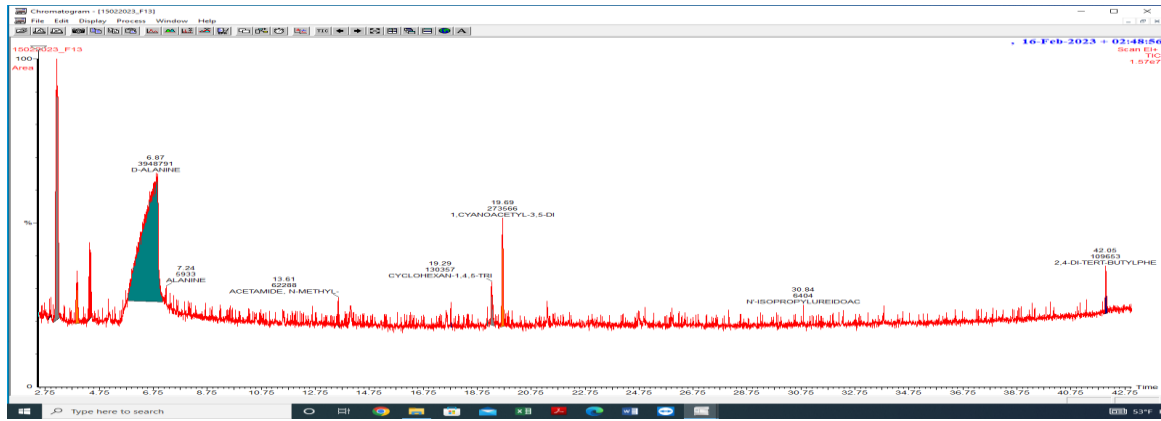


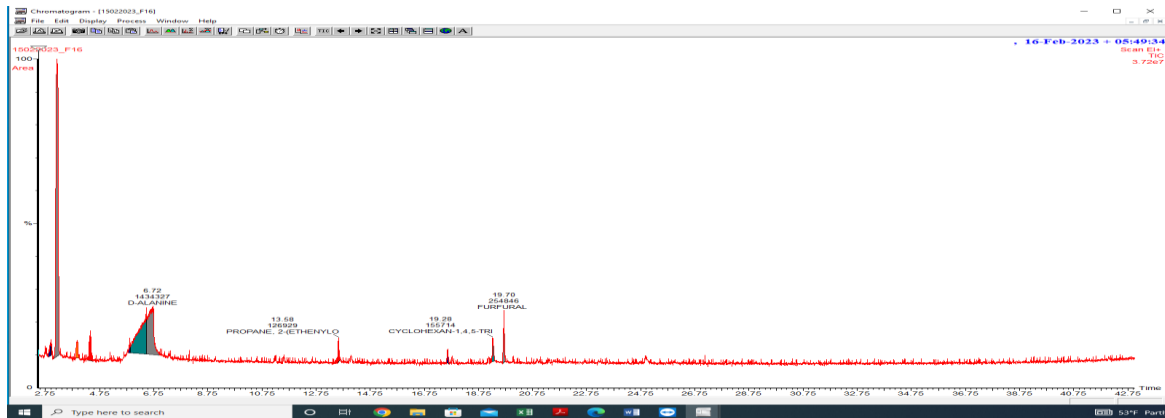
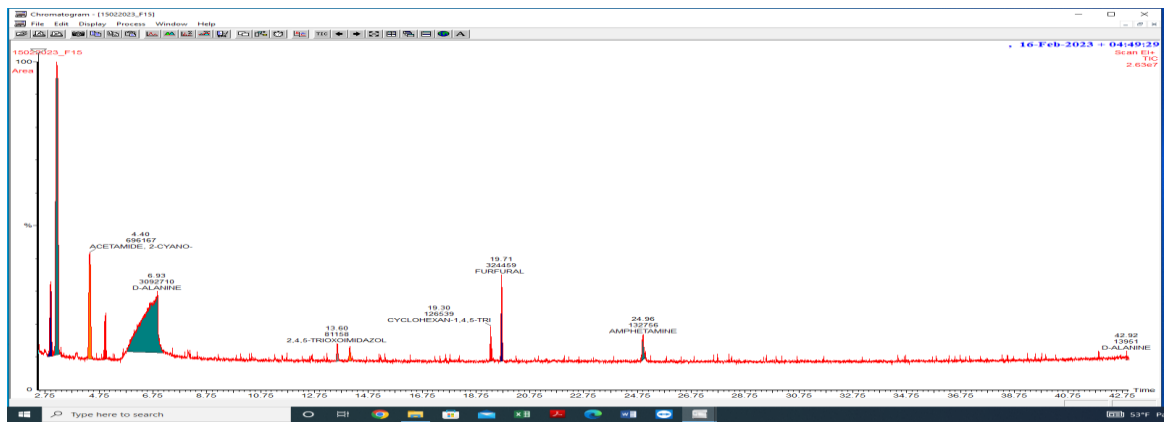
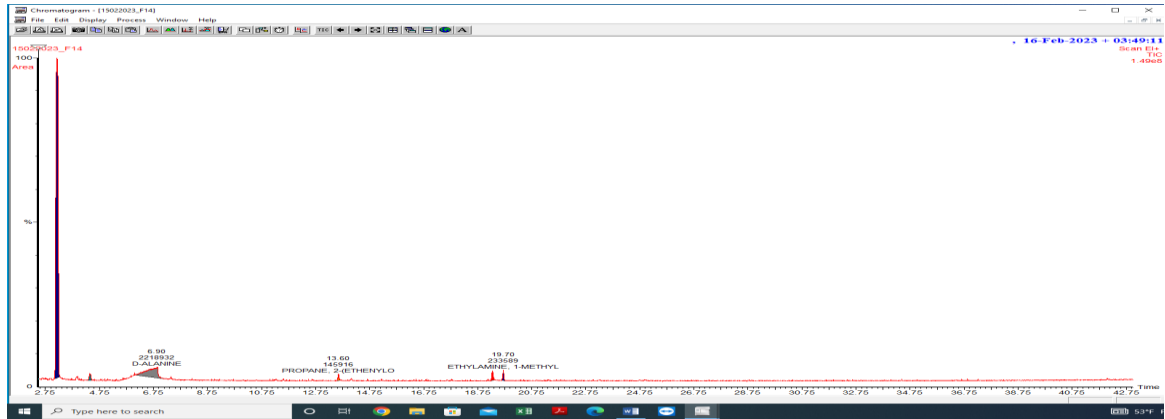
