

T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



KASTAMONU İLİ KESTANE ORJİNLI ARI ÜRÜNLERİNİN
FİZİKOKİMYASAL, BESİNSEL VE BİYOAKTİF
ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

AYGÜL DEMİR YOLASIĞMAZOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOÇ. DR. MÜGE HENDEK ERTOP

EYLÜL - 2024

KASTAMONU

TEZ ONAYI

Aygül DEMİR YOLASIĞMAZOĞLU tarafından hazırlanan “Kastamonu İli Kestane Orijinli Arı Ürünlerinin Fizikokimyasal, Besinsel ve Biyoaktif Özelliklerinin Karakterizasyonu” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 27.09.2024 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. Müge HENDEK ERTOP Kastamonu Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Nesrin İÇLİ Kastamonu Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. İbrahim Tuğkan ŞEKER Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Selçuk MEMİŞ

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Aygül DEMİR YOLASIĞMAZOĞLU

ÖZET

YÜKSEK LISANS TEZİ

KASTAMONU İLİ KESTANE ORJİNİLİ ARI ÜRÜNLERİNİN FİZİKOKİMYASAL, BESİNSEL VE BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

AYGÜL DEMİR YOLASIĞMAZOĞLU

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN:DOÇ. DR. MÜGE HENDEK ERTOP

Arı ürünlerinden bal lezzet ve besleyiciliği ile günlük diyetin bir parçası olmasının yanı sıra, farklı bal çeşitleri ve bal dışı arı ürünleri sahip oldukları biyoaktif ve besinsel nitelikleri sayesinde fonksiyonel bir gıda, gıda takviyesi ve doğal bir gıda katkısı olarak günlük diyetimizde yer bulmuştur. Özellikle kestane gibi monofloral ballar ile propolis, arı poleni, arı ekmeği ve arı sütü gibi bal dışı arı ürünleri veya bunlardan elden edilen karışımlar apiterapik ürünler olarak bilinmektedirler. Arı ürünlerinin fonksiyonelliğini etkileyen en önemli faktör elde edildiği flora yani botanik orijindir. Bu tez çalışmasının amacı ülkemiz kestane ormanlarının önemli bölümüne sahip Kastamonu yöresinde yüksek üretim potansiyeline sahip Kestane balı ve kestane orijinli arı ürünlerinin fizikokimyasal, besinsel ve biyoaktif nitelikleri açısından karakterizasyonu yapabilmek, sahip oldukları nitelikler açısından aralarındaki ortak özellikleri belirlemek ve multifloral arı ürünlerine karşı farklılıkları tespit edebilmektir. Tez sonucu elde edilecek verilerle yöresel kestane orijinli arı ürünlerinin ulusal ve uluslararası pazardaki diğer arı ürünlerine karşı olası farklılıklarının ortaya konulması, ayırt edici özelliklerinin belirlenmesi, taşıyış ve taklit tespitinde kullanılabilen bazı niteliklerin tespiti de hedeflenmiştir.

Bu amaçla Kastamonu kestane orman bölgesi sınırlarını içine alan İnebolu, Cide, Çatalzeytin ve Doğanyurt ilçelerinden temin edilen kestane balı, kestane propolisi, kestane poleni, kestane arı ekmeği ve arı sütü numuneleri 2023-2024 hasat dönemlerinde temin edilmiştir. Ballarda prolin, diyastaz, rutubet, elektiriksel iletkenlik gibi Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde belirtilen kalite nitelikleri, bal dışı arı ürünlerinde ise Türk Gıda Kodeksi Arı Ürünleri Tebliğinde belirtilen kalite nitelikleri incelenerek regülasyonlara uygunlukları değerlendirilmiştir. Ayrıca örneklerde antioksidan aktivite, fenolik madde, amino asit ve mineral madde kompozisyonu gibi biyoaktif ve besinsel nitelikler de belirlenmiştir. Çalışmada kontrol örneği olarak yine Kastamonu ilinden temin edilen karışık çiçek orijinli arı ürünleri kullanılmış, elde edilen sonuçlar hem kontrol örneği hem de literatürde daha önce yapılan çalışma sonuçlarına göre karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, çalışma kapsamında incelenen bal ve arı ürünleri örneklerinin Türk Gıda Kodeksi tebliğlerinde belirtilen kalite limitlerine uygun oldukları belirlenmiştir. Bu kalite nitelikleri açısından kestane ve çiçek orijinli bal dışı arı ürünleri arasındaki farklılıkların

önemli olmadığı ($p>0,05$) bulunmuştur. Bal nitelikleri açısından, kestane balının çiçek balına göre elektriksel iletkenlik, antioksidan aktivite, toplam fenolik madde ve toplam mineral madde içeriklerinin istatistiksel olarak anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kestane balının görsel olarak ayırt edilmesinde kullanılabilir önemli bir parametre olarak sahip olduğu koyu renk sebebiyle yüksek a ve b değerleri olduğu belirlenmiştir. K ve Mn elementleri, kestane arı ürünlerinde çiçek arı ürünlerine kıyasla anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuş ve bu minerallerin yüksek konsantrasyonlarının kestane orijinli arı ürünleri için ayırt edici bir özellik olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır. Kestane orijinli bal, propolis ve arı ekmeğinin Fe mineralleri karışık çiçek orijinli arı ürünlerine kıyasla anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunurken arı polenleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir fark bulunamamıştır. Arı ürünlerinin hiçbirinde sistein aminoasiti tespit edilemezken, kestane arı ürünlerinin tümünde prolin amino asiti en yüksek aminoasit olarak belirlenmiştir. Kestane orijinli arı ürünlerinin fenolik asit, flavonoid, aminoasit ve mineral madde kompozisyonları, Temel Bileşen Analizi ile incelenmiştir. Arı sütü, kestane balı, polen ve arı ekmeği farklı kümelerde yer alırken, her bir ürünün içeriği belirgin farklılıklar göstermiştir. Arı sütü, özellikle bazı fenolik asit ve flavonoidlerin eksikliği nedeniyle diğerlerinden ayrılmıştır. Kestane balı en düşük aminoasit düzeyine sahipken, potasyum açısından en zengin ürünler kestane arı ekmeği ve poleni olmuştur. Kestane propolisinin ise en yüksek fenolik asit ve flavonoid çeşitliliğine sahip olduğu bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER:Kestane Balı, Kestane Poleni, Kestane Propolisi, Kestane Arı Ekmeği, Arı Sütü

Eylül 2024, 85 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

CHARACTERIZATION OF PHYSICOCHEMICAL, NUTRITIONAL AND BIOACTIVE PROPERTIES OF CHESTNUT ORIGIN BEE PRODUCTS IN KASTAMONU PROVINCE

AYGÜL DEMİR YOLASIĞMAZOĞLU

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING**

SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. MÜGE HENDEK ERTOP

In addition to its taste and nutritional value, honey, one of the bee products, has become a part of the daily diet. Moreover, different types of honey and non-honey bee products have found their place in our daily diet as functional foods, dietary supplements, and natural food additives due to their bioactive and nutritional properties. Specifically, monofloral honeys such as chestnut honey, along with non-honey bee products like propolis, bee pollen, bee bread, and royal jelly, or their combinations, are known as apitherapeutic products. The most important factor affecting the functionality of bee products is the flora from which they are obtained, meaning their botanical origin. The aim of this thesis is to characterize chestnut honey and chestnut-originated bee products with high production potential, found in the Kastamonu region, which contains a significant portion of the country's chestnut forests, in terms of their physicochemical, nutritional, and bioactive properties. It also aims to determine the common characteristics of these products and identify differences compared to multifloral bee products. The data obtained from the thesis will help highlight the potential differences of local chestnut-originated bee products in the national and international markets, determine their distinguishing features, and identify certain qualities that could be used for detecting adulteration and imitation.

For this purpose, chestnut honey, chestnut propolis, chestnut pollen, chestnut bee bread, and royal jelly samples were collected from the districts of İnebolu, Cide, Çatalzeytin, and Doğanyurt, which are within the borders of the Kastamonu chestnut forest region, during the 2023-2024 harvest period. In the honey samples, quality criteria such as proline, diastase, moisture content, and electrical conductivity, as specified in the Turkish Food Codex Honey Communique, were analyzed, while in non-honey bee products, the quality criteria indicated in the Turkish Food Codex Bee Products Communique were examined for regulatory compliance. Additionally, bioactive and nutritional properties such as antioxidant activity, phenolic content, amino acid, and mineral composition were determined in the samples. As a control sample, mixed-flower origin bee products obtained from Kastamonu province were used, and the results were evaluated comparatively both with the control sample and previous studies in the literature.

According to the results obtained, it was determined that the honey and bee product samples examined in this study complied with the quality limits specified in the Turkish Food Codex

regulations. It was found that there were no significant differences ($p>0.05$) in the quality characteristics between chestnut and flower-originated non-honey bee products. In terms of honey properties, chestnut honey was found to have significantly higher ($p<0.05$) electrical conductivity, antioxidant activity, total phenolic content, and total mineral content compared to flower honey. A significant parameter for distinguishing chestnut honey visually is its dark color, which results in high a and b values. The elements K and Mn were found to be significantly higher ($p<0.05$) in chestnut bee products compared to flower bee products, and it was concluded that the high concentrations of these minerals could be used as distinguishing features for chestnut-originated bee products. Chestnut honey, propolis, and bee bread had significantly higher ($p<0.05$) Fe mineral content compared to mixed-flower origin bee products, whereas no statistically significant ($p>0.05$) difference was found between bee pollens. No cysteine amino acid was detected in any of the bee products, while proline was found to be the highest amino acid in all chestnut bee products. The phenolic acid, flavonoid, amino acid, and mineral compositions of chestnut-originated bee products were examined using Principal Component Analysis (PCA). Royal jelly, chestnut honey, pollen, and bee bread clustered into different groups, and the content of each product showed distinct differences. Royal jelly was separated from the others, particularly due to the absence of certain phenolic acids and flavonoids. Chestnut honey had the lowest amino acid levels, while chestnut bee bread and pollen were the richest in potassium. Chestnut propolis was found to have the highest diversity of phenolic acids and flavonoids.

KEYWORDS: Chestnut Honey, Chestnut Pollen, Chestnut Propolis, Chestnut Bee Bread, Royal Jelly

September 2024, 85 Page

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanması ve yürütülmesinde hiçbir yardımı esirgemeyen, her türlü bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Müge HENDEK ERTOP'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda KÜBAP-01/2022-42 No'lu proje ile maddi destek sağlayan Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (KÜBAP)'ne, deneysel çalışmalarına katkı sağlayan Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (MERLAB)'na, Sayın Prof. Dr. Sevgi KOLAYLI (Karadeniz Teknik Üniversitesi) ve Öğr. Gör. Dr. Esra DEMİR KANBUR (Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi) hocalarıma teşekkür eder, saygılar sunarım.

Çalışmalarımızda numune desteği veren Kastamonu Arıcılar Birliği Başkanı sayın Cem BAŞER'e ve Kastamonu Koordinasyon ve Tarımsal Veriler Şube Müdürü ve sayın Uğur ERTOP'a ve bu süreçte desteklerini esirgemeyen sevgili Serap ALTINDAŞ'a teşekkür ederim.

Tezimin tüm aşamalarında beni özveriyle destekleyen ve yardımını esirgemeyen sevgili eşim Fırat YOLASIĞMAZOĞLU'na, hayatım boyunca bana duydukları sonsuz güvenle maddi-manevi desteklerini daima hissettiğim ve varlıklarıyla huzur bulduğum annem Aynur DEMİR'e ve babam Yılmaz DEMİR'e saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

AYGÜL DEMİR YOLASIĞMAZOĞLU

Kastamonu, 2024

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR	5
2.1 Arıcılığın Tarihçesi	5
2.2 Dünyada Arıcılık.....	6
2.3 Türkiye’de Arıcılık.....	6
2.4 Arı Ürünleri.....	7
2.4.1 Bal	7
2.4.1.1 Monofloral ballar	8
2.4.1.2 Kestane balı	10
2.4.2 Propolis	13
2.4.3 Arı Poleni.....	14
2.4.4 Arı Ekmeği.....	15
2.4.5 Arı Sütü.....	18
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1 Materyal.....	21
3.1.1 Numune Temini ve Ön Hazırlıklar.....	21
3.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	21
3.2 Metot	22
3.2.1 Polen Analizi.....	22
3.2.2 Şeker Analizi.....	23
3.2.3 Renk Tayini.....	23
3.2.4 Nem Tayini	23
3.2.5 Kül Tayini	24
3.2.6 Protein Tayini.....	24
3.2.7 Yağ Tayini	25
3.2.8 Antioksidan Aktivite Tayini	25
3.2.9 Fenolik Madde Kompozisyonu	26
3.2.10 Toplam Fenolik Madde Tayini	26
3.2.11 Aminoasit Kompozisyonu	27
3.2.12 Mineral Madde Kompozisyonu	28
3.2.13 10-Hidroksi-2-Dekeoik Asit Analizi	28
3.2.14 Diastaz Aktivitesi Tayini	29
3.2.15 pH ve Serbest Asitlik Tayini.....	30
3.2.16 Elektriksel İletkenlik Tayini	30
3.2.17 Prolin Analizi	30

3.2.18 İstatiksel Analiz.....	30
4. BULGULAR.....	32
4.1 Kestane Balı.....	32
4.1.1 Fizikokimyasal Kalite Nitelikleri.....	32
4.1.2 Şeker Profili	35
4.1.3 Fenolik Madde Kompozisyonu	37
4.1.4 Aminoasit Kompozisyonu	39
4.1.5 Mineral Madde Kompozisyonu	41
4.2 Kestane Propolisi	45
4.2.1 Fenolik Madde Kompozisyonu	46
4.3 Kestane Arı Poleni	48
4.3.1 Fenolik Madde Kompozisyonu	49
4.3.2 Aminoasit Kompozisyonu	51
4.3.3 Mineral Madde Kompozisyonu	53
4.4 Kestane Arı Ekmeği	54
4.4.1 Fenolik Madde Kompozisyonu	55
4.4.2 Aminoasit Kompozisyonu	57
4.4.3 Mineral Madde Kompozisyonu	59
4.5 Kestane Arı Sütü	60
4.5.1 Temel Bileşen İçerikleri	60
4.5.2 Fenolik Madde Kompozisyonu	62
4.5.3 Aminoasit Kompozisyonu	65
4.5.4 Mineral Madde Kompozisyonu	66
4.6 Kestane Ürün Karşılaştırmaları.....	67
4.6.1 Fenolik Asit Kompozisyonu	67
4.6.2 Flavonoid Kompozisyonu.....	68
4.6.3 Aminoasit Kompozisyonu	69
4.6.4 Mineral Madde Kompozisyonu	70
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Kestane poleni.....	11
Şekil 2.2 Kestane balı	12
Şekil 2.3 Propolis tuzağı (a) Propolis (b)	13
Şekil 2.4 Arı Poleni.....	15
Şekil 2.5 Arı Ekmeği.....	17
Şekil 2.6 Arı sütü	19
Şekil 4.1 Kestane orijinli arı ürünlerinin fenolik asit kompozisyonuna göre kümelenme eğilimlerini gösteren grafik.....	68
Şekil 4.2 Kestane orijinli arı ürünlerinin flavonoid kompozisyonuna göre kümelenme eğilimlerini gösteren grafik	69
Şekil 4.2 Kestane orijinli arı ürünlerinin flavonoid kompozisyonuna göre kümelenme eğilimlerini gösteren grafik.....	70
Şekil 4.4 Kestane orijinli arı ürünlerinin mineral madde kompozisyonlarına göre kümelenme eğilimlerini gösteren grafik	71

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 Ham propolis özellikleri	14
Tablo 2.2 Arı ekmeği ve arı poleni örneklerinin fenolik profili	17
Tablo 3.1 Ham maddelerin palinolojik analiz sonuçları	21
Tablo 3.2 Çalışmada kullanılan cihazlar	21
Tablo 3.3 HPLC analiz koşulları	23
Tablo 3.4 LC-MS/MS analiz koşulları.....	26
Tablo 3.5 Çalışmada LC-MS/MS çalışma koşulları.....	27
Tablo 4.1 Balların bazı fizikokimyasal nitelikleri	33
Tablo 4.2 Kestane ve çiçek ballarının şeker profili	36
Tablo 4.3 Kestane ve çiçek balının fenolik madde kompozisyonu (ppb) (a; fenolik asitler ve b; flavonoidler)	38
Tablo 4.4 Kestane ve çiçek balının amino asit kompozisyonu (ppm)	40
Tablo 4.5 Kestane ve çiçek balının mineral madde dağılımı (ppm) (a; makro ve b; iz elementler)	42
Tablo 4.6 Farklı coğrafi kökene ait kestane ballarının mineral içeriği	44
Tablo 4.7 Propoliste bulunabilecek fenolik bileşikler	46
Tablo 4.8 Kestane ve çiçek propolisi fenolik madde kompozisyonu (ppm) (a; fenolik asitler ve b; flavonoidler)	47
Tablo 4.9 Arı Poleni Ürün Özellikleri	49
Tablo 4.10 Kestane ve çiçek arı poleni fenolik madde kompozisyonu (ppm) (a; fenolik asitler ve b; flavonoidler)	50
Tablo 4.11 Kestane ve çiçek arı polenin amino asit kompozisyonu (ppm)	52
Tablo 4.12 Kestane ve çiçek polenin mineral madde dağılımı (ppm) (a; makro ve b; iz elementler)	53
Tablo 4.13 Arı Ekmeği Ürün Özellikleri	55
Tablo 4.14 Kestane ve çiçek arı ekmeğinin fenolik madde kompozisyonları (ppm)	56
Tablo 4.15 Kestane ve çiçek arı ekmeğinin amino asit kompozisyonu (ppm).....	58
Tablo 4.16 Kestane ve çiçek arı ekmeği mineral madde kompozisyonu (ppm) (a; makro ve b; iz elementler)	59
Tablo 4.17 Kestane arı sütünün TGK Arı Ürünleri Tebliği'ne göre temel bileşen içerikleri (%)	60
Tablo 4.18 Arı sütü fenolik madde kompozisyonu (ppm) (a: Fenolik asitler; b:flavanoidler)	64
Tablo 4.19 Arı sütü amino asit kompozisyonu.....	65
Tablo 4.20 Arı sütü mineral madde kompozisyonu (ppm) (a; makro ve b; iz elementler)	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	: Degree Celcius (Santigrat Derece)
%	: Yüzde
‰	: Binde
µL	: Mikrolitre
mL	: Mililitre
L	: Litre
pH	: Power of Hydrogen (Hidrojen Kuvveti)
s	: Saniye
dk	: Dakika
vd	: ve diğerleri
<	: Küçüktür
>	: Büyüktür