EK-3: F9, F10, F11 ve F12 Bal Örneklerinin Aroma Bileşenlerine ait Kromatogramlar



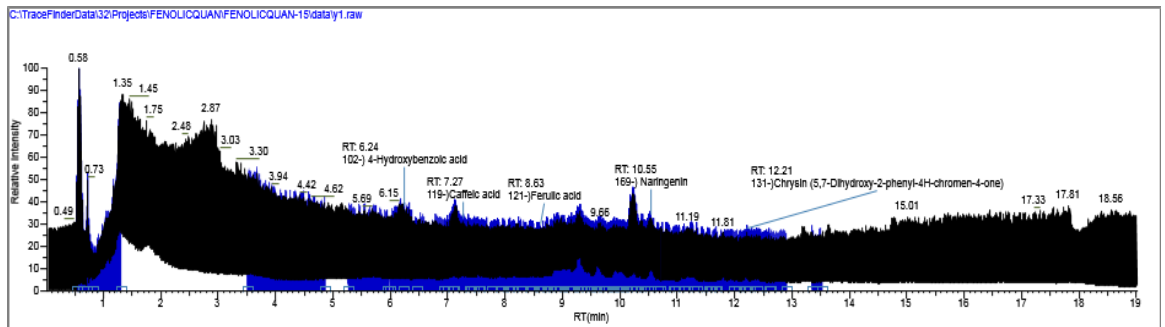


EK-4: F13, F14, F15 ve F16 Bal Örneklerinin Aroma Bileşenlerine ait Kromatogramlar