Kısaltmalar

ppm	: Milyonda Bir
ppb	: Milyarda Bir
DDPH	: 2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil
HCl	: Hidroklorik asit
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)
SPSS	: Statistical Package for the Social Sciences (İstatistik Paket Programı)
ANOVA	: Analyses of Varyans (Varyans Analizi)
GAE	: Gallik Asit Eşdeğeri
PCA	: Principle Component Analysis (Temel Bileşen Analizi)
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
Leu	: Lösin
Ala	: Alanin
Arg	: Arjinin
Asn	: Asparajin
Asp	: Aspartik asit
Cys	: Sistein
Gln	: Glutamin
Glu	: Glutamik asit
His	: Histidin
İle	: İzölösün
Lys	: Lizin
Met	: Metiyonin

Phe	: Fenilalanin
Pro	: Prolin
Ser	: Serin
Thr	: Treonin
Tyr	: Tirozin
Val	: Valin
Na	: Sodyum
Mg	: Magnezyum
Mn	: Mangan
Fe	: Demir
Zn	: Çinko
P	: Fosfor
K	: Potasyum
Ca	: Kalsiyum
Si	: Silisyum



1. GİRİŞ

Balın bir gıda maddesi olarak sofralık tüketimi kadar bal dışı arı ürünlerinin (propolis, polen, arı sütü ve perga vb.) apiterapik amaçlı kullanımı da çok eskilere dayanmaktadır. Çiçekli bitkilerin yaklaşık 100-150 milyon yıl önce ortaya çıktığı, yapılan araştırmalar sonucunda bilinmektedir. Arılar, Kretase döneminin (142 milyon yıl öncesinden başlayıp 65 milyon yıl önce sona eren dönem) ardından görülmeye başlanmıştır. Ancak, insanların arılar ve arı ürünlerini kullanımına dair en eski kayıtlar, M.Ö. 7000'li yıllara dayanan kazı çalışmaları ve mağara duvarlarına çizilen resimlerle ortaya konmuştur (Mayda, 2019). Arı ürünlerinin içeriğinde bulunan biyokimyasal maddeler sayesinde 500'den fazla hastalığa iyi geldiği açıkça ortaya çıkmıştır. Bu doğrultuda M.Ö. 3000'li yıllarda tedavi edici ve onarıcı etkilerini belirten kaynakların varlığı arı ürünlerinin şifa kaynağı olduğunu göstermektedir (Küçükersan vd., 2017). M.Ö. 2400 yıllarına ait bulgularda ise Mısırda ilk olarak kovan arıcılığının yapıldığı görülmüştür (Mayda, 2019). Bu ürünleri bal arılarının polen, nektar ve reçine gibi maddeleri toplayıp içine vücut salgılarını ekleyerek oluşturduğu ürünler (bal, arı poleni, arı ekmeği (perga), propolis), doğrudan vücut salgılarından oluşan ürünler (arı sütü, arı zehri, bal mumu ve apilarnil (arı larvası)) ve bu ürünlerin yanında arı havası da denilen kovan havası ile beraber arı ürünleri olarak isimlendirebilmekteyiz (Mayda, 2019). Arı ürünlerinin yalnızca gıda olarak tüketilmesinin yanında benzersiz şifa deposu olması ve tedavi edici özelliği de kullanılmaktadır. Özellikle eski uygarlıklar tarafından ilaç olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Günümüzde de bal ve propolisin dışındaki arı ürünleri de gıda olarak tüketilmelerinin yanında alternatif tıp alanında kullanılmaya başlanmıştır. Bu kullanımın başlıca sebepleri olarak kimyasal ilaçların kullanım limitlerinin dışında kullanılmaları, antibiyotik direnci ve yan etkileri ile kanser hastalığının ve çeşitliliğinin artması olarak söylenebilir. Özellikle Çin, Rusya, Romanya ve birçok Avrupa ülkesinde apiterapi tedavi merkezleri ciddi bir şekilde işlev kazanmış ve diğer sağlık merkezlerinin yanında yerini almıştır. Ülkemizde 2014 yılında çıkarılan yönetmelikle birlikte apiterapi eğitimi veren kurslar kurulmuş ve apiterapi merkezleri açılmaya başlanmıştır (Sorucu, 2019).

Dünya’da arı ürünleri üretiminin ne kadar ciddiye alındığını şu oranlarla daha iyi anlayabiliriz. Tarım ve orman bakanlığının verilerine göre 2021 yılına ait Dünya’da toplam kovan sayısı bir önceki yıla nazaran %2,2 artarak 121,6 milyon adet olarak belirlenmiştir. Türkiye’de ise bu oranın %6,8 artış ile 8,7 milyon civarında olduğu belirtilmiştir. Ülkemiz, bu rakamlarla Dünya’da en çok kovana sahip 3. ülke olarak yer alırken, toplam bal üretiminde 96.344 ton ile dünyada 2. sırada yer almaktadır (Arıcılık Ürün Raporu, 2023). Kastamonu iller arasında, 87211 adet kovan sayısı ile 19.sırada, 359 ton bal üretimi ile 29. ve 25 ton bal mumu üretimi ile 20. sırada yer almaktadır. TÜİK 2020 yılı verilerine göre, Kastamonu ilinde Cide, Bozkurt, İnebolu ve Doğanyurt başta olmak üzere kıyı bölgesi ilçelerimizde toplam 18984 kayıtlı kestane ormanı alanı mevcuttur. Tüm ilçelerimizde kayıtlı toplam 61312 adet koloni sayısı mevcut iken, özellikle kestane bal üretiminde 11,5 ton ile Azdavay, 6,5 ton ile Doğanyurt ve 4,5 ton ile Bozkurt ilk sıralarda yer almaktadır. Veriler ışığında gerek ülkemizin gerekse Kastamonu ilinin sahip olduğu doğal flora zenginliği, koloni ve kovan sayısına rağmen sahip olduğu potansiyeli istenilen üretim rakamlarına dökemediği açıktır. Üstelik bal ve bal mumu haricinde diğer arı ürünleri son yıllarda ticarileşme potansiyeline sahip ürünler olarak değer kazanmasına rağmen gerek ülkemizde gerekse Kastamonu ili özelinde bu ürünlerin üretim ve tüketim rakamlarına dair veriye ulaşamamaktadır. Oysa global pazarda CAGR (Compound Annual Growth Rate) raporlarına göre yalnızca propolis pazarının 2024 yılı içerisinde 700 milyon Amerikan doları büyüklüğüne ulaşacağı projekte edilmiştir. Bu miktar ile ilgili uzmanlar tarafından yapılan yorumlarda pazarın ciddi bir büyüme eğilimi içinde olduğu yeni oyuncuların pazarda kendilerine yer bulabilecekleri ifade edilmektedir. Özellikle Brezilya ve Çin propolis pazarının %97’sine sahip olan en önemli oyuncularıdır. Pazarın geri kalan %3’lük kısmında ülkemizin de içinde bulunduğu diğer ülkeler bulunmaktadır. Dolayısıyla koloni varlığı ile dünyada 3.sırada yer alan ülkemizin propolis pazarında Çin ve Brezilya’dan geri kalan %3’lük kısımda diğer ülkelerle bir arada yer alması, var olan pazar potansiyelini kullanamadığının göstergesidir.

Kestane arı ürünleri özellikle kestane ormanlarının yaygın olduğu alanlarda lokalize edilen, kovan yeri sıklıkla değiştirilmeyen kestane bal kovanlarından elde edilen orijini belli arı ürünleridir. Monofloral ballar konusunda yapılan çalışmalar, balın elde

edildiği bitkisel orijinin bal aroma, tat, fizikokimyasal ve biyoaktif niteliğini etkilediğini ortaya koymaktadır. Bu durum bal harici monofloral diğer arı ürünlerinde de bitkisel orijinin tat ve fizikokimyasal niteliği etkilediğini göstermektedir. Nitekim, kestane propolis örneklerinin belirteç olarak alınabilecek antioksidan aktivite ve toplam fenolik asit içerikleri aynı çiçek balı örneklerine göre daha yüksek bulunmuştur (Sarıkaya vd., 2009). Hatta ballarda yapılan polen analizi ile primer baskın polen içeriğinin yüksek olması o balın botanik orijinini ortaya çıkartırken, son dönemlerde geliştirilen metotlarla propolis gibi diğer arı ürünlerinin de orijinini tespit etmenin mümkün olduğu ortaya çıkartılmıştır.

Doğal ürünlerdeki antioksidan bileşikler sayesinde vücuttaki radikallerin temizlenerek kanser ve muhtelif rahatsızlıkların önlenmesine inanılmaktadır. Kestane arı ürünleri üzerine yapılan az sayıda çalışma olmasına rağmen (Kolaylı vd., 2016), kestane bal, polen ve propolisinin nörodejeneratif bazı hastalıkların temelindeki Monoamin Oksidazı inhibisyon etkisinin olduğu belirlenmiştir (Yıldız vd., 2014). Bu durumda farklı floral orjinli arı ürünlerinin etkinlikleri de birbirlerinden farklı olmaktadır. Bilhassa Karadeniz Bölgesi'nde kestane orman florası çok geniş bir alana yayılmıştır ve bu durum bu bölgeden temin edilecek kestane arı ürünlerinin monofloral karakterde olmasını garanti etmektedir. Çalışmanın temel ham maddesi Kestane orijinli arı ürünlerinin Karadeniz Kestane orman alanlarının 2/3'ünü oluşturan bölgeden elde edilecek olması monofloral karakteristiği yüksek bu ürünlerin ayırt edici biyobelirteçlerinin tespitinde büyük önem taşımaktadır.

Günümüzde mikroorganizmaların ilaçlara bağışlıklarının artması ve ilaçlardaki yan etkilerin problem oluşturması, tedavi edici ve düzenleyici etkileri sebebiyle doğal ürünlere yönelimi artırmıştır. Arı ürünlerinden bal lezzet ve besleyiciliği ile günlük diyetin bir parçası olmasının yanı sıra, diğer arı ürünleri ve farklı bal çeşitleri içeriklerinde bulunan biyoaktif özellikler ve insan sağlığı için faydalı maddeler sayesinde çeşitli hastalıkların tedavisinde ve gıdalarda koruyucu madde olarak kullanılmalarıyla da yer bulmuşlardır. Bal, polen, propolis, arı ekmeği, apilarnil, arı havası, arı sütü ve arı zehri gibi arı ürünleri veya bunlardan elden edilen karışımlar, gıda maddesi, gıda takviyesi veya apiterapik ürünler olarak karşımıza çıkmaktadır. Kovandan elde edilen bu arı ürünleri içerikleri itibariyle farklı fonksiyonel niteliklere

sahip olmakla birlikte, bu ürünlerin fonksiyonelliğini etkileyen diğer bir faktör de elde edildikleri flora yani orijindir. Temel arı ürünü olan bal, bu açıdan monofloral veya polifloral olarak tasniflendirilirken, içerdiği primer baskın polen içeriğine göre de kestane, çam, çiçek gibi çeşitlere ayrılmaktadır. Günümüze kadar bal çeşitleri, orijinleri temel fizikokimyasal ve kalite niteliklerine dair çok sayıda araştırma literatüre konu olmuştur. Ancak kestane florasından elde edilen arı ürünleri konusunda ve özelinde özellikle Kastamonu kıyı ilçelerindeki önemli kestane orman florasında lokalize olmuş arılıklardan elde edilen arı ürünlerinin karakterizasyonuna dair bir çalışmaya bulunmamaktadır. Son dönemlerde kestane orman florasına sahip Düzce, Sinop gibi illerin kestane ballarına dair coğrafi işaret çalışmalarıyla ayırt edici nitelikler ortaya konulmaya çalışılmıştır. Botanik orijinin tespiti genel itibarıyla ballarda yapılmış olmasına ve bu konuda yöntem geliştirilmesine rağmen, bu çalışma öncesinde yaptığımız ön çalışmalarda propolislerde de orijin tespiti yapılabildiği ve o orijine sahip renk, koku, antioksidan aktivite gibi karakteristikleri taşıdıkları belirlenmiştir. Bu temel bilgilerden yola çıkarak hazırlanacak bu tezin amacı “Kastamonu kestane florasında üretilen arı ürünlerinin ayırt edici fizikokimyasal, biyoaktif niteliklerini araştırmak ve bunun sonucunda ortaya çıkabilecek fenolik asit, uçucu aromatik bileşen, yağ asiti, mineral madde gibi belirteç olarak kullanılacak unsurları belirlemektir.” Bu çalışma sonucunda elde edilecek temel veriler, ileriki aşamalarda farklı bölgelere ait kestane ürünleriyle yapılacak karşılaştırmalı çalışmalara zemin hazırlayacaktır. Aynı zamanda bal ve propolis gibi aktif ticari ürünlerin kalite sınıflarının oluşmasına katkı sağlayacaktır ki, bu ürünlerin kalite tasnifine göre fiyatlandırılması bir zorunluluk olmakla birlikte günümüze kadar yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

2. LİTERATÜR

2.1 Arıcılığın Tarihçesi

Arıcılık bilinen en eski gıda üretim yöntemlerinden biridir. Geç Paleolitik ve hatta Mezolitik dönem çizimlerinin de gösterdiği gibi, tarih öncesi insan yabani arıları ve balı çok iyi tanıyordu. Arıcılığın en eski kanıtlarından bazıları, MÖ 13.000 yıllarında tarihlenen kaya resimlerine aittir. Yaklaşık 30.000 tane adlandırılmış arı türü vardır (Gupta vd., 2014). Bu arılar, bal arıları olarak bilinen Apis cinsine aittir ve diğerleri, Trigona ve Melipona cinslerine ait iğnesiz arılardır. Bu türler binlerce yıldır insanlar tarafından sömürülmüştür. Bu popülasyonların tümü, toplanmış petekleri kil veya çamurdan yapılmış tahta kutular veya silindirler içinde barındırarak bal arılarını çekmek için benzer bir yaklaşım aramıştır. Bu yapay evleri yaratarak, eski uygarlıklar en eski ve en kaba arıcılık yöntemlerini başlatmışlardır.

Orta Çağ'da çok daha sonra, insanlar bal arısının yaşam döngüsü hakkında daha fazla bilgi keşfetmeye başlamışlardır ve bu, arı yetiştiriciliğinde büyük bir artışa yol açmıştır. 1820'lerde seyyahlar, arıcılığa yeni bir ilgi göstererek, okyanusu aşır arıları Amerika'ya götürmüşlerdir. Kısa süre sonra insanlar arı kovanlarının tasarımını denemeye başlamışlardır. Avrupa'da arıcılar, açık kenarları olan bir kovan kullanıyorlarken, ancak modern arıcılıkta devrimin başlaması on dokuzuncu yüzyılın ortalarında olmuştur. Çerçeveli petekler ile kovanın duvarları arasında küçük bir boşluk bırakılırsa, arıların boşluğu balmumu ile kapatmaya çalışmadan onu temiz bırakacağı gözlemlenmiştir. 1915'te K. Frisch tarafından arıların renkleri ayırt ettiği keşfedilmiştir; O zamandan beri, arıların kendi kolonilerini daha kolay ve hızlı bulabilmeleri için sıralı kovanların girişleri sıklıkla farklı renklere boyanmıştır. Kısa bir süre sonra, arıların, üzerine inşa etmeleri için bir balmumu temel vererek düz çerçeveli bir kovan inşa etmeleri için manipüle edilebileceği keşfedilerek arıcılık zaman içerisinde çok yol kat etmiştir. Bal, zamanla toplumlarda sadece tatlı ihtiyacını gideren bir yiyecek olarak değil güzellik, sağlık ve zenginlik kaynağı olarak görülüp yüceltilmiştir. Bununla alakalı en güzel örneklere M.Ö. 3200 yıllarına ait Mısır hiyerogliflerinde rastlanmaktadır.

2.2 Dünyada Arıcılık

Günümüzde arıcılık, önemli düzeyde ekonomik değere sahip, evre dostu olarak sürdürülebilen nadir tarımsal faaliyetlerden biridir ( m r, 2015). Bu yönüyle de geleceğin en önemli sürdürülebilir tarım faaliyetlerinden birisi olacaktır (Sunay, 2006). Bugün dünyada 101 milyon adet kovan ile yaklaşık 1.8 milyon ton bal üretimi yapılmaktadır. Dünya bal üretiminde en büyük paya sahip olan Çin'i Türkiye, İran, Arjantin, Ukrayna, Hindistan, Rusya ve Meksika takip etmektedir. Bal  retiminde lider konumda olan Çin, toplam dünya bal üretiminin %26'lık kısmını karşılamaktadır. Kovan sayılarında ise 12,8 milyon kovan ile Hindistan lider konumdadır. En çok bal ithalatı yapan ülkeler ise ABD, Almanya, Birleşik Krallık, Japonya, Fransa, Polonya, İspanya, Belçika, İtalya ve diğer Avrupa  lkeleridir (Arıcılık  r n Raporu, 2023).

Günümüzde dünya genelinde arıcılık, gün geçtikçe artan bir öneme sahip olup özellikle arı ürünleri çeşitliliğinin artması ve yararlarının farkedilmesiyle giderek önemli bir sektör halini almaktadır. Arıcılıkta balın yanı sıra ekonomik değeri bulunan propolis, polen, arı ekmeği, balmumu, arı sütü ve arı zehri gibi diğer ürünlerin üretimi yapılmakta ve apiterapik özellikleri sayesinde tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Yalnızca tedavi edici olarak değil gıda sektöründe de bu ürünlerin oldukça geniş bir uygulama alanı vardır.

2.3 Türkiye'de Arıcılık

Türkiye coğrafi konumu sebebiyle arılar için nektar kaynağı olabilecek pek çok bağ, bahçe, yayla ve ormanlık alanlarına sahiptir. Arı kolonisindeki çeşitlilik ve bal üretimi açısından  lkemiz Dünya'da oldukça önemli bir yere ve iklim yapısı ile de yüksek bir potansiyele sahiptir. Bütün bir yıl çiçeklenme zamanı olan Türkiye'de arıcılık deniz seviyesinden yüksek yaylalara kadar geniş coğrafyalarda yapılabilen son derece önemli bir faaliyettir.

Türkiye diğer ülkelerde bulunmayan arı genetik çeşitliliğine sahiptir. Yapılan araştırmalarla birlikte *Apis mellifera anatolica*, *Apis mellifera caucasica*, *Apis mellifera carnica*, *Apis mellifera syriaca* ve *Apis mellifera meda* olmak üzere Türkiye'de beş farklı arı ırkı tespit edilmiştir (Arıcılık  r nleri Sektör Analizi, 2019). am balı, yayla

balı, kestane balı, narenciye balı, kekik balı, ıhlamur ağacı balları ülkemizde yaygın olarak üretilen bal çeşitleridir.

2.4 Arı Ürünleri

2.4.1 Bal

Türk Gıda Kodeksi (TGK) tarafından bal; bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının, bal arısı (*Apis mellifera*) tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı, doğası gereği kristallenebilen doğal ürün olarak tanımlanmaktadır.

Balın kimyasal bileşimi bal arısının türüne, nektarın toplandığı flora, iklim, yükselti gibi coğrafik koşullara göre farklılık göstermektedir (Şahin vd., 2020). Balın ana bileşenleri nem, glukoz, fruktoz, sakaroz, mineraller ve proteinlerdir. Balın bileşimi oldukça değişkendir ve esas olarak botanik kaynağına bağlıdır; ancak mevsimsel ve çevresel faktörler ve işleme gibi belirli dış faktörler de balın bileşiminde rol oynamaktadır. Şeker konsantrasyonu çok yüksek olduğu için bal bazen kristalize veya granüle bal olarak bilinen yarı katı bir hal alır. Bu istenmeyen bir durumdur ve ürünün bulanıklaşmasına ve dolayısıyla tüketicinin beğenisini kaybetmesine neden olduğu için mümkün olduğunca önlenmesi veya yavaşlatılması gerekir. Balın kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, halk sağlığının ve tüketici haklarının korunması açısından önemlidir.

Sadece “ham enerji” olan sıradan şekerden farklı olarak bal, basit, kolay sindirilebilir şekerler, fruktoz ve glikoz, ardından vitaminler, mineraller, proteinler, enzimler, bitki hormonları, flavonoidler ve diğer maddeleri içerir (Biber vd., 2023). Bal, glukoz ve fruktoz gibi ana bileşikler ve amino asitler, organik asitler, enzimler, vitaminler, proteinler, başta flavonoidler olmak üzere fitokimyasal maddeler ve diğer fenolik bileşikler gibi minör bileşenleri içeren önemli bir doğal üründür (Kečkeš vd., 2013). Balın kalp hastalığı, kanser, bağışıklık sistemi azalması riskini azaltmada ve ayrıca gıdalarda oksidasyon reaksiyonlarını önlemede etkili olduğu bildirilmiştir (Güneş vd.,

2017; Meda vd., 2005). Balın tedavi amaçlı kullanımı araştırılmış ve son yıllarda çeşitli özellikleri tanımlanmıştır.

Balın kalitesi, nektarın alındığı bitkinin türü, üretim yöntemi, balın üretildiği bölgenin coğrafi ve iklimsel özellikleri, depolama ve paketleme koşulları gibi çok sayıda faktör tarafından belirlenir. Balın kalitesini etkileyen çok sayıda faktör nedeniyle, standartlaştırılmış bal kalitesi genellikle tüketicilerin temel gereksinimidir. Satın aldıkları ürünlerin standart kalitesine ve menşesine ilişkin daha net kanıtlara ihtiyaç duyarlar. Ayrıca, pazarın küreselleşmesi ve ülkeler ve kıtalar arasında malların serbest değişimi için koşulların yaratılması, ürünlerin menşesinin belirlenmesi ihtiyacını doğurmuştur (Biber vd., 2023). Balın kökenini ve nektarın arılar tarafından hangi çiçeklerden toplandığını belirlemenin en geleneksel yöntemi, bileşimindeki polenlerin tanımlanmasına dayanır (Bayram vd., 2020). Orijinine göre; arıların bitki çiçeklerindeki nektarlardan ürettikleri bal çiçek balı; bitkilerin canlı kısımlarından veya bitki üzerinde yaşayan canlıların salgılarından ürettikleri bal ise salgı balı olarak adlandırılır. Bu sebeple, farklı bölgelerde elde edilen ve farklı bitkisel orijinli balların bileşimi farklıdır.

TGK tarafından ballar botanik kaynağına göre çiçek balı (örn. kekik balı) ve salgı balı (örn. meşe balı); üretim/pazara sunuş şekline göre ise petekli bal, doğal petekli bal, karakovan balı, süzme bal, petekli süzme bal, sızma bal, pres balı ve filtre edilmiş bal olarak sınıflandırılmıştır.

2.4.1.1 Monofloral ballar

Çiçek balları ait olduğu botanik kaynağın duyuşsal, fiziksel, kimyasal ve palinolojik özelliklerini belirgin olarak taşıdığında söz konusu ballar monofloral (unifloral) olarak adlandırılırlar. Kestane, orman gülü, kekik, ıhlamur vb. ballar monofloral ballardır. Kaynağı belirgin olmayan çiçek balları ise multifloral (polifloral) olarak değerlendirilmektedir.

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğı (No:2020/7)'dne monofloral balların ilgili bitkinin ismi ile etiketlenebilmesi için bu bitkinin polen tanesi ile minimum hangi oranda temsil

edilmesi gerektiği bildirilmiştir. Bu noktada, balların bitkisel kaynağının belirlenmesi için yapılan çalışmaların önemi bir kez daha vurgulanmıştır.

Polen içeriği ve çeşitliliği balın kalite seviyesini belirleyen en önemli faktördür. Baskın ve ikincil grupta bulunan polenler balın oluşumuna birincil katkıda bulunanlardır, daha az miktardaki diğer polen içeriği ise genellikle rüzgar gibi dış etkenlerle bala eklenir. Baskın ve ikincil gruplar bal içeriğini ve kalitesini belirler (Alkan Erkan, 2020). Lieux (1972)'a göre eser ve minör grupların çeşitliliği her zaman baskın grup polen taksonlarının çeşitliliğinden daha büyüktür. Monofloral ballar ağırlıklı olarak tek bir botanik kaynaktan gelir. Genellikle monofloral balın tadı kendine özgüdür.

Monofloral balda, baskın bitki türlerinin nektarının duyuşsal özellikleri yoğundur. İçeriğindeki diğer bitki türlerinin nektarının, duyuşsal özelliklere katkısı nispeten azdır (Vulić vd., 2015). Farklı bitki türlerini içeren doğal bir ortamda üretilen bal asla tek bir bitki kaynağına sahip değildir. Böyle bir ortamda bal arısı davranışını kontrol etmenin imkansız olduğu kabul edilir (Alkan Erkan, 2020). Bu nedenle bilimsel olarak unifloral bal üretmek multifloral bal üretmekten çok daha zordur (Bong vd., 2016).

Bazı monofloral bal türlerinin insan sağlığı için yararlı olduğu bildirilmiştir (Alkan Erkan, 2020). Antibakteriyel özellikleri nedeniyle bu tür ballar yara ve hastalıkların tedavisinde kullanılır. Bu nedenle, son zamanlarda monofloral balların bitki kaynaklı doğrulanmasına olan ilgi artmaktadır (Jandrić vd., 2015). Melissopalinojik analiz hala botanik kökenin değerlendirilmesi için uygun bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Melissopalinoji, bal tortusunun mikroskopik incelemesine dayanır (Alkan Erkan, 2020). Bazı bal türlerinin monofloral olarak kabul edilmesi için yüksek oranda aynı tür polen içermesi gerekirken (kestane balı için %70 *Castanea sativa*), bazı türler için botanik kökenini beyan etmek için sadece %10 yeterli olabilmektedir (örneğin kekik balı için %10 *Thymus* spp.).

Bir balın botanik adını belirlemek için melissopalinojik, duyuşsal ve fizikokimyasal analizlerin birlikte yapılması gerekir, çünkü tek tek ele alındığında her birinin kendine özgü sınırlamaları vardır. Birçok araştırmacı asitlik ve nemin bal kalitesinin belirlenmesi için yeterli parametreler olmadığını, bunlara ek olarak polen analizinin;

özellikle bitki endemik bir bitki ise coğrafi ve botanik köken hakkında önemli bir veri sağlayacağını düşünmektedir (Kaya, 2005; Persano Oddo vd., 2004; Sabo vd., 2011; Silici ve Gökceoglu, 2007). Coğrafi ve botanik özellikler balın kalitesi hakkında kritik role sahiptir (Sabo vd., 2011). Türkiye'de arıcılıkta önemli yere sahip yaklaşık 500 bitki nektarı mevcuttur. Bu bitkilerin hepsinin arıcılık için önemli olduğu, yaklaşık 50-60'ının ise baskın nektar ve polen üretimine sahip olduğu bildirilmektedir (Ozturk vd., 2014).

Ülkemiz, monofloral bal eldesinde önemli nektar kaynağı olabilecek kekik, ıhlamur, akasya, kestane gibi orman ağaçları bakımından oldukça zengin bir genetik çeşitliliğe sahiptir (Kumova ve Korkmaz, 2001). Balların besin içeriği botanik kaynağına bağlıdır. Nitekim bölgede bulunan çiçek türleri üretilen balı etkilemektedir. Sonuç olarak da farklı bitki türlerinin bulunduğu çeşitli bölgelerde üretilen balların fizikokimyasal özellikleri farklılık göstermektedir.

2.4.1.2 Kestane balı

Batı Karadeniz, ülkemizde insan sağlığına son derece faydalı olan pek çok bal çeşidinin üretildiği bir bölgedir. Bölgede üretilen en değerli bal türü kestane balıdır. Kendine özgü özelliklere sahip olan bu bal öncelikle Batı Karadeniz Bölgesi'ndeki Kastamonu ilinden temin edilmektedir. Bunda özellikle "kuzu kestanesi" olarak bilinen, nemli koşullarda ve ormanlık alanlarda yetişen, Türkiye üretiminin %24 ünü oluşturan küçük meyveli kestanelerin bulunduğu kestane ormanları etkili olmaktadır.

Tek çiçekli (monofloral) kestane balı; kekik, ormangülü, astragalus, ayçiçeği, narenciye ve çeşitli dağ çiçekleri gibi diğer ballardan daha koyudur. Kestane balının astım ve solunum yolu hastalıkları için iyi bir etno-ilaç olduğuna ve kanserden koruduğuna inanılmaktadır. Koyu kahverengi olan kestane balı kendine has keskin bir tat ve kokuya sahiptir. Karadeniz bölgesi kıyı kesimlerinde üretimi yapılan kestane balı kristalleşmez (Tuttu vd., 2021).

Kestane balı, arıların *Fagaceae* familyasının *Castanea* cinsine ait ağaçların belirli bir döneminde çiçeklerinden topladıkları ekstraktlardan elde edilen bir bal türüdür. Kestane ağaçlarının çiçeklenmeye başladığı Haziran ayında yoğun çalışan arılar

sayesinde elde edebilen bu bal, diğerk birçok çiçek balına göre daha az üretilebildiği için daha değerli ballar arasında sayılmaktadır.



Şekil 2.1 Kestane poleni (URL-1, 2024)

Kestane balı, yalnızca üstün kalitesi nedeniyle değil aynı zamanda enfes tadı nedeniyle de çiçek balları arasında en iyisi olarak kabul edilir. Kestane balı, kas gücüne katkıda bulunan, kan dolaşımını düzenleyen, mide ve karaciğer yorgunluğunu azaltan, bağışıklık sistemini güçlendiren B ve C vitaminleri bakımından zengindir (Park vd., 2017).

Kestane balı (*Castanea sativa* Mill.), amber-koyu kehribar rengine, kuru odunu anımsatan yoğun ve kalıcı bir kokuya, maltlanmış, balzamik notalara, acı bir tada ve burukluğa sahip, hafif tanenli bir yapıdadır. (Alvarez-Suarez, 2017). Polen içeriği, mineral tuzlar ve tanen bakımından zengindir, kristalleşmeye dirençli yüksek oranda fruktoz ve nispeten düşük asitlik içerir. Tadı benzersizdir, çok tatlı olmamakla birlikte neredeyse acı bir tada sahiptir. Keskin aromasıyla daha az tatlı bal sevenler tarafından daha çok beğeni kazanmaktadır (Alvarez-Suarez, 2017).

Nem içeriği, elektriksel iletkenlik, fruktoz ve glukoz içeriği, sakkaroz içeriği, şekerler, mineraller, serbest asitlik, diastaz aktivitesi, HMF içeriği, invertaz aktivitesi ve prolin içeriği, bal için kodeks standardına göre bal kalite kriterleri olarak kabul edilmektedir.



şekil 2.2 Kestane balı (URL-2, 2024)

Taş-Küçükaydın vd. (2023), Türkiye'nin Karadeniz ve Marmara bölgelerine ait 8 farklı noktadan alınan 41 kestane balı örneğini fenolik bileşik miktarlarına, antioksidan, antimikrobiyal, antiinflamuar, anti-üreez, antikolinesteraz ve anti-tirozinaz aktivitetlerine göre incelemişlerdir. Çalışmada kestane balının üretildiği bölgeye göre fenolik bileşiklerin ayırt edici bir faktör olarak kullanılabilceği, balın fenolik içeriğinin botanik kökenine ve nektar kaynağına bağlı olarak niteliksel ve niceliksel olarak farklılık gösterdiği ortaya konmuş; Türk kestane ballarında levulinik, gallik, vanilik, trans-sinamik asitler ve (4-hidroksifenil) etanolün belirteç olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Demir Kanbur vd. (2021), tarafından kestane ve yayla ballarının fizikokimyasal parametre değişimleri, ağır metal içerikleri, aroma ve melissopalnolojik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla Rize Senoz Vadisi'nde farklı yükseltilerdeki arı kovanlarından numuneler alınmıştır. Araştırma sonucunda kestane ballarının fruktoz, F/G oranı, prolin, pH, iletkenlik, Fe, Cu, Al ve Mn değerleri en yüksek bulunmuştur. 2-metildihidrofuranon kestane balının karakteristik aroma bileşeni olarak tanımlanırken, çalışmada bu maddeye kestane ballarında rastlanmamıştır. Bu durum aromatik bileşenlerin tek başına balın kökenini belirlemek için yeterli kriter olmadığını göstermektedir.

2.4.2 Propolis

Propolis, bal arıları tarafından bitkilerden özellikle de çiçek ve tomurcuklardan toplanan çeşitli miktarlarda balmumu ve reçine karışımı içeren ve kovana içerisinde birçok amaca uygun olarak kullanılan doğal bir arı ürünüdür. Bal arıları propolisi, çiçeklerin ve tomurcukların koruyucu reçinelerini alt çeneleriyle kazıyarak toplar, ağızda nemlendirip yumuşatarak ve bu sırada bazı enzimler ekleyerek pelet haline getirir ve peleti ön bacaklarını kullanarak arka bacaklarındaki polen sepetine aktarırlar. Arılar propolisi kovanda yoğun olarak dip tahtasına, uçuş deliği arkasına ve örtü tahtaları arasına biriktirirler. Ancak buralarda biriktirilen propolis içerisine mum kırıntısı ve artık maddelerin karışması nedeniyle saf olmayacağından modern arıcılıkta propolis tuzağı kullanılması tercih edilmektedir. Temelde propolis; %50 reçineler, %30 mumlar, %10 esansiyel yağlar, %5 polen ve %5 diğer organik bileşiklerden oluşmaktadır. Önemli besinsel bileşen kaynağı olan propolis polifenoller; fenolik asit ve esterleri, fenolik aldehydler, ketonlar ile birlikte flavonoidlerin yanı sıra Mg, Ca, I, K, Na, Cu, Zn, Mn ve Fe gibi elementlerle B1, B2, B6, C ve E vitaminleri ile çok sayıda yağ asidi içermektedir. Propolis gıda sanayinde (gıdada koruyucu vb.), hayvan beslemede, diş hekimliğinde, kozmetik sanayinde, ilaç sanayinde, sağlık sektöründe kullanılmaktadır. Yağ, alkol, glikol veya sulu ekstraktları arı sütü, bal veya polenle karıştırılarak ya da aynı ekstraktları suya ekmeğe vb. damlatılarak direkt kullanımı da söz konusudur.



Şekil 2.3 Propolis tuzağı (a) Propolis (b) (URL-3, 2024)

TGK tarafından ham propolis; bal arılarının, bitkilerin gövde, yaprak ve tomurcuk gibi kısımlarından topladığı reçinemsî maddeleri balmumu ve kendi enzimleri ile karıştırarak oluşturdukları işlenmemiş ürünü olarak tanımlanmıştır. Arı Ürünleri

Tebliği (Tebliğ No: 2024/6)'ne göre propolisin hazırlanmasında kullanılan ham propolis Tablo 2.1'deki kriterlere uymak zorundadır.

Tablo 2.1 Ham propolis zellikleri (TGK, 2024)

Özellik	Kriter
Balsam miktarı (%m/m, en az)	40
Kuru madde miktarı (%m/m, en az)	92
Toplam fenolik miktarı (Gallik asit eşdeğeri) (%m/m, en az)	10
Toplam flavonoid miktarı (Kuersetin eşdeğeri) (%m/m, en az)	3
Balmumu miktarı (%m/m, en fazla)	50

2.4.3 Arı Polenı

Polen terimi, ince toz (un) anlamına gelen Latince kelimedenden 17. yüzyılda türetilmiş olsa da, bu bitki materyali yüzyıllardır "gıda" olarak bilinmektedir (Bogdanov, 2016a). Bu anlamda işçi arılar poleni, içeriğindeki bol miktardaki protein ve lipit nedeniyle arı sütü üretiminde veya doğrudan besin olarak kullanırlar (Kosti vd., 2020). Işçi bal arıları tarafından toplanan iek polenlerinin paketlenmesiyle oluşan arı poleni, temel aminoasitler, proteinler, karbohidratlar, yağ asitleri, vitaminler, makro ve mikro elementler sağladığı için önemlidir (Didaras vd., 2021). Ayrıca, arı poleni polifenoller, triterpenler, karotenoidler, fosfolipitler, fitosteroller, biyoaktif peptitler, organik asitler, prebiyotikler ve probiyotikler gibi çok sayıda biyoaktif bileşik içerir (Kosti vd., 2020). Polenin küresel üretimi yılda yaklaşık 1500 tondur (Sönmez vd., 2023). En büyük üreticiler Çin, Avustralya ve Arjantin'dir (Estevinho vd., 2011). Marketwatch.com'a göre, Küresel Arı Polenı Pazarının 2029 yılına kadar 1060,551016 milyon ABD dolarına ulaşması ve 2023 ile 2029 yılları arasında %5,7'lik bileşik yıllık büyüme oranına ulaşması beklenmektedir. Aslında, arılar polen tanelerini arı ekmeği üretmek için kullanmaktadırlar. Toplanan polen, arıların salgıları veya iek nektarı ile karıştırılır ve ardından korbikulaya yerleştirilir. Petek hücrelerine taşıman polen, bal ve balmumu içeren bir tabaka ile kaplanır. rtl polen taneleri arının kendi mikrobiyotasıyla karışır ve bu anaerobik koşullar altında fermentasyona uğrar (Sönmez vd., 2023).