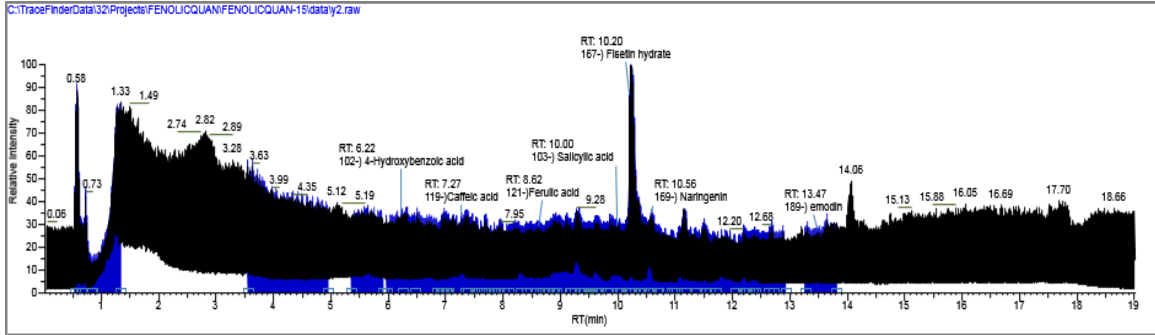




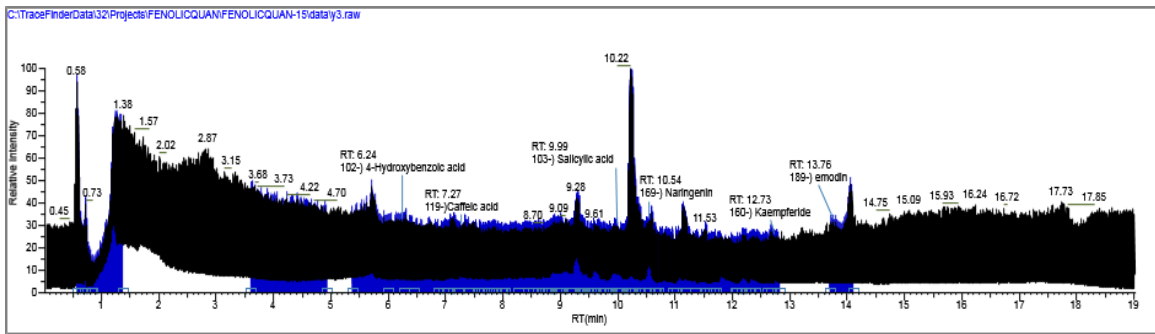
EK-5: F1, F2, F3 ve F4 Bal Örneklerinin Fenolik Bileşenlerine ait Kromatografiler



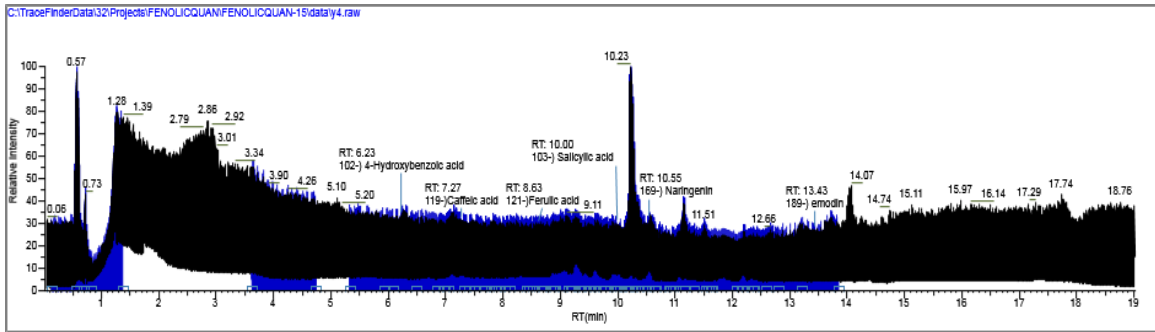
F1



F2

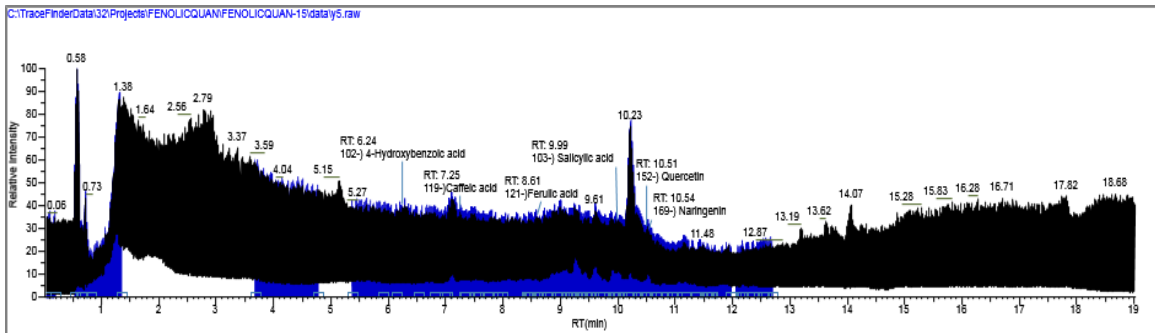


F3

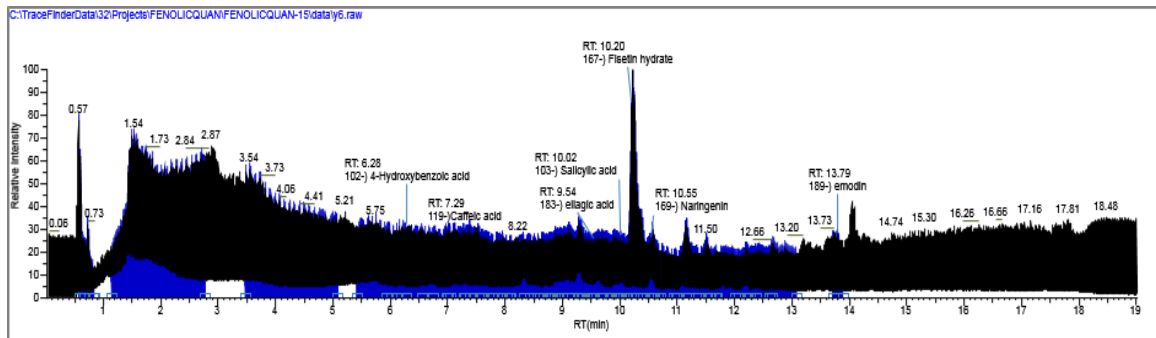


F4

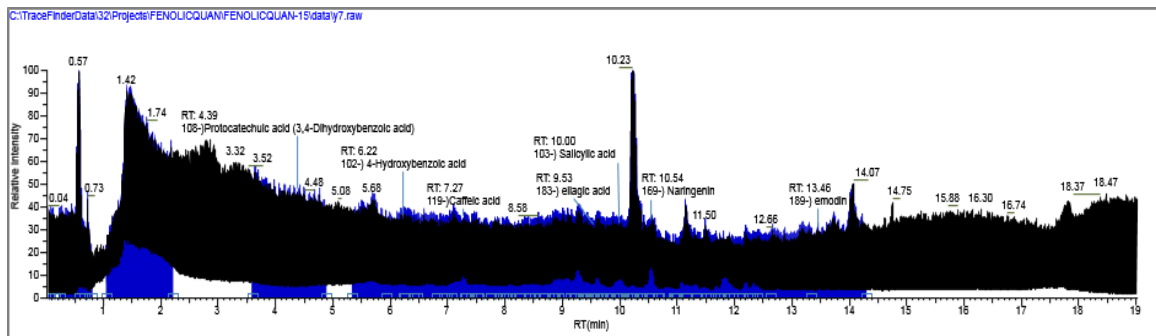
EK-6: F5, F6, F7 ve F8 Bal Örneklerinin Fenolik Bileşenlerine ait Kromatogramlar