Şekil 2.4 Arı Poleni (URL-4, 2024)

2.4.4 Arı Ekmeği

Arı ekmeği (perga), arılardan toplanan polenin laktik asit fermantasyonunun bir ürünüdür. Arıların baharda çiçeklerin polenleşme döneminde toplamış oldukları polenleri petek boşluklarına doldurmaları ve üzerine sindirim enzimleri ile bal ekleyerek petek üstünü bal mumu ile kapatmaları sonucunda sindirim enzimlerindeki mikroorganizmalar tarafından polenlerin fermentasyona uğramaları sonucu oluşmaktadır (Mayda, 2019). Laktik asit bakterileri (LAB), *Bifidobacterium* sp., *Saccharomyces* sp., *Pseudomonas* sp., *Streptococcus* sp. gibi bakteriler ile *Candida* sp., *Torulopsis* sp. gibi çeşitli mayaların bal arılarının sindirim sisteminde doğal olarak bulunduğu bilinmekte olup, bu mikroorganizmalardan özellikle LAB ve *Bifidobacterium*'ların fermantasyon gerçekleşme aşamasında önemli rol oynadıkları araştırmalarca bilinmektedir (Mayda, 2019). Arı sütü üretilmesi ve yavruların yetiştirilmesi için ihtiyaç duyulan proteini karşılamak amacıyla polenler arılar tarafından kovana taşınmaktadır (Karlıdağ ve Keskin, 2020). Bu polen, bal ve salgı maddeleri karışımı iki haftalık süre içerisinde polenin arı ekmeğine dönüşmesiyle sonuçlanmaktadır (Kaplan vd., 2019). Taşınan polenlerin laktik asit fermantasyonu ile arı ekmeği haline getirilen perganın %55 karbonhidrat, %35 protein, %3 mineral ve vitamin, %2 yağ asitleri ve %5 diğer beta-karoten, likopen, selenyum, flavonoidler, C, E vitaminleri ile antioksidan maddeler içerdiği yapılan incelemeler sonucunda anlaşılmıştır (Combey, 2017). TGK tarafından arı ekmeği; arı kolonisi ortamında

petek gözünde depolanmış arı polenin fermente olması ile oluşan arı ürünü olarak tanımlanmıştır. Arı Ürünleri Tebliği (Tebliğ No: 2024/6)'ne göre arı ekmeği, kuru maddede en az %22 nem; %15-30 protein; %3,5 kül; %45 glukoz+fruktoz ve en fazla %2,6 yağ içermelidir.

Yapılan çalışmalara göre arı ekmeğinin kimyasal bileşimi biyokimyasal olarak yapıldığı polene benzemekle birlikte fermentasyon sırasında kullanılan bal kaynaklı polene oranla daha fazla karbonhidrat ve enzim içermekte, K ve B vitaminleri açısından daha zengin içeriğe sahip olmaktadır. Ancak polenden daha az miktarda protein ve yağ içermekte ve laktik asit varlığı nedeniyle daha düşük pH değerleri göstermektedir (Adaşkeviçiütė vd., 2019). Fermantasyon sırasında görevli laktik asit bakterileri ve *Bifidobacterium*'ların nişastayı parçalaması sonucunda arı ekmeğinde daha az nişasta bulunmaktadır (Mayda, 2019). Arı ekmeği, arı polenine göre daha yüksek besin değeri ve daha iyi sindirilebilirliği ile öne çıkmaktadır. Polen insan için gerekli bütün aminoasitleri barındırmasına ve yüksek besin değerine sahip olmasına rağmen polenin dış kabuk kısmında bulunan eksin adı verilen madde nedeniyle tamamen sindirilmesi mümkün olmamaktadır. Ancak laktik asit fermantasyonu sırasında laktik asit bakterileri tarafından polenin dış kabuk kısmındaki eksin maddesi kısmen de olsa parçalanmaya uğramakta ve polen arı ekmeğine dönüştüğünde sindirimi kolaylaşmaktadır (Gönül, 2016). Polenin dış kabuğunda bulunan eksin maddesi nedeniyle insan midesinde sindirimi yüzde 60 oranında gerçekleşirken, arı ekmeğinin tamamının sindirimi gerçekleşebilmektedir (Küçükersan vd., 2017). Biyokimyasal çeşitliliği nedeniyle bu doğal ürün, bağışıklık sisteminin güçlendirilmesi, sindirim sistemi fonksiyonunun düzenlenmesi, antimikrobiyal, yaşlanma karşıtı ve anti-anemik aktiviteler için kullanılabilir. Ayrıca endokrin ve sinir sistemi fonksiyonları, doku yenilenmesi ve çeşitli toksin formlarının ortadan kaldırılması üzerinde olumlu etkisi vardır.



Şekil 2.5 Arı Ekmeği (URL-5, 2024)

Kestane orijinli arı ekmeği üzerine çalışma sayısı oldukça kısıtlıdır. Sonmez vd. (2023), tarafından yürütülen bir çalışmada kestane arı poleni ve arı ekmeğinin biyolojik özellikleri ve kimyasal profilleri karşılaştırılmıştır. Örnekler arasında en yüksek konsantrasyona sahip fenolik bileşiğin rutin ve kuersetin olduğu belirlenmiştir. Arı poleni ve arı ekmeği arasındaki farklar ise, protokateşik aldehit ve klorojenik asidin arı poleninde tespit edilememesi ancak arı ekmeğinde mevcut olmasıdır. Arı poleni örneğinde vanilik asit 3,153 µg/g olarak tespit edilirken arı ekmeği örneğinde bu bileşene rastlanmamıştır. Her iki örnekte de kateşin, sirinjik asit, epikateşin, vanilin, siringaldehit, benzoik asit ve rosmarinik asit bulunamamıştır.

Tablo 2.2 Arı ekmeği ve arı poleni örneklerinin fenolik profili (Sönmez vd., 2023)

Fenolik bileşen	Arı poleni (µg/g)	Arı ekmeği (µg/g)
Gallik asit	0,345±0,024	0,179±0,015
Protokateşik asit	1,766±0,022	2,814±0,021
Protokateşik aldehit	-----	2,365±0,011
<i>p</i> -OH benzoik asit	4,579±0,155	17,563±0,136
Kateşin	-----	-----
Klorojenik asit	-----	3,261±0,121
Vanilik asit	3,153±0,075	-----
Kafeik asit	0,606±0,033	6,430±0,092
Sirinjik asit	-----	-----

Tablo 2.2'nin devamı

Fenolik bileşen	Arı poleni (µg/g)	Arı ekmeği (µg/g)
Epikateşin	-----	-----
Vanilin	-----	-----
<i>p</i> -kumarik asit	7,848±0,201	76,721±1,194
Siring aldehit	-----	-----
Rutin	178,289±1,783	54,723±0,064
Ferulik asit	2,106±0,524	1,089±0,073
Benzoik asit	-----	-----
Rosmarinik asit	-----	-----
Kuersetin	169,793-0,884	64,590±0,691

2.4.5 Arı Sütü

5 ila 15 günlük işçi arıların yutak üstü salgı bezlerinden ürettikleri arı sütü, kısmen suda çözünebilen, hafif akıcı ve jelimsi bir yapıda olup, ekşi tatlı, keskin kokulu ve beyaz-krem rengindedir (Bogdanov, 2016a). Memelilerin sütüyle doğrudan bağlantısı olmasa da, yavruları beslemek için kullanılması ve süte benzerliği nedeniyle Türkçe'de arı sütü, İngilizce'de ise "kral gıdası" (Royal jelly) olarak adlandırılmaktadır. Ana arının temel besin kaynağı olan arı sütü, yüksek besin değerine sahiptir. Ana arı ve işçi arılar, aynı genetik yapıyla doğsalarda da, larva döneminde farklı süre ve miktarda arı sütüyle beslenmeleri sonucu yapısal olarak farklılaşırlar. İşçi arıların aksine, kraliçe arının üreme organı vardır ve yaklaşık 6 yıl yaşayabilir (Bogdanov, 2016a). Diğer işçi arılar ise kolayca hastalanır, dişi olmalarına rağmen yumurta üretmezler ve sadece 2 ay yaşarlar. Bu iki arı türü arasındaki belirgin farklar, yalnızca arı sütüyle beslenmelerinden kaynaklanmaktadır (URL-6, 2024). Türk Gıda Kodeksi'ne göre arı sütü, genç işçi arılarının hipofarenjiyal ve mandibular bezlerinden salgılanan, peltemsi kıvamda, açık krem-kemik renginde, kendine özgü koku ve tada sahip, larva içermeyen bir arı ürünüdür.



Şekil 2.6 Arı sütü (URL-7, 2024)

Arı sütü, %60-70 oranında nem, %12-15 ham protein, %3-6 yağ, %10-16 karbonhidrat ve %1,5 mineral ve vitaminler barındırır. Buna ek olarak, arı sütünde 10 hidroksil-2 dekenoik asit (10-HDA) gibi bağışıklık sistemini düzenleyici yağ asitleri, antibakteriyel proteinler ve peptitler gibi çeşitli biyoaktif maddeler bulunur. Arı sütü, ortalama 7,30 mg/g serbest amino asit içerir (URL-6, 2024). En yaygın serbest amino asitler arasında prolin, lisin, β -alanin, fenilalanin, aspartik asit ve serin yer alır. Arı sütündeki lipitler, proteinden sonra ikinci en önemli bileşenlerdir. İçeriğinde %80-85 yağ asidi, %4-10 fenoller, %5-6 vakslar, %3-4 steroller ve %0,4-0,8 fosfolipitler bulunur (Alvarez-Suarez, 2017). Önemli yağ asitleri arasında nonanoik, kaprik, undekanoik, tridekanoik, laurik, miristoleik, palmitik, palmitoleik, stearik, linoleik ve araşidoneik asit bulunur (URL-6, 2024). Arı sütünde sağlığa faydalı etkiler gösteren başlıca bileşenler yağ asitleridir. Yağ asidi fraksiyonunun %32'sini trans-10- HDA, %24'ünü glukonik asit, %22'sini 10-hidroksidekanoik asit (HDAA) ve %5'ini dikarboksilik asitler ve diğer yağ asitleri oluşturur (Alvarez-Suarez, 2017). 10-HDA arı sütünde en yüksek düzeyde belirlenen yağ asidi ve arı sütü parmak izi olarak da bilinir (Kolaylı vd., 2016).

Arı sütü, fruktoz, glukoz ve sakaroz gibi üç ana karbonhidratın yanı sıra iz miktarda maltoz, trehaloz, melibioz, riboz ve erloz içerir. Arı sütü, esas olarak K, P, S, Na, Ca, Al, Mg, Zn, Fe, Cu ve Mn minerallerini içermekle birlikte yapısında iz miktarda (0,01-1 mg/100 g) Ni, Cr, Sn, W, Sb, Ti ve Bi de bulunur (Stocker vd., 2005). Sodyum içeriği

ise 11,0-14,0 mg/100 g aralığındadır. Arı sütü, iz miktarda C vitamini içerir ve ayrıca A, D, E, K vitaminlerine de sahiptir. Arı sütünün, zengin besin içeriği sebebiyle fiziksel gücü artırdığına, büyüme ve gelişmeyi hızlandırdığına, yaşlanmayı geciktirdiğine, inanılır.

Günlük 2 g'lık arı sütü alındığı varsayıldığında, arı sütünde bulunan temel besin maddeleri proteinler, lipitler ve karbonhidratlar açısından Önerilen Günlük Alım Miktarı (RDI)'nda rol oynamaz. Bu durum mineraller için de geçerlidir. Vitaminlerden piridoksin (B6), tiamin (B1), riboflavin (B2) ve biotin (H) için ise küçük bir katkı sağlar (Bogdanov, 2016b).



3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Numune Temini ve Ön Hazırlıklar

Çalışmada ham madde olarak kullanılan kestane balı, kestane propolisi, kestane poleni kestane arı ekmeği ve kestane arı sütü Kastamonu kestane ormanlarının bulunduğu İnebolu ilçesinden; kontrol örneği olarak kullanılan tüm çiçek arı ürünleri ise Devrekani ilçesinden Kastamonu Arı Yetiştiricileri Birliği aracılığıyla 2023 ve 2024 hasat döneminde temin edilmiştir. Ham maddelerin primer (baskın) polen tür ve miktarı Tablo 3.1’de verilmiştir. Temin edilen propolisler -18 °C’de 24 saat tutularak dondurulmuş, laboratuvar değirmeninde öğütülüp elenerek ağzı kilitli torbalarda hava almayacak şekilde tekrar kullanılıncaya kadar -18 °C’de muhafaza edilmiştir. Arı sütü soğutucu termal çantalarda steril enjektörler ile laboratuvar koşullarına getirilerek -18 °C’de muhafaza edilmiştir. Arı ekmekleri steril kavanozlara alınarak soğutucu termal çantalarda laboratuvara getirilmiş ve kullanılıncaya kadar -18 °C’de muhafaza edilmiştir.

Tablo 3.1 Ham maddelerin palinolojik analiz sonuçları

	Kestane balı	Kestane propolisi	Kestane arı ekmeği
Primer (baskın) polen	<i>Castanea sativa</i> %90	<i>Castanea sativa</i> %70	<i>Castanea sativa</i> %85

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar ablo 3.2’de verilmiştir

Tablo 3.2 Çalışmada kullanılan cihazlar

Cihaz	Marka	Model	Ülke
Kolorimetre	3 nh	NR145	Çin
Spektrofotometre	Schimadzu	UV-1800	Japonya
Hassas Terazı	OHAUS	Pioneer	ABD

Tablo 3.2'nin devamı

Cihaz	Marka	Model	Ülke
pH Metre	OHASU	Pioneer	ABD
Manyetik Karıştırıcı	MTOPOS	MS300HS	Kore
Etüv	Mikrotest	MST55	Türkiye
Protein Tayin Cihazı	Buchi	K-355	İsviçre
Çalkalamalı İnkübatör	Heidolph	Unimax 1010	Almanya
Mikrodalga Yakma Sistemi	Milestone	EthosOne	İtalya
İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)	Spectro	SpectroBlue	Almanya
Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometri Sistemi (LC-MS/MS)	Shimadzu	LCMS-8030 Plus	Japonya
Kül Fırını	JSR	JSMF-45T	Kore
Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometri (GC-MS)	Shimadzu	GCMS QP 2010 Ultra	Japonya
Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	Shimadzu	Prominence	Japonya
Vorteks	Heidolph	Reak Top	Almanya

3.2 Metot

3.2.1 Polen Analizi

Örneklerin polen spektrumları (Demir Kanbur vd., 2021) tarafından açıklanan metodolojiye göre melissopalinolojik analiz ile belirlenmiştir. Öncelikle 5 gr numune bir cam çubukla karıştırılarak deney tüpüne aktarılmış ve daha sonra 10 mL distile su eklenmiştir. Örneklerin çözünmesi için deney tüpleri yaklaşık 45 °C'de 30-45 dakika su banyosunda tutulmuş ve 3500 rpm'de 45 dakika santrifüj edilerek üstteki sıvı dökülmüştür. Tüpün dibinde kalan çökeltiyeye, bir miktar bazik-fuksin eklenmiştir. Bazik fuksinin çözünmesini sağlamak için slide 30-40 °C'de ısıtılarak gliserin-jelatin ile infüze edilmiş ve bu materyal lam üzerine aktarılmıştır. Üzerine 18x18 mm'lik bir lamel yerleştirilerek, hazırlanan slide ışık mikroskopunda (Nikon Eclipse E100) incelenmiştir.

3.2.2 Şeker Analizi

Şeker miktarları, Refraktif İndeks (RI) dedektörü kullanılarak HPLC cihazı ile belirlenmiştir (De Almeida-Muradian vd., 2013). Analiz koşulları Tablo 3.3’de verilmiştir. HPLC analizi sonucunda elde edilen kromatogramlar üzerinden kalibrasyon grafikleri ile şeker konsantrasyonları hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisi için %99,0 saflıkta olan şeker standart çözeltileri %15-80 aralığında hazırlanmış ve tüm numuneler, 0,45 µm filtreden süzülerek cihaza yüklenmiştir.

Tablo 3.3 HPLC analiz koşulları

Deaerator	DGU/20/A/5R Prominence
Pompa	LC/20 AT Prominence
Kontrol ünitesi	CBM-20A Prominence
Otomatik örnekleyici	SIL- 20AC HT
Kolon fırını	CTO- 10AS VP
Kolon	İnertsil NH ₂
Akış hızı	1,3 mL/dk
Mobil Faz	80:20 Aseonitril-Ultra saf su
Çözücü	Ultra saf su

3.2.3 Renk Tayini

Örneklerin renk değerleri kolorimetrik yöntem kullanılarak ölçülmüştür. Bu yöntem, üç boyutlu renk ölçümüne dayanır. X eksenini üzerindeki a^* ; yeşil (-a) ve kırmızı (+a) renkleri, Y eksenini üzerindeki L^* (parlaklık); siyah (0) ile beyaz (100) arasındaki açıklık-koyuluk derecesini, Z eksenini üzerindeki b^* ise sarı (+b) ve mavi (-b) renk boyutunu temsil eder (Pathare vd., 2013).

3.2.4 Nem Tayini

Bal ve arı sütü örneklerinin nem miktarını analiz etmek amacıyla Abbe refraktometresi kullanılmıştır. Ölçümlere başlamadan önce ve her ölçüm arasında cihaz, saf su ile kalibre edilmiş ve ölçümler 20°C’lik bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Bal için refraktometrenin 20 °C’de kırılma indisi okunmuştur. Numunelerin kırılma indisleri

ile rutubet oranları arasındaki ilişkiye göre sonuçlar (% m/m) olarak belirlenmiştir (Cemeroğlu, 1992). Arı sütünde Briks^o okunarak, rutubet miktarı hesaplanmıştır.

Propolis, polen ve arı ekmeği numunelerinin nem miktarının belirlenmesi için, tartım kaplarına ortalama 5 g numune konularak sabit tartım ağırlığına ulaşana kadar 105 °C’de etüvde tutulmuş, ardından numuneden kaybedilen su miktarı % olarak hesaplanmıştır.

$$\%Nem = \frac{(Dara + \text{Örnek}) - (\text{Son Tartım})}{\text{Örnek Miktarı}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.5 Kül Tayini

Önceden sabit tartım ağırlığına getirilmiş porselen krozelere 0,0001 g hassasiyetinde 5 g numune konulmuştur. Numuneler, 105 °C’de 8 saat süreyle yakılmıştır. Beyaz kül oluşumunu takiben, krozeler desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelmeleri sağlanmış ve ardından tartılarak (% m/m) kül miktarı hesaplanmıştır (Parviz vd., 2015). Sonuçlar kuru madde miktarı üzerinden hesaplanmıştır.

$$\%Kül = \frac{\text{Son Tartım} - \text{Dara}}{\text{Örnek Miktarı}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.2.6 Protein Tayini

Protein tayini Kjeldahl yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, homojenize edilmiş 1 gr numune sülfürik asit (H₂SO₄) ile yaş yakma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından %40’lık sodyum hidroksit (NaOH), %2’lik borik asit (H₃BO₄) çözeltisi ve indikatör (metil red-brom crosol) kullanılarak damıtma işlemi gerçekleştirilmiş ve 0,1 N hidroklorik asit (HCl) ile titrasyon yapılmıştır (AOAC, 2005). Sonuçlar kuru madde miktarı üzerinden hesaplanmıştır.

$$\%N = \frac{(V_1 - V_0) \times (N) \times 1.401}{m} \quad (3.3)$$
$$\%Protein = \%N \times F$$

V₁: Titrasyon için sarf edilen HCl miktarı

V₀: Titrasyonda blank (kör) için sarf edilen HCl miktarı

N: Kullanılan HCl çözeltisinin normalitesi (0,1 N)

m: Numune miktarı (g)

F: Protein faktörü (6,25)

3.2.7 Yağ Tayini

Polen ve arı ekmeği örneklerinde yağ miktarı tayini, Soxhlet yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (AOAC, 2000). Bu işlemde, 5 gr numune bir kartuşa konularak Soxhlet cihazının ekstraksiyon tüpüne yerleştirilmiştir. Öncelikle, ekstraksiyon balonları sabit tartım ağırlığına getirilmiş ve tüpün alt kısmına yerleştirilmiştir. Yağ, n-hekzan kullanılarak ekstrakte edilmiştir. İşlem sonunda, balonda yağdan başka kalan çözücü dikkatlice uzaklaştırılmış ve balon desikatöre alınarak oda sıcaklığına getirilmiştir. Oda sıcaklığına ulaşan balonların tartımı yapılarak örnekteki % yağ oranı hesaplanmıştır. Sonuçlar kuru madde miktarı üzerinden hesaplanmıştır.

$$\%Yağ = \frac{(M_2 - M_1)}{m} \quad (3.4)$$

M₂: Örnek ve balonun ağırlığı (gr)

M₁: Balon ağırlığı (gr)

m: Numune miktarı (gr)

3.2.8 Antioksidan Aktivite Tayini

Örneklerin antioksidan kapasitesi, DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) serbest radikal süpürme yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Tayin yöntemi Atasoy ve Hendek Ertop (2021)'den modifiye edilerek alınmıştır. 3 g numune tartılarak üzerine %80'lik metanol çözeltisinden 27 mL ilave edilmiştir. 3 saat 37°C de karıştırıcıda karıştırılan örnekler 15 dk ultrasonik banyoda tutulmuş ve ardından süzülmüştür. Örnekler daha sonra +4 °C'de 72 saat bekletilmiştir. Analiz için 0,3 mL örnek, 4,9 mL DPPH çözeltisi ve 1 mL etanol vortekslenmiş 25°C de 30 dk karanlıkta inkübasyona bırakılmıştır. Süre

sonunda UV-VIS spektrofotometrede 517 nm’de absorbansları ölçümlenmiştir. Kontrol örneği olarak %80’lik etanol kullanılmıştır.

$$\% \text{ İnhibisyon Değeri} = \left[1 - \left(\frac{A_1}{A_0} \right) \right] * 100 \quad (3.5)$$

A₁: Örnek absorbans değeri

A₀: DPPH çözeltisi absorbans değeri

3.2.9 Fenolik Madde Kompozisyonu

Fenolik madde kompozisyonu tayini Escarpa ve González (2001)’den modifiye edilmiştir. Sinamik asit, gallik asit, tannik asit, kafeik asit, ellajik asit, kuersetin, luteloin, 2-5 dihidroksi benzoik asit, naringenin, miristein, trans ferulik asit, rutin trihidrat, krisin, apigenin, kafeik asit fenil ester (CAPE), triasetin fenolik madde standartları kullanılarak LC-MS/MS cihazında, Tablo 3.4’ de verilen analiz koşulları uygulanarak örneklerin fenolik madde miktarları tespit edilmiştir.

Tablo 3.4 Fenolik madde kompozisyonu analizi için LC-MS/MS analiz koşulları

Enjeksiyon hacmi	10 µL	
Kolon	Inertsil ODS4 3 µM, 2,1 x 50 m	
Mobil Faz A	%01 Formik asit içeren su	
Mobil Faz B	%01 Formik asit içeren metanol	
Akış	0,4 mL/dk	
Kolon sıcaklığı	40 °C	
Gradient program		
Süre (dk)	A	B
4,00	5	95
7,00	5	95
7,01	95	5

3.2.10 Toplam Fenolik Madde Tayini

Örneklerde bulunan toplam fenolik madde miktarı, renkli kompleks oluşturma esasına dayanan Folin-Ciocalteu metodu kullanılarak belirlenmiştir (Singleton vd., 1999). 2 gr örnek 20 mL %80 etanol içinde 1:10 seyreltme işlemi uygulanmış ve bu işlemin

ardından, 0,15 mL örnek alınarak üzerine 0,15 mL 0,2 N Folin-Ciocalteu fenol çözeltisi, 0,12 mL %7,5 Na₂CO₃ ve 1,2 mL saf su eklenmiştir. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, örnekler karanlık bir ortamda oda sıcaklığında 1 saat bekletilerek süre sonunda 760 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür. Aynı yöntem, farklı konsantrasyonlarda (10; 20; 40; 60; 125; 250; 500 mg/L) hazırlanan gallik asit standart çözeltileri ile de tekrarlanmıştır. Örneklerdeki toplam fenolik madde miktarı, gallik asit standart eğrisi kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar µg gallik asit eşdeğeri (GAE)/g şeklinde verilmiştir.

3.2.11 Aminoasit Kompozisyonu

Aminoasit kompozisyonu tayini Kowalski vd. (2017)'den modifiye edilmiştir.

Bal örneklerinde ön hazırlık:

-1 g numune 10 mL asetik asit ile karıştırılıp 2 dakika vortekslenmiş ve 0,45 µm'lik şırınga filtreden süzülüp viallenmiştir.

Polen, arı ekmeği ve arı sütü örneklerinde ön hazırlık:

- 0,5 g numune 20 mL HCl ile 110°C'de 18-24 saat yakılmıştır. Üzerine 20 mL saf su ilave edilerek 70°C'de evaporatörde kurutulan örnekler balon jodede saf su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından 0,45 µm'lik şırınga filtreden süzülüp viallenmiştir.

Hazırlanan örnekler Tablo 3.5'de verilen çalışma koşulları altında ölçümlenmiştir.

Tablo 3.5 Aminoasit kompozisyonu analizi için LC-MS/MS çalışma koşulları

Enjeksiyon hacmi	10 µL
Kolon	Zorbax Eclipse AAA 4,6 X 1 mL/dk
Akış	1 mL/dk
Kolon sıcaklığı	40 °C
Mobil Faz A	%1 Formik asit içeren su
Mobil Faz B	%1 Formik asit içeren metanol

Tablo 3.5'in devamı

Süre (dk)	Gradient rogramı	
	A	B
2,50	85	15
4,60	70	30
7,50	60	40
9,70	30	70
10,50	0	100
13,50	0	100
14,00	85	15

3.2.12 Mineral Madde Kompozisyonu

Öğütülerek homojen hale getirilen numuneler sonrasında Mikrodalga Yakma Sistemi ile yakılmıştır. 0,25 g numune tartılarak üzerine 10 mL %67'lik HNO₃ ilave edilmiştir. 45 bar basınçta ilk 15 dk 200 °C ye ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 15 dk sabit tutulmuştur. Oda sıcaklığına gelen çözelti halindeki örnekler 25 mL'lik balon jodede ultra saf su ile tamamlanmıştır. Mikrofiltrelerden süzülen örneklerin metal konsantrasyonları İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrede (ICP-OES) 3 paralel çalışma yapılarak ölçümlenmiş ve bu üç ölçümün ortalaması ile standart sapma hesaplanmıştır (Hayta ve Hendek Ertop, 2017).

3.2.13 10-Hidroksi-2-Dekenoik Asit Analizi

Arı sütü örneklerinin 10-Hidroksi-2-dekenoik asit (10-HDA) içeriği, yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) sistemi kullanılarak belirlenmiştir (Kolaylı vd., 2016). Ölçümler en yüksek absorbans değerinin elde edildiği 215 nm'de gerçekleştirilmiştir (Kim ve Lee, 2010). C-18 (150 x 4.6 mm) kolonun kullanıldığı çalışmada mobil faz metanol, su ve fosforik asit (55: 45: 2,2) ve akış hızı 0,75 mL/dk olarak optimize edilmiştir. Numune enjeksiyon hacmi 20 µL ve akış süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir.

0,016 g 10-HDA kullanılarak çözücü ile (metanol:su, 50:50) 160 µg/mL konsantrasyonda 100 mL'lik stok çözeltisi elde edilmiştir. Kalibrasyon çözeltileri 160 µg/mL stok 10-HDA çözeltisinin (1,25; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 80,0 ve 160,0

$\mu\text{g/mL}$) seyreltilmesiyle elde edilmiş daha sonra, iç standart olarak 0,01 g metil 4-hidroksibenzoat (MHB), aynı çözücü içerisinde (metanol:su, 50:50) çözündürülerek 100 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyon olarak hazırlanmıştır. Eşit hacimde MHB ve 10-HDA çözeltileri karıştırılarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan seyreltik çözeltiler yardımıyla standart eğri oluşturulmuştur.

Yaklaşık 50 mg arı sütü örneği 12,5 mL çözücü içinde (metanol ve ultra saf su, 50:50, v/v) çözündürülmüş ve en az 20 dakika karıştırılmıştır. Numune daha sonra 0,45 μm 'lik filtre yardımıyla filtre edilmiş ve filtrata eşit hacimde MHB enjekte edilmiştir. Her bir standart çözelti ve örnek için enjeksiyon hacmi 20 μL , akış süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir.

3.2.14 Diastaz Aktivitesi Tayini

Diastaz aktivitesi, Avrupa Bal Komisyonu yöntemine göre Phadebase ile ölçülmüştür (IHC, 2009). 1 gr bal numunesi tartılarak bir miktar asetat tampon çözeltisi ile örnek çözülmüş ve 100 mL'ye tamamlanmıştır. Karışımdan alınan 5 mL çözelti 40 °C'de 5 dk bekletilmiş ve içerisine Phadebase tablet atılan tüpler 10 sn sürele vortekslenmiştir. 40 °C'de 30 dk daha bekletilen örnekler süre sonunda 1 mL 0,5 N NaOH ilave edilerek tekrar vortekslenmiş ve mikrofiltreden süzülüp UV Spektrofotometrede 620 nm dalga boyunda ölçüm yapılmıştır.

Hesaplama:

Diastaz sayısı 8-40 ise;

$$D.S = 28.2 \times (A_{\text{numune}} - A_{\text{kör}}) + 2.64 \quad (3.6)$$

D.S: Diastaz sayısı

A: Absorbans değeri

Diastaz sayısı <8 ise;

$$D.S = 35,2 \times (A_{\text{numune}} - A_{\text{kör}}) - 0,46 \quad (3.7)$$

3.2.15 pH ve Serbest Asitlik Tayini

Bal örnekleri Avrupa Bal Komisyonu yöntemine göre hazırlanmıştır (IHC, 2009). 10 gr homojenize bal tartılıp 75 mL saf suda çözdürülmüş ve pH metre ile pH değeri ölçülmüştür. Serbest asitlik ölçümü için, çözelti 0,1 N NaOH ile pH 8,3'e kadar titre edilmiştir.

Hesaplama:

$$\text{Serbest Asitlik} = V \times 10 \quad (3.8)$$

V: Titrasyon için sarf edilen NaOH miktarı

3.2.16 Elektriksel İletkenlik Tayini

Bal örnekleri Avrupa Bal Komisyonu yöntemine göre hazırlanmıştır (IHC, 2009). 20 gr homojenize bal tartılıp 100 mL saf suda çözdürülmüş ve kondüktometre ile iletkenlik ölçümü yapılmıştır.

3.2.17 Prolin Analizi

Bal örnekleri Avrupa Bal Komisyonu yöntemine göre hazırlanmıştır (IHC, 2009). Yaklaşık 5 gr homojenize bal tartılıp suda çözülmüş, ardından kantitatif olarak 100 mL'lik bir hacimsel balona aktarılmış ve saf su ile seyreltilmiştir. Örneklerin absorbans ölçümü UV spektrofotometrede 513 nm dalga boyunda yapılmıştır.

3.2.18 İstatiksel Analiz

Analiz sonuçlarının istatistiksel değerlendirmesi, SPSS 26.0.6 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçların analizi sırasında, verilerin ortalamaları arasındaki farkın $p < 0,05$ anlamlılık düzeyine göre belirlenmesi için çoklu varyans analizi (ANOVA) ve Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır. Ayrıca, iki ürün grubunun karşılaştırılmasında Bağımsız değişkenler t-testi uygulanmıştır. Arı ürünlerinin benzerlik ve kümelenme eğilimlerini belirlemek amacıyla Temel Bileşen Analizi

(Principal Component Analysis-PAST 4.03 Statistical Analysis App For Windows)
yapılmıştır.



4. BULGULAR

4.1 Kestane Balı

4.1.1 Fizikokimyasal Kalite Nitelikleri

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne (TGK, 2020) göre kestane balı, botanik kağınağı belirtilen balların minimum polen içerikleri açısından “Yoğun olan unifloral (monofloral) türler” olarak kabul edilmekte ve en az %70 kestane (*Castanea sativa*) poleni içermesi öngörülmektedir. Çalışmada kullanılan kestane bal örneğinin melissapalinolojik analizi sonucunda %90 ın üzerinde *Castanea sativa* Miller polenine sahip olduğu bulunmuştur. Kestane ve çiçek ballarına ait kalite özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Her iki balın fizikokimyasal özelliklerinin de Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Tebliğ no:2020/7)'nde bildirilen kriterlere uygun olduğu görülmüştür. Kestane balının nem, pH, elektriksel iletkenlik değerleri ile toplam mineral madde, protein, antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde düzeyleri çiçek balından anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur. Örneklerin prolin düzeyleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir fark bulunamamıştır. Çiçek balının diastaz sayısı kestane balından anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur.

Tablo 4.1 Balların bazı fizikokimyasal nitelikleri

	Nem (% m/m)	pH	Diastaz	Prolin (ppm)	Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	Renk		
						<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Kestane balı	18,6±0,01	4,69±0,28	14,2±0,90	919,4±63,10	0,93±0,06	43,94±1,08	18,16±0,09	30,51±1,25
Çiçek balı	16,3±0,01	3,60±0,22	22,1±1,40	982,8±67,40	0,36±0,02	41,08±0,56	2,63±0,60	12,62±1,97
<i>p</i>-değeri	0,027	0,160	0,010	0,498	0,045	0,230	0,045	0,044

a

	Toplam mineral madde (% m/m)	Protein (% m/m)	Antioksidan aktivite (%inhibisyon)	Toplam fenolik madde (µg GAE/g)
Kestane balı	0,43±0,02	0,29±0,01	27,14±1,01	192,01±3,64
Çiçek balı	0,13±0,01	0,17±0,00	18,93±2,11	111,12±0,18
<i>p</i>-değeri	0,042	0,053	0,049	0,029

b

Kestane balı için elde edilen pH değeri (ort 5,5); çiçek balından (ort 4,1) yüksek bulunmuştur. Balın pH değeri, aroma bileşenlerinin algılanmasında büyük rol oynamaktadır (Güler, 2005). Yapılan çalışmalarda kestane gibi koyu renkli ve acı tada sahip balların açık renkli diğer çiçek ballarına kıyasla daha yüksek pH'a sahip olduğu bulunmuş ve araştırmacılar pH değerinin ballarda orijini belirtmek için önemli bir kalite parametresi olduğunu saptamışlardır (Apriceno vd., 2018; Terrab vd., 2002).

Renk konusunda Türk Gıda Kodeksi'nde herhangi bir kriter bulunmamakla birlikte kestane balının en önemli ayırt edici niteliklerinden birisi de renginin çiçek ballarına göre çok daha koyu olmasıdır. Çalışmamızda kestane balının a^* kızılık değeri ve b^* sarılık değeri çiçek balından anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur. Örneklerin L değeri arasında ise istatikselsel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir fark bulunamamıştır. Literatür araştırmalarında, sahip olduğu koyu renk ve yarı saydamlık sebebiyle kestane balının genellikle çiçek balları gibi açık renkli ballardan daha düşük L değeri ve daha yüksek a değerine sahip olduğu bilinmektedir (Anupama vd., 2003; Can vd., 2015; Demir Kanbur vd., 2021).

Prolin bitki kaynaklı bir aminoasit olmasından kaynaklı şeker şurubu ile beslenen arılardan elde edilen bal ile nektardan elde edilen balın ayrılmasında kriter olarak kullanılmaktadır (Karadal ve Yildirim, 2012). Bu sebeple TGK Bal Tebliği'nde (TGK, 2020) kestane balı için minimum 500 ppm, çiçek balı için ise minimum 300 ppm düzeyinde bulunması istenmektedir. Çalışmamızda her iki gruba ait bal örneklerinde prolin düzeylerinin regülasyona uyduğu ve aralarında istatikselsel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir fark bulunmadığı gözlemlenmiştir.

Bal, düşük konsantrasyonlarda diastaz, invertaz (α -glukozidaz), glikoz-oksidadz, katalaz ve asit fosfataz enzimlerini içerir. Bu enzimler, nektar ve bal arılarının tükürük sıvıları ve faringeal bez salgıları dahil olmak üzere bir dizi kaynaktan sağlanır (Huidobro vd., 1995). Diyastazlar, α - ve β -amilazı içeren bir grup nişasta sindirici enzimdir. α -amilaz enzimi, nişasta zincirlerini rastgele yerlerde hidrolize ederek çeşitli dekstrinler üretir ve β -amilaz, indirgeyici şeker maltozu nişasta zincirinin sonundan ayırır (Sak-Bosnar ve Sakaç, 2012). Çok düşük diyastaz aktivitesinin, balın olumsuz derecede yüksek sıcaklıklara maruz kaldığını kanıtladığı gösterilmiştir

(Schade vd., 1958). TKG Bal Tebliği'nde (TKG, 2020) minimum diastaz sayısı 8 olarak bildirilmiştir. Çalışmamızda her iki bal türünün diastaz sayısının regülasyona uyduğu gözlenmiştir. Çiçek balının diastaz sayısı kestane balından anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur.

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Tebliğ no:2020/7)'nde kestane ballarının elektriksel iletkenliği en az 0,8 mS/cm olarak belirtilmektedir. Diğer çiçek ballarına en fazla 0,8 mS/cm olarak belirtilen bu parametre balın bitki orijininin belirlenmesinde önemli bir kriterdir. Elektriksel iletkenliğin mineral içeriği ile ilişkili olduğu bulunmuştur (Bogdanov vd., 2004a).

Literatürde yapılan çalışmalar pH, elektriksel iletkenlik, renk, fenolik madde, mineral içeriği ve antioksidan aktivite gibi bazı fizikokimyasal parametreler arasında önemli derecede pozitif korelasyonlar olduğunu göstermiştir. Balın botanik kökeni, polifenolik bileşikleri ve antioksidan aktivitesi arasında güçlü bir ilişki olduğu bazı çalışmalarda bildirilmiştir (Bertoncelj vd., 2007; Escuredo vd., 2013; Míguez vd., 2013; Escuredo vd., 2015; Lachman vd., 2010; Rodríguez vd., 2016). Bu korelasyonlar kestane ballarının yüksek pH, yüksek elektriksel iletkenlik, koyu renk, yüksek flavonoid ve mineral içeriği ve yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu gerçeğini desteklemektedir. Bu anlamda, kestane balı gibi koyu renkli balların daha yüksek polifenol içeriğine ve dolayısıyla daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu söylenebilmektedir (Atrouse vd., 2004).