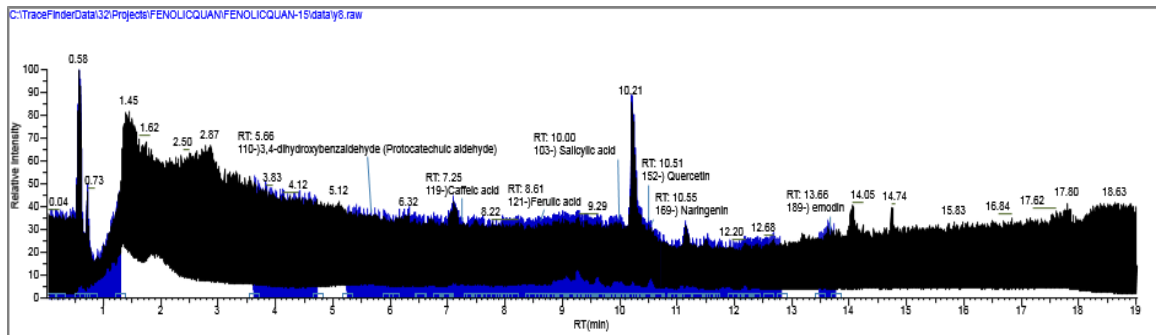
F5



F6

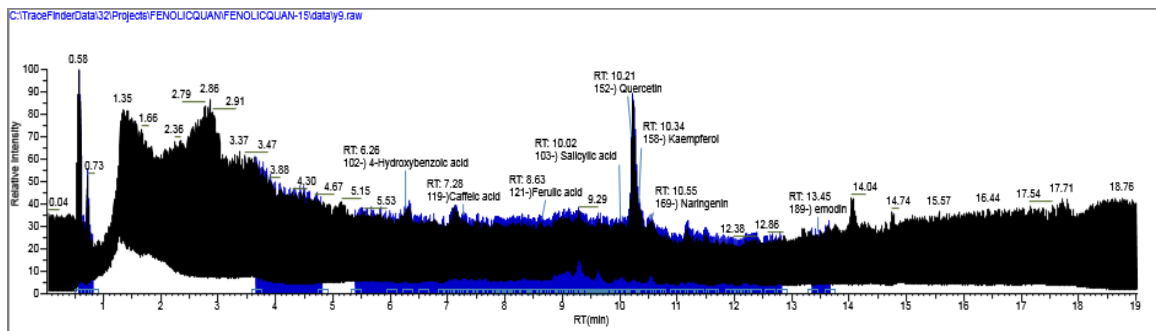


F7

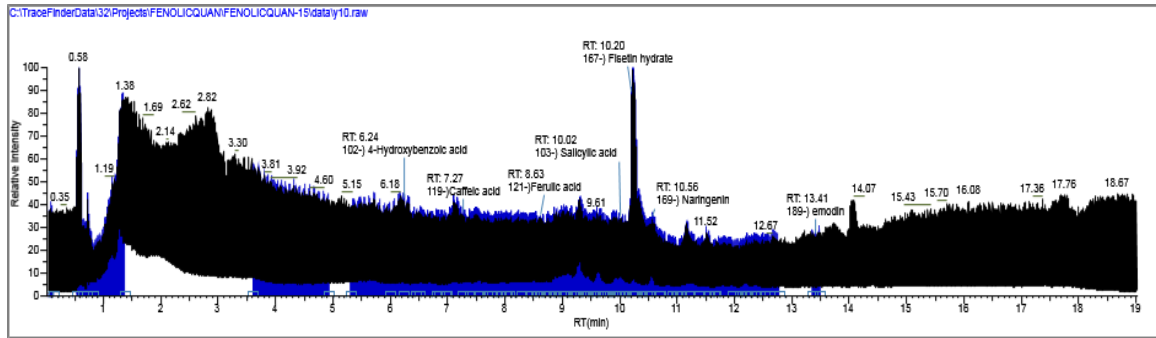


F8

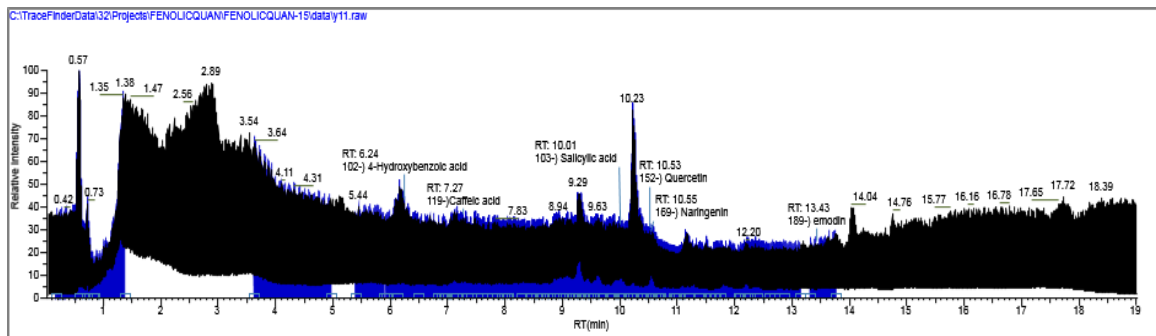
EK-7: F9, F10, F11 ve F12 Bal Örneklerinin Fenolik Bileşenlerine ait Kromatogramlar



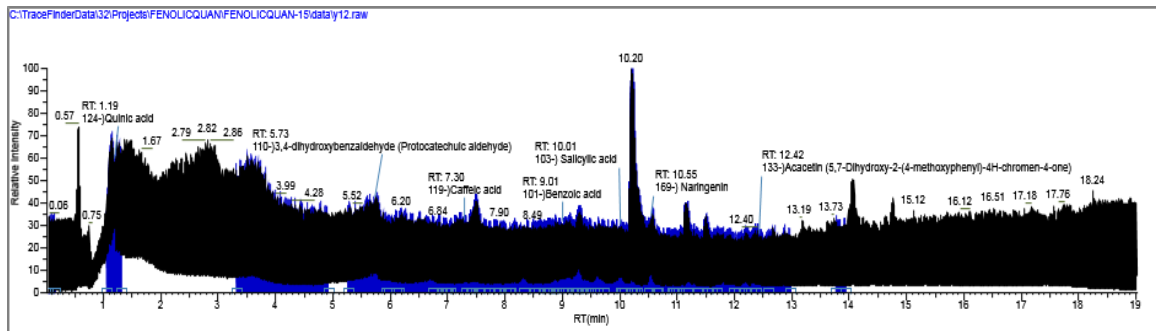
F9



F10

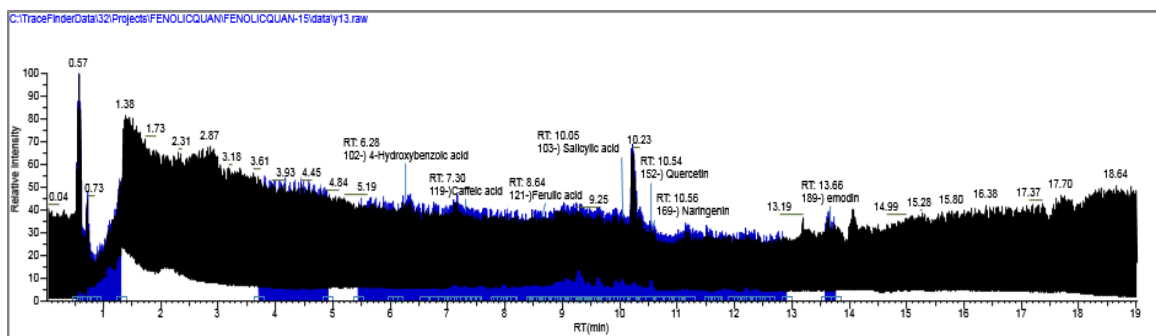


F11

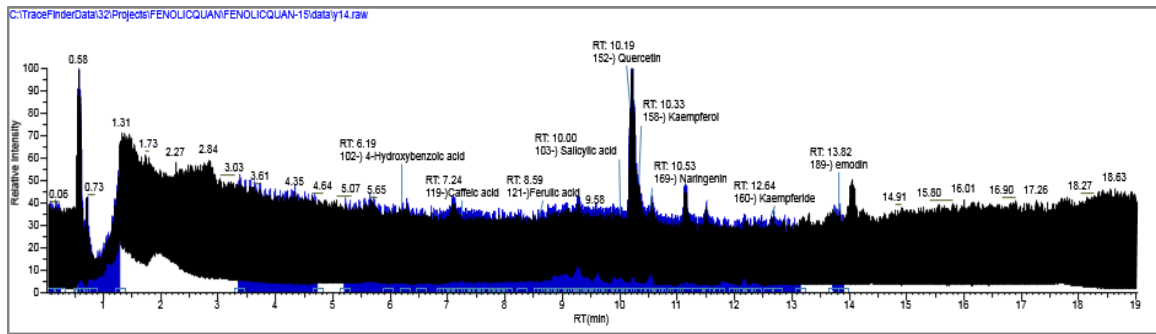


F12

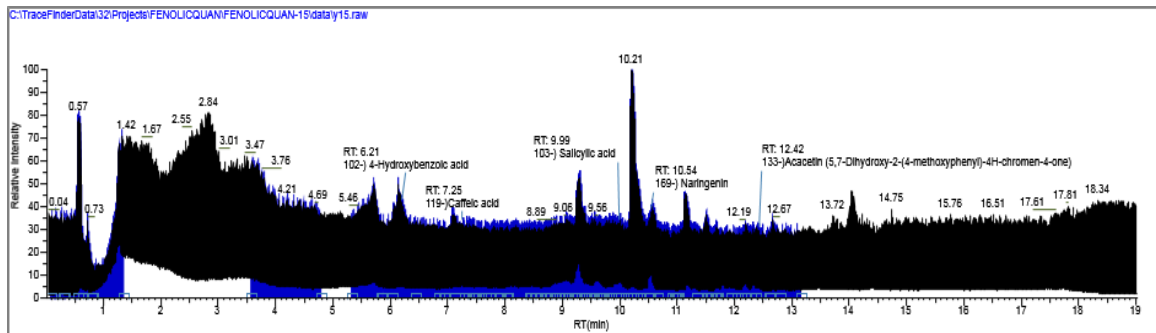