4.1.2 Şeker Profili

Şekerler balın temel bileşenleridir. Balın kuru madde içeriğinin yaklaşık %95-99'unu bu bileşenler oluşturur. Bu oran içerisinde, glukoz ve fruktoz gibi monosakkaritler en büyük paya sahiptir. Bala özgü tadı sağlayan en yaygın şeker fruktozdur; fruktoz ve glukoz, balın başlıca monosakkaritleridir. Bunun yanı sıra, balda 20-25 kadar farklı mono-, di-, tri-, oligo ve polisakkarit türü de bulunmaktadır (Malkoç vd., 2019). Ancak, bu şekerlerin tespiti zordur ve şimdilik kodekste yer almamaktadır (Kolaylı vd., 2012). Sakkaroz ise çiçek nektarlarında genellikle az bulunur ve balda bulunan invertaz enzimi sayesinde fruktoz ve glikoza dönüşür (Malkoç vd., 2019). Dışarıdan

eklenen büyük miktardaki çay şekeri, sakkaroz seviyesini artırabilir. Kodekste kabul edilen sınır %5'in altındadır; bu çalışmada ise tüm örneklerde %1'in altında tespit edilmiştir. TKG Bal Tebliği'ne (TKG, 2020) göre ballardaki şeker türlerinin limit değerleri ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Her iki balın da kriterlere uygun olduğu görülmüştür. Örneklerin glukoz, fruktoz, sakkaroz, maltoz ve fruktoz+glukoz düzeylerinde istatistiksel olarak anlamlı düzeyde ($p>0,05$) bir farklılık bulunamamıştır. Kestane balında fruktoz/glukoz oranı çiçek balından anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur.

Tablo 4.2 Kestane ve çiçek ballarının şeker profili

	TKG limit değerler	Çiçek balı	Kestane balı	p-değeri
Glukoz	-	33,33±1,63	27,69±1,36	0,151
Fruktoz	-	36,77±1,58	35,87±1,54	0,663
Sakkaroz	<%5	0,63±0,04	0,86±0,05	0,136
Maltoz	<%4	0,47±0,03	1,10±0,07	0,100
Fruktoz + Glukoz	>60	70,10±1,61	63,56±1,45	0,139
Fruktoz/Glukoz	0,9-1,4	1,10	1,30	0,032

Yapılan araştırmalarda kestane balının fruktoz, glukoz ve fruktoz/glukoz (F/G) düzeyleri sırasıyla %14-68; %14-67; 0,76-1,76 aralığında değişkenlik göstermiştir (Demir Kanbur vd., 2021; Demir Kanbur ve Atamov, 2022; Kolaylı vd., 2016). Fruktoz, balın birçok besinsel ve fiziksel özelliğinden sorumludur. Fruktoz oranı, bal örneklerinin alındığı çiçek kaynaklarının çeşitliliğine göre belirlenir (Sajwani vd., 2007). Glukoz, yüksek sıcaklık ve depolama koşulları balda kristalleşmeyi hızlandırır. Sakkaroz miktarının balın olgunlaşma derecesine ve nektar içeriğine göre değiştiği, çok erken hasat edilen olgunlaşmamış ballardaki sakkaroz değerinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Çetin vd., 2011; Kolaylı vd., 2018). Kristalizasyon balın nem içeriği ve fruktoz-glikoz arasındaki oran ile ilişkilidir. F/G oranı arttıkça balın şekerinin azalma eğiliminin azaldığını ifade edilmiştir (Demir Kanbur vd., 2021). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur.

4.1.3 Fenolik Madde Kompozisyonu

Nektar ve polenden elde edilen belirli fenolik bileşikler, botanik köken hakkında sonuç çıkarmak için kullanılabilir önemli bileşenler olarak kabul edilmektedir. Çeşitli araştırmalar, bitkilerdeki fenolik ve flavonoid içerikleri arasında pozitif bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır (Perna vd., 2012). Ancak Andrade vd., (1997), yürüttükleri bir çalışmada bu durumun aksine kestane balının fenolik asitler açısından zengin flavonoidler açısından fakir olduğunu bulmuşlardır. Bu durumun muhtemelen botanik kaynaklarının çeşitliliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Fenolik bileşiklerin analizi, balların çiçek ve coğrafi kökenlerini araştırmak için çok umut verici bir yol olarak kabul edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında kullanılan ve kestane lokasyonundan elde edilen kestane balı ile kontrol örneği olarak kullanılan çiçek balına ait fenolik madde kompozisyonları Tablo 4.3'de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda her iki bal türünde de fenolik asit grubundan gallik asit ve flavonoid grubundan luteolin ve apigenine rastlanmamıştır. Kestane balında fenolik asitlerden sinamik asit, 2-5 dihidroksi benzoik asit ve trans ferulik asit; flavonoidlerden ise kateşin, krisin ve CAPE çiçek balından anlamlı ($p<0,05$) düzeyde yüksek bulunmuştur. Çiçek balında ise kafeik asit ve ellajik asit fenolik asitleri ile naringenin, rutin hidrat ve kuersetin flavonoidleri kestane balından anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek çıkmıştır. Örneklerin tannik asit ve mirisetin düzeyleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir farklılık bulunamamıştır.

Tablo 4.3 Kestane ve çiçek balının fenolik madde kompozisyonu (ppb) (a; fenolik asitler ve b; flavonoidler)

	Sinnamik asit	Gallik asit	Tannik asit	Kafeik asit	2-5 dihidroksi benzoik asit	Trans ferulik asit	Ellajik asit			
Çiçek balı	205,45±1,10	-----	873,70±5,40	3844,87±11,45	22,33±1,56	700,97±4,40	698,42±4,70			
Kestane balı	1301,56±10,60	-----	529,49±4,05	1417,02±09,55	53,12±0,25	768,60±3,65	522,79±6,65			
p-değeri	0,000	-----	0,070	0,000	0,026	0,034	0,024			
a										
	Mirisetin	Kateşin	Naringenin	Rutin trihidrat	Kuersetin	Luteolin	Krisin	Apigenin	CAPE	Triasetin
Çiçek balı	114,08±2,30	52,29±2,05	294,85±0,90	988,91±8,30	669,68±5,60	-----	2170,92±10,50	-----	900,65±8,50	-----
Kestane balı	113,38±1,25	77,07±0,13	160,76±0,65	164,57±6,10	551,23±4,45	-----	2275,99±8,80	-----	1289,75±7,80	-----
p-değeri	0,675	0,029	0,017	0,000	0,024	-----	0,047	-----	0,013	-----
b										

Birçok bitki flavonoid ve fenolik asitler gibi yüksek düzeyde fenolik bileşik içerdiğinden ve her bitkinin kendine özgü bir profili olduğundan, bal örnekleri arasındaki polifenollerin konsantrasyonu ve türündeki farklılık, botanik kökenlerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Güneş vd., 2017). Krisin kestane balında en yüksek seviyede tanımlanan flavonoid olmuştur. Bitkisel kaynaklı bir bileşen olan krisinin, başta antiinflamatuvar (yaraların iyileşmesini destekleyici), antitümoral etkileri, antialerjik, antioksidan ve karaciğer koruyucu (hepatoprotektif) özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Naz vd., 2019). Ayrıca, kestane balının sinamik asit ve CAPE gibi diğer fenolik bileşenler bakımından da oldukça zengin olduğu tespit edilmiştir. Bir fenolik asit olan sinamik asit antikanser, antimikrobiyal, antiparaziter, antidiyabetik, antioksidan, antiinflamatuvar etkileri nedeniyle birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır (Ruwezhi ve Aderibigbe, 2020). Kestane balından apiterapide yaygın olarak faydalanılması güçlü fenolik madde kompozisyonundan ileri gelmektedir. Kastamonu florasından elde edilen çiçek balında da yüksek kafeik asit, krisin ve CAPE düzeyleri gözlenmiştir. İki bal türünün aynı coğrafi bölgeden elde edilmiş olması örnekler arasındaki benzerlik sebebinin açıklanmaktadır.

Türkiye'nin farklı bölgelerinden (Karadeniz, İç Anadolu, Marmara ve Akdeniz bölgeleri) toplanan 30 kestane balının fenolik madde kompozisyonları incelendiğinde yalnızca 2 tanesinde apigenin flavonoidi tespit edilmiş ve çiçek ballarının kafeik asit miktarı kestane ballarından daha yüksek bulunmuştur (Güneş vd., 2017). Kastamonu kestane balında gallik asit ve luteolin fenoliklerinin bulunmadığı bildirilmiştir (Çol Ayvaz vd., 2018). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürle uyumlu bulunmuştur.

4.1.4 Aminoasit Kompozisyonu

Aminoasitlerin ana kaynağı polen olduğundan, balın aminoasit profili de botanik kaynağın bir karakteristiğidir. Kestane ve çiçek ballarının aminoasit kompozisyonu analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda yarı esansiyel arjinin (Arg) ve sistein (Cys) aminoasitleri her iki bal örneğinde de tespit edilememiştir. Kestane balında tespit edilen glisin aminoasidine çiçek balında rastlanamamıştır. Örneklerin izolösin (İle), fenilalanin (Phe), prolin (Pro) ve tirozin

(Tyr) aminoasidi düzeyleri arasında anlamlı ($p>0,05$) bir fark bulunamamıştır. Çiçek balında tespit edilen esansiyel aminoasitlerden histidin (His) ve metiyonine (Met) kestane balında rastlanamamıştır. Çiçek balının lösin (Leu), alanin (Ala), aspartik asit (Asp), glutamik asit (Glu), lisin (Lys), serin (Ser), treonin (Thr) ve valin (Val) aminoasitleri kestane balından anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek çıkmıştır.

Tablo 4.4 Kestane ve çiçek balının amino asit kompozisyonu (ppm)

Amino asit	Çiçek balı	Kestane balı	<i>p</i> -değeri
Leu*	4,57±0,01	1,96±0,02	0,029
Ala	77,93±0,35	46,07±0,20	0,000
Arg**	-----	-----	-----
Asp	208,50±2,23	48,32±1,40	0,000
Cys**	-----	-----	-----
Gln	-----	11,61±0,05	0,000
Glu	243,36±1,10	70,48±0,32	0,000
His*	2,25±0,01	-----	-----
İle*	1,70±0,00	2,37±0,05	0,470
Lys*	72,73±0,10	14,43±0,02	0,000
Met*	0,55±0,01	-----	-----
Phe*	34,88±1,31	31,65±1,00	0,191
Pro**	982,8±67,40	919,4±63,10	0,130
Ser	121,86±2,20	22,66±1,40	0,009
Thr*	24,72±0,66	5,87±0,10	0,003
Tyr**	12,66±0,40	14,17±0,34	0,141
Val*	20,84±1,10	8,57±0,85	0,044

*Esansiyel aminoasitler

**Yarı-esansiyel aminoasitler

Balda protein düzeyi yüksek olmasa da aminoasitler balın orijini için önem arz etmektedir. Aminoasitlerin, balların polen özellikleri, bitkisel kökenleri ve olgunlaşma durumları hakkında bilgi sağladığı ifade edilmiştir (Kartal, 2012). Aminoasit profillerinin balın botanik ve coğrafi kökeni için kimyasal belirteçler olarak kullanılabileceği literatürden uzun süredir bilinmektedir (Gilbert vd., 1981; Goodall

vd., 1995). Bazı amino asitler arılardan elde edilir ve birçok bal için ortaktır, diğerleri ise polenden kaynaklanır ve bu nedenle çiçek tipinin daha karakteristik özelliğidir.

Prolin açık ara balda en bol bulunan aminoasittir. Prolin seviyesi bitki florasına bağlı olarak değişmekle birlikte, daha çok arıların çalışma performansı ile ilgilidir (Bentabol Manzanares vd., 2014). Literatürde arginin varlığının, kestane balının karakterizasyonu için faydalı olan önemli bir ayırt edici faktör olarak kullanılabileceği önerilen bir çalışma mevcuttur (Pirini vd., 1992). Ancak çalışmamızda her iki bal örneğinde de bu aminoasite rastlanmamıştır.

4.1.5 Mineral Madde Kompozisyonu

Potasyum (K), fosfor (P), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), sodyum (Na), demir (Fe), manganez (Mn), çinko (Zn), selenyum (Se) ve silisyum (Si) gibi kestane balının mineral bileşimi genel besin profiline katkıda bulunur. Bazı mineraller diğerlerinden daha yüksek miktarlarda mevcut olsa da bal bu temel elementlerin bir kaynağı olarak kabul edilebilir. Ancak, bireysel mineral seviyelerinin coğrafi konum ve arının besin kaynağı gibi faktörlere bağlı olarak değişebileceği bildirilmektedir (Demir Kanbur ve Kolayli, 2023).

Kül yani toplam mineral madde miktarı açısından kestane balının (ort. %0,43) çiçek balına (ort. %0,13) göre çok daha yüksek bulunması, mineral madde kompozisyonuna bakılarak yüksek kül miktarının açıklanmasını gerekli kılmıştır. Buna istinaden ICP-OES ile majör (makro) ve eser (iz) elementlerin dağılımı da incelenmiştir (Tablo 4.5). Elde edilen sonuçlara göre, kestane balında potasyum, kalsiyum, magnezyum ve demir elementleri çiçek balından anlamlı düzeyde ($p < 0,05$) yüksek bulunmuş; mangan ve çinko elementleri ise çiçek balında tespit edilememiştir. Örneklerin fosfor, sodyum, selenyum ve silisyum düzeyleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p > 0,05$) bir farklılık bulunamamıştır.

Tablo 4.5 Kestane ve çiçek balının mineral madde dağılımı (ppm) (a; makro ve b; iz elementler)

	K	P	Ca	Mg	Na
Kestane balı	753,00±3,40	10,52±0,37	201,98±0,30	7,60±0,11	25,56±0,44
Çiçek balı	148,90±2,50	11,77±0,08	79,60±0,28	5,27±0,05	23,09±0,17
p-değeri	0,001	0,183	0,002	0,030	0,112
a					
	Fe	Mn	Zn	Se	Si
Kestane balı	6,03±0,10	1,44±0,02	0,13±0,00	8,52±0,40	12,84±0,18
Çiçek balı	2,01±0,04	-----	-----	9,24±0,06	13,53±0,17
p-değeri	0,016	-----	-----	0,323	0,162
b					

Kestane balında en bol bulunan makro mineraller potasyum ve kalsiyum olmuştur. Demir iz elementinin kestane balında çiçek balına kıyasla önemli ölçüde yüksek oluşu dikkat çekici bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda kestane balının potasyum, kalsiyum, demir ve mangan elementleri sırasıyla 709-5007 ppm, 43-900 ppm, 0,59-5,22 ppm ve 0,8-19,5 ppm aralığında değişkenlik göstermiştir (Tablo 4.6). Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar neticesinde kestane balının demir elementi düzeyi (6,03 ppm) literatür çalışmalarının üzerinde bulunurken potasyum elementi miktarının (753 ppm) literatürde bildirilen düzeylerin altında kaldığı tespit edilmiştir.

Potasyumun nicel olarak ballarda en bol bulunan ve değişken mineral olduğu çeşitli araştırmalarla ortaya konmuştur (Downey vd., 2005; Golob vd., 2005). Literatürdeki çalışmalar balların potasyum ve kalsiyum konsantrasyonlarının diğer minerallere göre baskın olduğunu göstermektedir (Tablo 4.6). Kestane balının mineral madde kompozisyonu açısından diğer ballarla kıyaslandığı çalışmalarda ise potasyum, kalsiyum ve mangan konsantrasyonlarının diğer ballardan daha yüksek düzeyde bulunduğu tespit edilmiştir (Kolaylı vd., 2008; Küçük vd., 2007). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar da bu durumu destekler niteliktedir. Bu nedenle, yüksek mangan,

demir, kalsiyum ve potasyum seviyelerinin, karakterizasyon için kestane balları ve kestane ürünlerinin bir belirteci olabileceği düşünölmektedir.



Tablo 4.6 Farklı coğrafi kökene ait kestane ballarının mineral içeriği

Ülke	Mineral İçeriği (ppm)										Kaynak
	K	Ca	Mg	Na	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Cr	
Slovenya	780	43						2,8			(Golob vd., 2005)
Slovenya	1740	65,3						3,65			(Kropf vd., 2010)
İsviçre					0,40	0,67	0,60	6,17	0,04	0,003	(Bogdanov vd., 2004b)
Bulgaristan	1628	66	16	9,55	0,09	0,2	0,59	3,73	<0,01	<0,01	(Atanassova vd., 2012)
Kosova	1099	67,6	20,7	8,7							(Fermo vd., 2013)
Arnavutluk	1395	87,3	116,2	9,0							(Fermo vd., 2013)
Hırvatistan	2824	486,7	59,1	35,8	6,19	0,89	3,57				(Bilandžić vd., 2014)
Polonya	709	55	49,3	7,8	0,6	0,7	1,4	0,8	-----	0,5	(Grembecka ve Szefer, 2013)
İtalya	2243	146,6	40,7	12,3							(Fermo vd., 2013)
İtalya	3100	179	122	84	0,27	3,5	3,97	2,06	0,06	0,01	(Di Bella vd., 2015)
İspanya	2602	158	171	34	2,0	2,0	3,0				(Rodríguez-Flores vd., 2016)
Türkiye	5007	481		28,0	0,43	2,20	3,20	17,2		-----	(Kolaylı vd., 2008)
Türkiye	3818	900		115	0,42	0,68	2,64	9,69		-----	(Küçük vd., 2007)
Türkiye	1613	104			0,39		1,93	5,93			(Kaygusuz vd., 2016)
Türkiye					0,38	1,48	5,22	19,5	0,09	0,32	(Demir Kanbur vd., 2021)
Türkiye	2776	179	79,3	324	0,64	11,64	4,63	11,16	3,88		(Demir Kanbur ve Kolayli, 2023)

4.2 Kestane Propolisi

Propolisin kimyasal bileşimi coğrafi kökeni, bitkisel kökeni ve hasat zamanı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Kekeçoğlu vd., 2021). Arıların propolisi hangi bitkilerden topladığını belirlemek için polen analizi yapılmaktadır. Bu analizler sayesinde propolisin botanik kökeni tespit edilmektedir. Propolisin toplandığı bitki kaynaklarının belirlenmesi, standardizasyon açısından önemli bir rol oynamaktadır (Doğan ve Hayoğlu, 2012). Türk Gıda Kodeksi Arı Ürünleri Tebliği (TGK, 2024)'ne göre propolisin botanik orijinine dair bir nitelik veya limit değer öngörülmemiştir. Ancak literatüre göre botanik kaynağı belirtilen monofloral propolislerde, belirtilen botanik kaynağa ait baskın polen miktarı en az %45 olarak kabul edilmektedir (Barth, 1998; Louveaux vd., 1970). Çalışmamızda kullanılan kestane propolisinin melissapalinolojik analizi sonucunda %70 düzeyinde *Castanea sativa* Miller polenine sahip olduğu bulunmuştur.

Propolisin, Tablo 4.7'de verilen fenolik bileşenlerden en az 5 tanesini içermesi gerektiği ve bu 5 bileşikten her birinin; ham propoliste en az 2000 mg/kg, toz veya konsantre formlarda en az 4000 mg/kg, sıvı formlarda ise en az 500 mg/L olarak bulunması gerektiği bildirilmiştir (TGK, Arı Ürünleri Tebliği, 2024). Regülasyonda bildirilen 16 fenolik bileşikten 8 tanesi çalışmamız kapsamında araştırılmış olup çiçek propolisinde sinnamik asit (3724,16 ppm), kafeik asit (8424,40 ppm) ve trans-ferulik asit (3617,6 ppm); kestane propolisinde ise kafeik asit (12670,87 ppm) ve trans-ferulik asit (5031,13 ppm) fenolikleri regülasyonda belirtilen düzeyde (>2000 ppm) tespit edilmiştir.

Tablo 4.7 Propoliste bulunabilecek fenolik bileşikler (TGK, 2024)

Bileşen
Kumarik asit (o-,m-,p-kumarik asit toplamı)
Pinobanksin
Galangin
Sinamik asit ve 3-4 dimetoksi sinamik asit toplamı*
Krisin*
Pinosebrin
Kafeik asit*
Kafeik asit fenil ester*
Kamferol
Ferulik asit (izo- ve trans-ferulik asit toplamı) *
Kuersetin*
Naringenin*
Rutin
Apigenin*
Protokateşik asit
Artepillin C

*Çalışma kapsamında örneklerde araştırılan fenolik bileşikler

4.2.1 Fenolik Madde Kompozisyonu

Kestane propolisinin %20'lik etanolik ekstraktında yapılan fenolik madde kompozisyonu analizlerinde Tablo 4.8'deki sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kestane propolisinde fenolik asitlerden kafeik asit, 2-5 dihidroksi benzoik asit, ve ellajik asit; flavonoidlerden ise mirisetin, naringenin, kuersetin luteolin apigenin ve CAPE çiçek propolisinden önemli ($p<0,05$) düzeyde yüksek bulunmuştur. Çiçek propolisinde ise sinamik asit, tannik asit ve trans ferulik asit fenolik asitleri ile kateşin, krisin ve triasetin flavonoidleri kestane propolisinden önemli ($p<0,05$) düzeyde yüksek çıkmıştır. Örneklerin gallik asit ve rutin trihidrat düzeyleri arasında önemli ($p>0,05$) bir farklılık bulunamamıştır.

Tablo 4.8 Kestane ve çiçek propolisi fenolik madde kompozisyonu (ppm) (a; fenolik asitler ve b; flavonoidler)

	Sinnamik asit	Gallik asit	Tannik asit	Kafeik asit	2-5 dihidroksi benzoik asit	Trans Ferulik asit	Ellajik asit			
Çiçek propolisi	3724,16±4,64	2,69±0,26	32,10±1,26	8424,40±8,85	1,67±0,25	3617,36±3,36	568,96±1,52			
Kestane propolisi	1018,00±4,40	4,14±0,68	1735,20±6,24	12670,87±9,62	0,78±0,04	5031,13±4,56	933,56±2,23			
p-değeri	0,001	0,279	0,002	0,001	0,029	0,002	0,004			
a										
	Mirisetin	Kateşin	Naringenin	Rutin trihidrat	Kuersetin	Luteolin	Krisin	Apigenin	CAPE	Triasetin
Çiçek propolisi	1,02±0,02	7878,87±3,32	92,20±0,54	109,52±0,72	496,87±2,21	38,61±0,20	25,08±0,11	22,02±1,60	389,90±2,05	1,90±0,23
Kestane propolisi	1,67±0,03	6125,82±3,36	128,07±0,85	116,79±0,96	706,81±2,36	82,70±1,35	14,91±0,25	46,16±0,56	400,45±0,80	0,62±0,05
p-değeri	0,029	0,001	0,033	0,084	0,007	0,019	0,016	0,015	0,048	0,025
b										

Kestane propolisinde tanımlanan başlıca fenolik bileşikler; kafeik asit, kateşin, trans ferulik asit, tannik asit, ellajik asit, kuersetin ve CAPE fenolikleri olmuştur. Propolisteki en önemli farmakolojik olarak aktif bileşenler flavonoidler, fenolikler ve aromatiklerdir. Flavonoidlerin propolisteki biyolojik aktivitenin çoğundan sorumlu olduğu düşünülmektedir (Uzel vd., 2005). Propolisin antimikrobiyal özellikleri bir flavonoid olan CAPE fenolik bileşiğine atfedilir (Takaisi-Kikuni ve Schilcher, 1994). Propolis ve balların fenolik madde kompozisyonları karşılaştırıldığında tüm propolis fenolik madde düzeylerinin ballardan üstün olduğu görülmüştür. Kestane balında tespit edilemeyen gallik asit, luteolin, apigenin ve triasetin fenoliklerine kestane propolisinde rastlanmıştır.

Kestane ve polifloral orijinli propolis örneklerinin biyoaktif bileşenlerin incelendiği bir çalışmada kestane propolisinde gallik asit, kateşin, mirisetin, luteolin, krisin ve CAPE fenolikleri sırasıyla 0,42 ppm; 31,33 ppm; 2596,37 ppm; 90,57 ppm; 7214,42 ppm; 3593,27 ppm olarak bulunmuştur (Sönmez, 2023). Aynı botanik kökene sahip örneklerin fenolik bileşenleri arasındaki bu farklılık coğrafi kökenin farklı olmasına yorulmuştur. Kastamonu kestane propolisinde kafeik asit ve apigenin fenolikleri sırasıyla 4420 ppm ve 430 ppm olarak bildirilmiştir (Altuntaş vd., 2023). Aynı coğrafi bölgeye ait örneklerde bu farklılıkların söz konusu olması arıcılık faaliyetlerinin de propolisin kimyasal yapısında değişiklikler meydana getirebileceğini akla getirmektedir. Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar neticesinde kestane propolisinin kafeik asit (12670,87 ppm); gallik asit (4,14 ppm) ve kateşin (6125,82 ppm) fenoliklerinin düzeyi literatür çalışmalarının üzerinde bulunurken; mirisetin (1,67 ppm); luteolin (82,70 ppm); krisin (14,91 ppm); CAPE (400 ppm) ve apigenin (46,16 ppm) fenolik maddelerinin literatürde bildirilen sonuçların altında kaldığı tespit edilmiştir.

4.3 Kestane Arı Poleni

Türk Gıda Kodeksi Arı Ürünleri Tebliği'ne (TGK, 2024) göre polene herhangi bir madde ilavesi yapılmamış olmalı ve etiketinde botanik kaynağı belirtilen monofloral polenlerde belirtilen botanik kaynağa ait polen miktarı en az %45 olmak zorundadır. TGK Arı Ürünleri Tebliği'ne göre arı poleninde bulunması gereken ürün özellikleri ve

elde edilen sonuçlar Tablo 4.9’da verilmiştir. Her iki polen türünün de fizikokimyasal özelliklerinin TGK Arı Ürünleri Tebliği (Tebliğ No:2024/6)’nde bildirilen kriterlere uygun olduğu görülmüştür. Örneklerin rutubet, protein, kül, glukoz+fruktoz ve toplam yağ düzeyleri arasında istatistiksel olarak ($p>0,05$) fark bulunamamıştır.

Tablo 4.9 Arı poleni ürün özellikleri

	TGK limit değerler	Kestane arı poleni	Çiçek arı poleni	<i>p</i> -değeri
Rutubet (% en fazla)	22	20,25±0,45	19,85±0,50	0,537
Protein (% kuru maddede)	15-30	19,19±0,88	18,02±0,64	0,411
Kül (% kuru maddede en fazla)	3,5	2,57±0,13	2,68±0,17	0,553
Glukoz+Fruktoz (% kuru maddede en fazla)	45	35,25±0,56	38,56±0,78	0,107
Toplam yağ (% kuru maddede en az)	2,6	8,86±0,24	6,06±0,15	0,054

4.3.1 Fenolik Madde Kompozisyonu

Kestane poleni çiçek polenine karşı fenolik madde kompozisyonu açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 4.10). Yapılan analiz sonucunda kestane poleninde fenolik asitlerden sinamik asit ve tannik asit; flavonoidlerden ise kateşin, naringenin, rutin trihidrat ve CAPE çiçek poleninden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek çıkmıştır. Çiçek poleninde ise kafeik asit, 2-5 dihidroksi benzoik asit, trans ferulik asit ve elajik asit fenolik asitleri ile mirisetin, kuersetin, luteolin ve apigenin flavonoidleri kestane poleninden anlamlı ($p<0,05$) düzeyde yüksek çıkmış olup gallik asit ve triasetin fenolikleri kestane poleninde tespit edilememiştir. Örneklerin krisin düzeyleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir farklılık bulunamamıştır.

Tablo 4.10 Kestane ve çiçek arı poleni fenolik madde kompozisyonu (ppm) (a; fenolik asitler ve b; flavonoidler)

	Sinnamik asit	Gallik asit	Tannik asit	Kafeik asit	2-5 dihidroksi benzoik asit	Trans ferulik asit	Ellajik asit			
Çiçek arı poleni	1,32±0,09	0,08±0,00	9,09±0,50	16,02±0,45	0,01±0,00	1,84±0,03	26,03±0,03			
Kestane arı poleni	3,74±0,04	-----	45,19±0,63	3,37±0,02	0,002±0,00	0,87±0,05	5,06±0,06			
p-değeri	0,011	-----	0,011	0,002	0,000	0,033	0,002			
a										
	Mirisetin	Kateşin	Naringenin	Rutin trihidrat	Kuersetin	Luteolin	Krisin	Apigenin	CAPE	Triasetin
Çiçek arı poleni	9,89±0,25	0,65±0,03	8,28±0,10	9,09±0,10	26,39±1,05	19,25±0,85	2,40±0,01	0,40±0,01	2,78±0,00	0,07±0,00
Kestane arı poleni	1,33±0,03	10,22±0,86	10,13±0,05	61,21±1,06	5,98±0,06	0,78±0,04	2,26±0,03	0,004±0,00	3,37±0,03	-----
p-değeri	0,002	0,001	0,017	0,013	0,020	0,001	0,134	0,001	0,032	-----
b										

Rutin trihidrat kestane arı poleninde en yüksek seviyede tanımlanan flavonoid olmuştur. Bunu takiben tannik asit fenolik asiti de fenolik madde kompozisyonunda ikinci sırayı alarak çiçek arı polenine karşı üstünlük sağlamıştır. Polen ve balların fenolik madde kompozisyonları karşılaştırıldığında tüm arı poleni fenolik madde düzeylerinin ballardan üstün olduğu görülmüştür. Kestane balında tespit edilemeyen gallik asit ve triasetin fenolikleri kestane arı poleninde de bulunamamış olup, luteolin ve apigenin fenolikleri ise kestane arı poleninde tespit edilebilmiştir.

Türkiye'nin iki farklı bölgesinden (Karadeniz ve Marmara) toplanan 16 kestane arı polenin fenolik kompozisyonları incelenmiş ve luteolin, ellajik asit, mirisetin, kafeik asit, krisin ve apigenin değerleri sırasıyla 288-907 ppm, 36 ppm, 81 ppm, 24-43 ppm, 18-37 ppm ve 304-6240 ppm olarak bulunmuştur (Karkar vd., 2021). Kestane polenin fenolik kompozisyonunun incelendiği bir başka çalışmada örneklerde kateşin flavonoidi tespit edilememiş olup gallik asit, kafeik asit ve kuersetin düzeyleri sırasıyla 0,35 ppm, 0,61 ppm ve 169,79 ppm olarak bildirilmiştir (Sönmez vd., 2023). Aynı botanik kökene sahip örneklerin fenolik bileşenleri arasındaki bu farklılıkta etken olabilecek coğrafi köken farklılığının yanı sıra fenolik kompozisyon üzerine arıcılık faaliyetlerinin de etkili olduğudur.

4.3.2 Aminoasit Kompozisyonu

Temin edilen kestane ve çiçek polenlerinin amino asit kompozisyonu Tablo 4.11'de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda yarı esansiyel olan sistein aminoasiti her iki polen örneğinde de tespit edilememiştir. Kestane poleninde Leu, Ala, Arg, Asp, Gln, Glu, İle, Met, Phe, Pro, Ser, Thr, Try ve Val aminoasitleri çiçek poleninden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek tespit edilmiştir. Çiçek poleninde ise esansiyel aminositlerden His ve Lys kestane poleninden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur.

Tablo 4.11 Kestane ve çiçek arı poleninin aminoasit kompozisyonu (ppm)

Aminoasit	Çiçek arı poleni	Kestane arı poleni	p-değeri
Leu*	2172,45±8,60	3106,29±7,90	0,010
Ala	2511,17±9,40	5489,78±10,30	0,001
Arg**	11138,74±7,60	13655,40±7,40	0,002
Asp	12104,38±8,45	16576,84±9,50	0,004
Cys**	-----	-----	-----
Gln	32012,02±10,10	42212,5±9,80	0,001
Glu	8426,43±7,60	11313,92±7,40	0,001
His*	5766,81±4,30	3542,89±3,50	0,001
İle*	4420,07±8,10	5609,8±8,70	0,002
Lys*	43512,42±6,60	36316,42±4,50	0,002
Met*	1980,41±4,60	3002,75±2,40	0,001
Phe*	5059,97±2,55	6794,86±2,10	0,001
Pro**	32254,09±5,60	46182,21±4,90	0,001
Ser	18259,70±1,20	25044,59±2,30	0,001
Thr*	1026,35±0,30	3515,02±1,20	0,001
Tyr**	2882,11±0,80	4123,56±1,15	0,001
Val*	6414,99±1,60	8932,29±2,10	0,001

*Esansiyel aminoasitler

**Yarı-esansiyel aminoasitler

Kestane arı poleninde en bol bulunan aminoasitler prolin, glisin, lizin ve serin olmuştur. Polenlerin aminoasit profilleri incelendiğinde araştırılan tüm aminoasitlerin ortak olduğu görülmüştür. Bu durumun, polenlerin aynı coğrafyadan elde edilmesi ve aminoasit kaynaklarının çoğunlukla arılardan sağlanması sonucu ortaya çıktığı düşünülmüştür.

Polen ve balların aminoasit kompozisyonları karşılaştırıldığında tüm arı poleni aminoasit düzeylerinin ballardan üstün olduğu görülmüştür. Kestane balında tespit

edilemeyen arginin, histidin ve metiyonin aminoasitleri ile çiçek balında tespit edilemeyen arginin ve glisin aminoasitleri aynı türlerin arı poleninde yüksek düzeyde bulunmuştur. Kestane ve çiçek balında tespit edilemeyen sistein aminoasiti ise kestane ve çiçek arı polenlerinde de bulunamamıştır. Prolin düzeyleri karşılaştırıldığında ise çiçek arı ekmeğinin çiçek poleninden; kestane poleninin ise kestane arı ekmeğinden üstün olduğu söylenebilmektedir.

4.3.3 Mineral Madde Kompozisyonu

Arı poleni, besinsel ve biyoaktif özellikleri botanik kökenine göre değişen iyi dengelenmiş bir gıda ve gıda takviyesidir (Kolaylı vd., 2023). Temin edilen kestane ve çiçek polenlerine ait mineral madde kompozisyonu analizlerinde Tablo 4.12'deki sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kestane poleninde potasyum, magnezyum ve mangan elementleri çiçek poleninden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur. Çiçek poleninde ise kalsiyum ve silisyum mineralleri kestane poleninden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuş olup; örneklerin fosfor, sodyum, demir, çinko ve selenyum düzeyleri arasında anlamlı ($p>0,05$) bir farklılık bulunamamıştır.

Tablo 4.12 Kestane ve çiçek poleninin mineral madde dağılımı (ppm) (a; makro ve b; iz elementler)

	K	P	Ca	Mg	Na
Kestane arı poleni	3132,70±10,40	365,30±1,10	110,30±0,40	504,8±3,00	38,58±0,15
Çiçek arı poleni	1865,30±13,90	366,90±2,30	161,10±1,20	416,20±1,30	35,94±0,10
p-değeri	0,011	0,383	0,005	0,022	0,251
a					
	Fe	Mn	Zn	Se	Si
Kestane poleni	12,00±0,03	17,74±0,02	1,91±0,03	5,04±0,09	44,82±0,13
Çiçek poleni	12,22±0,10	5,02±0,01	2,21±0,02	5,29±0,05	62,10±0,28
p-değeri	0,865	0,001	0,063	0,544	0,005
b					

Kestane arı poleninde en bol bulunan makro mineral maddeler potasyum ve magnezyum olmuştur. Kestane arı poleninde potasyum ve mangan düzeyinin çiçek arı polenine karşı önemli düzeyde yüksek oluşu bu minerallerin yüksek konsantrasyonlarının kestane orijinli arı ürünlerinde belirteç olarak kullanılabilceği görüşünü destekler niteliktedir.

Anadolu topraklarından temin edilen 5 monofloral (kestane, ormangülü, karabuğday, sarmaşık ve gül) ve 6 farklı multifloral arı poleni örneklerinin bazı besinsel ve biyokimyasal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada kestane polenlerinin mineral madde miktarlarının K>Ca>Mg şeklinde olduğu bildirilmiştir (Kolaylı vd., 2023). Tüm polenler arasında en yüksek Mn seviyesi kestane poleninde görülmüştür (ort. 112,67 ppm). Arı polenindeki mineral içeriğinin toprak tipinden ziyade bitki tipine bağlı olarak değiştiği bildirilmektedir (Taha, 2015).

4.4 Kestane Arı Ekmeği

Türk Gıda Kodeksi Arı Ürünleri Tebliği'ne (TGK, 2024) göre arı ekmeğine herhangi bir madde ilavesi yapılmamış olmalıdır. Etiketinde botanik kaynağı belirtilen monofloral polenlerde belirtilen botanik kaynağa ait polen miktarı en az %45 olmak zorundadır. Arı ekmeği için herhangi bir botanik orijin tanımlaması talep edilmemektedir. Çalışmamızda kullanılan kestane arı ekmeğinin melissapalinolojik analiz sonucunda %85 düzeyinde *Castanea sativa* Miller polenine sahip olduğu bulunmuştur. TGK Arı Ürünleri Tebliğine göre arı ekmeğinde bulunması gereken ürün özellikleri ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.13'de verilmiştir. Her iki arı ekmeği türünün de fizikokimyasal özelliklerinin TGK Arı Ürünleri Tebliği (Tebliğ No:2024/6)'nde bildirilen kriterlere uygun olduğu görülmüştür. Örneklerin rutubet, protein, kül, glukoz+fruktoz ve toplam yağ miktarları arasında istatistiksel olarak ($p>0,05$) fark bulunamamıştır.