EK-8: F13, F14, F15 ve F16 Bal Örneklerinin Fenolik Bileşenlerine ait Kromatogramlar



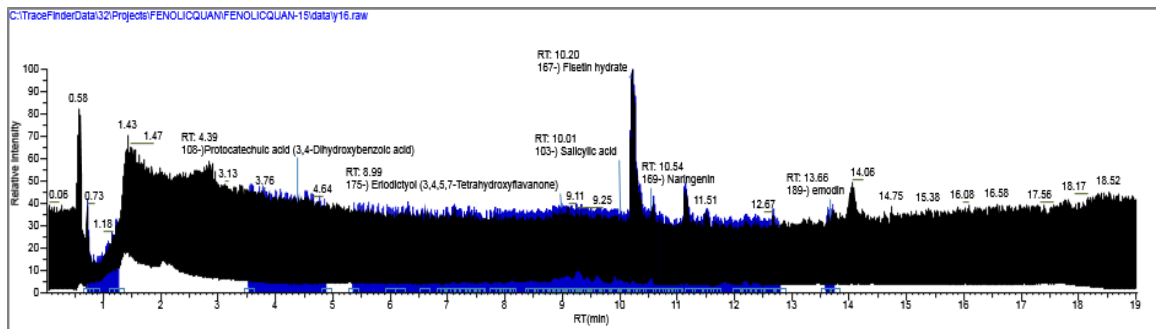
F13



F14



F15



F16