Tablo 4.13 Arı Ekmeği Ürün Özellikleri

	TGK limit değerler	Kestane arı ekmeği	Çiçek arı ekmeği	<i>p</i> -değeri
Rutubet (% ,en fazla)	14	13,01±0,85	11,16±0,77	0,274
Protein (% , kuru maddede)	15-30	21,98±0,69	17,58±0,08	0,099
Kül (% , kuru maddede en fazla)	3,5	2,51±0,05	3,01±0,03	0,063
Glukoz+Fruktoz (% , kuru maddede en fazla)	40	30,25±1,05	35,80±0,95	0,119
Toplam yağ (% , kuru maddede en az)	2,6	8,81±1,15	7,36±1,05	0,427

4.4.1 Fenolik Madde Kompozisyonu

Kestane arı ekmeği çiçek polenine karşın fenolik madde kompozisyonu açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 4.14). Yapılan analiz sonucunda kestane arı ekmeğinde fenolik asitlerden sinamik asit ve elajik asit; flavonoidlerden ise kateşin, mirisetin, naringenin ve kuersetin çiçek arı ekmeğinden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek çıkmış; gallik asit ve triasetin fenolikleri çiçek arı ekmeğinde tespit edilememiştir. Çiçek arı ekmeğinde ise kafeik asit, krisin ve CAPE flavonoidleri kestane poleninden anlamlı ($p<0,05$) düzeyde yüksek çıkmış olup luteolin ve apigenin flavonoidleri kestane arı ekmeğinde tespit edilememiştir. Örneklerin tannik asit, 2-5 dihidroksi benzoik asit, trans ferulik asit ve rutin hidrat düzeyleri arasında anlamlı ($p>0,05$) bir farklılık bulunamamıştır.

Tablo 4.14 Kestane ve çiçek arı ekmeğinin fenolik madde kompozisyonları (ppm)
(a:Fenolik asitler; b:flavanoidler)

	Sinnamik asit	Gallik asit	Tannik asit	Kafeik asit	2-5 dihidroksi benzoik asit	Trans ferulik asit	Ellajik asit
Çiçek arı ekmeği	0,86±0,03	-----	2,79±0,03	7,75±0,10	0,08±0,00	1,66±0,01	33,02±0,90
Kestane arı ekmeği	3,58±0,32	0,12±0,01	2,46±0,07	3,72±0,06	0,02±0,01	1,95±0,05	41,76±0,60
p-değeri	0,001	-----	0,130	0,001	0,110	0,110	0,002

a

	Mirisetin	Kateşin	Naringenin	Rutin trihidrat	Kuersetin	Luteolin	Krisin	Apigenin	CAPE	Triasetin
Çiçek arı ekmeği	4,92±0,85	0,19±0,02	1,34±0,01	6,12±0,52	22,60±0,65	11,08±0,40	1,90±0,04	0,34±0,01	1,35±0,02	-----
Kestane arı ekmeği	11,57±0,03	3,46±0,05	6,25±0,80	6,10±0,08	38,21±0,78	-----	0,15±0,00	-----	0,27±0,00	0,09±0,00
p-değeri	0,001	0,001	0,00	0,840	0,001	-----	0,004	-----	0,009	-----

b

Ellajik asit kestane arı ekmeğinde en yüksek seviyede tanımlanan fenolik asit olmuştur. Bunu takiben kuersetin flavonoidi de fenolik madde kompozisyonunda ikinci sırayı alarak çiçek arı ekmeğine karşı üstünlük sağlamıştır. Kestane arı ekmeği; kestane arı poleni (1,33 ppm) ve kestane propolisi (1,67 ppm) ile karşılaştırıldığında en yüksek mirisetin (11,67 ppm) flavonoidi seviyesine sahiptir. Diğer iki örnekte bulunan luteolin flavonoidine ise kestane arı ekmeğinde rastlanamamıştır.

Kestane arı ekmeği fenolik kompozisyonunun incelendiği bir çalışmada örneklerde kateşin flavonoidi tespit edilememiş olup gallik asit, kafeik asit ve kuersetin düzeyleri sırasıyla 0,18 ppm; 6,43 ppm; 64,59 ppm olarak bildirilmiştir (Sönmez vd., 2023). Sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur.

4.4.2 Aminoasit Kompozisyonu

Temin edilen kestane ve çiçek arı ekmeğinin aminoasit kompozisyonu Tablo 4.15’de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda yarı esansiyel olan sistein aminoasiti her iki arı ekmeği örneğinde de tespit edilememiştir. Kestane arı ekmeğinde Ala, Arg, Gln, Glu, İle, Lys, Thr, Try ve Val aminoasitleri çiçek arı ekmeğinden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek tespit edilmiştir. Çiçek arı ekmeğinde ise His, Met, Pro ve Ser aminoasitleri kestane arı ekmeğinden poleninden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek tespit edilmiştir. Örneklerin Leu, Asp ve Phe düzeylerinde anlamlı bir fark ($p>0,05$) bulunamamıştır.

Tablo 4.15 Kestane ve çiçek arı ekmeğinin amino asit kompozisyonu (ppm)

Amino asit	Çiçek arı ekmeği	Kestane arı ekmeği	p-değeri
Leu*	1477,84±1,10	1418,88±10,95	0,117
Ala	2652,36±2,00	4110,41±5,20	0,002
Arg**	6458,50±3,50	11315,25±4,10	0,001
Asp	13858,39±12,90	13632,52±2,75	0,767
Cys**	-----	-----	-----
Gln	34064,78±18,30	35578,26±5,10	0,002
Glu	7429,85±4,40	9438,77±5,10	0,002
His*	3471,70±12,20	2362,13±10,95	0,006
İle*	3077,85±2,95	3313,76±6,60	0,018
Lys*	25221,70±10,50	35760,63±9,90	0,001
Met*	1842,96±5,60	1646,84±2,20	0,007
Phe*	4503,87±9,50	4463,83±10,10	0,154
Pro**	48713,77±10,80	27576,27±8,70	0,011
Ser	19331,05±7,30	18516,84±16,80	0,013
Thr*	1593,52±0,80	1977,22±1,50	0,020
Tyr**	2248,04±1,20	2398,96±0,90	0,004
Val*	5090,51±4,90	5436,88±4,50	0,006

*Esansiyel aminoasitler

**Yarı-esansiyel aminoasitler

Arı ekmeğinin genel profilleri incelendiğinde tüm aminoasitlerin ortak olduğu ve çiçek arı ekmeğinin toplam aminoasit kompozisyonunun kestane arı ekmeği aminoasit kompozisyonundan fazla olduğu görülmüştür. Kestane arı ekmeğinde en bol bulunan aminoasitler lisin, glisin, prolin ve serin olmuştur. Alanin, arginin, glisin, glutamik asit ve lisin aminoasit düzeylerinin kestane arı ekmeğinde, çiçek arı ekmeğinden üstün olduğu gözlenmiştir. Polen ve arı ekmeğinin prolin düzeyleri karşılaştırıldığında çiçek arı ekmeğinin çiçek poleninden; kestane poleninin ise kestane arı ekmeğinden üstün olduğu söylenebilmektedir.

4.4.3 Mineral Madde Kompozisyonu

Temin edilen kestane ve çiçek arı ekmeğine ait mineral madde kompozisyonu analizlerinde Tablo 4.16'daki sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kestane arı ekmeğinde potasyum, silisyum, demir ve mangan elementleri çiçek arı ekmeğinden anlamlı düzeyde ($p < 0,05$) yüksek bulunmuştur. Çiçek arı ekmeğinde ise fosfor, kalsiyum, magnezyum, sodyum ve çinko mineralleri kestane arı ekmeğinden anlamlı düzeyde ($p < 0,05$) yüksek bulunmuş olup; örneklerin selenyum düzeyleri arasında anlamlı ($p > 0,05$) bir farklılık bulunamamıştır.

Tablo 4.16 Kestane ve çiçek arı ekmeği mineral madde kompozisyonu (ppm) (a; makro ve b; iz elementler)

	K	P	Ca	Mg	Na
Çiçek arı ekmeği	2603,70±13,20	3376,70±7,10	1151,50±5,00	429,70±2,70	60,45±0,45
Kestane arı ekmeği	2847,00±6,70	2552,10±2,40	1018,10±3,50	370,50±2,80	45,30±0,31
p-değeri	0,018	0,001	0,020	0,001	0,002
a					
	Si	Fe	Mn	Zn	Se
Çiçek arı ekmeği	185,57±0,61	83,61±0,32	20,40±0,80	29,16±0,04	4,36±0,01
Kestane arı ekmeği	193,89±1,25	102,18±0,17	62,60±0,03	25,80±0,08	4,39±0,01
p-değeri	0,040	0,002	0,002	0,020	0,300
b					

Kestane arı ekmeğinde en bol bulunan makro mineral maddeler potasyum ve fosfor olmuştur. Kestane arı ekmeğinde de kestane bal ve poleninde olduğu gibi yüksek potasyum ve mangan düzeyinin çiçek orijinli arı ürünlerine karşı önemli düzeyde yüksek oluşu bu minerallerin yüksek konsantrasyonlarının kestane orijinli arı ürünlerinde belirteç olarak kullanılabilmesi görüşünü doğrulamaktadır.

4.5 Kestane Arı Sütü

4.5.1 Temel Bileşen İçerikleri

Türk Gıda Kodeksi Arı Ürünleri Tebliği'ne (TGK, 2024) göre arı sütüne herhangi bir madde ilavesi yapılmamış olmalıdır. Tebliğe göre arı sütü doğal formunda veya toz formda da bulunabilir. Bu çalışmada kullanılan arı sütleri doğal formunda olduğundan özellikler ve limit değerler buna göre alınmıştır. TGK Arı Ürünleri Tebliği (Tebliğ No: 2024/6)'ne göre arı sütünde bulunması gereken özellikler ve limit değerler Tablo 4.17'de verilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar bu değerlere göre karşılaştırılmıştır. Her iki arı sütünün fiziksel özelliklerinin de standartlara uygun olduğu bulunmuştur. Kestane arı sütünün protein miktarı çiçek arı sütünden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur. Örneklerin rutubet, 10-HDA, fruktoz, glukoz, pH ve toplam asitlik düzeyleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir farklılık bulunamamıştır. Çiçek arı sütünün sakkaroz ve maltoz düzeyleri ise kestane arı sütünden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur.

Tablo 4.17 Arı sütü ürün özellikleri

	TGK limit değerler	Kestane arı sütü	Çiçek arı sütü	<i>p</i> -değeri
Rutubet (%m/m)	53-70	64±1,18	66±2,20	0,339
10-hidroksi- δ -dekenoik asit (10-HDA) (%m/m, en az)	1,40	2,40±0,30	2,25±0,35	0,705
Protein (%m/m)	11-18	15,20±0,10	13,12±0,22	0,031
Fruktoz (%m/m)	2-9	5,80±0,61	6,80±0,86	0,349
Glukoz (%m/m)	2-9	5,50±1,00	7,04±1,24	0,291
Sakkaroz (%m/m en fazla)	3	0,01±0,00	0,43±0,05	0,001
Maltoz (%m/m en fazla)	1,5	0,06±0,01	0,20±0,00	0,045
pH	3,40-4,50	3,90±0,10	4,35±0,20	0,139
Toplam asitlik ((1 M NaOH) mL/ 100 g)	30-53	33,30±1,10	32,50±2,10	0,600

Arı sütü su, şekerler, lipitler ve proteinlerin yanı sıra yüksek miktarda amino asitten oluşur (Lercker vd., 1981). Su, içeriğinin yaklaşık %66'sını oluşturan arı sütünün en büyük bileşenidir (Alreshoodi ve Sultanbawa, 2015). Karbonhidratlar arı sütünün kuru maddesinin üçte birini oluşturur ve ana bileşenleri monosakkaritler, fruktoz, glikoz ve

sakkarozdur. Arı sütü bileşiminde şekerler çoğunlukla fruktoz ve glukozdan oluşur ve kimyasal bileşimleri balinkine benzerdir ve genel olarak, toplam fruktoz ve glukoz içeriği, arı sütünde bulunan toplam şekerlerin %90'ını oluşturur (Alvarez-Suarez, 2017). Sakkaroz içeriği bir örnekten diğerine önemli ölçüde değişmektedir. Çok daha düşük miktarlarda görülen diğer şekerler maltoz, trehaloz, melibioz, riboz ve erlozdur (Lercker vd., 1992). Lercker vd. (1986) yaptıkları bir çalışmada arı sütünün HPLC analizine göre, fruktoz ve glukoz içeriğini sırasıyla %4,06-6,40 ve %5,07-8,20 arasında, sakkaroz içeriğini ise nispeten yüksek (%0,8-3,6) bulmuşlardır. Çalışmada kullanılan her iki arı sütü grubuna ait şeker türlerinin TGK Arı Ürünleri Tebliği (Tebliğ No: 2024/6)'ne göre limit değerlerine uygun olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre arı sütündeki ana şeker bileşikleri glukoz ve fruktoz olup sakkaroz ve maltozun konsantrasyonları daha düşük bulunmuştur. Kestane arı sütünde şekerler arasında fruktoz düzeyi yüksek bulunurken çiçek arı sütünde glukoz en yüksek seviyeye sahip bulunmuştur. Bu çalışmayla uyumlu olarak diğer araştırmalarda da glukoz ve fruktozun arı sütündeki ana şekerler olduğu, sakkaroz ve maltozun ise daha az miktarlarda bulunduğu bildirilmiştir (Daniele ve Casabianca, 2012; Kolaylı vd., 2016; Popescu, 2009; Sesta, 2006).

10-hidroksi-2-dekenoik asit (10-HDA) arı sütünde bulunan başlıca yağ asidi olarak kabul edilir (Zhou vd., 2007). Arı ürünleri arasında sadece arı sütünde bulunduğundan bu asit arı sütünü diğer arı ürünlerinden ayırt etmek için kullanılabilir (Alreshoodi ve Sultanbawa, 2015). Avustralya, Japonya, Kore ve Tayland gibi bazı ülkeler arı sütünün gerçekliğini belirlemek için bir belirteç olarak 10-HDA varlığını kullanmaktadır (Bloodworth vd., 1995). Uluslararası pazarda, 10-HDA'nın varlığı arı sütü ürünlerinin değerini arttırmaktadır. Bu asit, arı sütünün eterde çözünen fraksiyonuna aittir ve arı sütündeki miktarı, arı sütünün kalitesine ve arı türüne göre farklılık göstermektedir (Esrighi, 2005). Arı sütünün yaklaşık %1,5-2,0'sini 10-HDA oluşturmaktadır. Arı sütü yağ asidinin yapısı kimyasal olarak doğadaki diğer yağ asitlerinden farklıdır. Diğer asitler 14-20 karbon atomundan oluşurken, arı sütünün yağ asitleri 8-10 karbon atomundan oluşan daha kısa zincire sahiptir. 10-HDA'nın keşfinden bu yana, potansiyel tıbbi uygulamaları hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Çeşitli kanser hücreleri üzerinde güçlü inhibisyon etkileri olduğu gösterilmiştir (Wang ve Kandeler, 1994). Antitümöral ve bazı bakteri ve mantarlara karşı antibakteriyel

aktiviteleri gözlemlenmiştir (Alreshoodi ve Sultanbawa, 2015; Melliou ve Chinou, 2005; Yousefi vd., 2012). Kolaylı vd. (2016), tarafından Anadolu arı sütü örneklerinin çeşitli kimyasal ve antioksidan özellikleri araştırılmıştır. 18 örnekten nem, pH, toplam protein, 10-HDA ve şekerler analiz edilmiştir. Arı sütünde bulunan bir yağ asidi olan 10-HDA; HPLC kullanılarak ölçülmüş, 10-HDA düzeyleri %1,0 ile %3,9 arasında değişen ve ortalama değer %2,7 olarak bulunmuştur. Wytrychowski vd. (2013), tarafından yürütülen bir çalışmada 500 tane Fransız arı sütünün fizikokimyasal karakterizasyonunun araştırıldığı bir çalışmada örneklerin 10-HDA içeriği %1,4 ile %3,7 arasında değişen ortalama %2,3 olarak bulunmuştur.

Proteinlerin arı sütü kuru ağırlığının %50'sinden fazlasını oluşturduğu bildirilmiştir (Alvarez-Suarez, 2017; Nozaki vd., 2012). Farklı ülkelerden elde edilen arı sütlerinin protein içeriklerinin %10,20 ile %19,60 arasında değiştiği bulunmuştur (El-Guendouz vd., 2020). Arı sütünün bazı kimyasal parametrelerin araştırıldığı bir çalışmada ortalama kuru madde, kül, protein ve 10-HDA değerleri sırasıyla %34,16; %1,43; %14,23 ve %1,87 olarak bulunmuştur (Okuyan, 2020). Fransız arı sütlerinde sırasıyla minimum ve maksimum protein içeriği %11,4-16,9 olup, ortalama protein içeriği %13,9 bulunmuştur (Wytrychowski vd., 2013). Yavuz ve Gürel (2017), 13 farklı arı sütü ile yaptıkları çalışmada rutubet, pH ve toplam asitlik düzeylerini sırasıyla 63,10-73,55; 3,70-4,02; 27,94-43,81 bulmuşlardır. Sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarla uyumlu bulunmuştur (Özkök vd., 2023).

4.5.2 Fenolik Madde Kompozisyonu

Temin edilen arı sütünün fenolik madde kompozisyonu Tablo 4.18'de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kestane arı sütünde fenolik asitlerden kafeik asit ve ellajik asit; flavonoidlerden ise kuersetin ve krisin çiçek arı sütünden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek çıkmış; mirisetin ve triasetin çiçek arı sütünde tespit edilememiştir. Çiçek arı sütünde ise rutin trihidrat kestane arı sütünden anlamlı ($p<0,05$) düzeyde yüksek çıkmış olup trans ferulik asit ve naringenin kestane arı sütünde tespit edilememiştir. Örneklerin sinnamik asit, 2-5 dihidroksi benzoik asit, kateşin ve CAPE düzeyleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir farklılık bulunamamıştır.

Gallik asit, tannik asit, luteolin ve apigenin fenolikleri her iki arı sütü örneğinde de tespit edilememiştir.

Arı sütünde, flavonoidler ve sinnamik asit türevleri de dahil olmak üzere birçok polifenolik bileşik bulunur ve bunların konsantrasyonu arılar tarafından kullanılan bitki türleri, bitkinin sağlığı, mevsim ve çevresel faktörler gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Ramadan ve Al-Ghamdi, 2012). Arı sütünde bulunan başlıca flavonoidler arasında flavonoller, flavanonlar ve flavonlar bulunur. Bu çalışmada kuersetin, ellajik asit ve sinnamik asitin arı sütünde en bol bulunan fenolik bileşikler olduğu görülmüştür. Diğer arı ürünleri ile karşılaştırıldığında; en yüksek ellajik asit, mirisetin, 2-5 dihidroksibenzoik asit, krisin, kuersetin ve triasetin düzeyi arı sütünde gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra diğer arı ürünlerinde bulunan tannik asite arı sütünde rastlanmamıştır.

Tablo 4.18 Arı sütü fenolik madde madde kompozisyonu (ppm) (a: Fenolik asitler; b: flavanoidler)

	Sinnamik asit	Gallik asit	Tannik asit	Kafeik asit	2-5 dihidroksi benzoik asit	Trans ferulik asit	Ellajik asit
Çiçek arı sütü	5,570±0,20	-----	-----	0,196±0,02	0,011±0,01	0,473±0,01	0,178±0,00
Kestane arı sütü	4,007±0,30	-----	-----	5,264±0,01	0,048±0,01	-----	2,007±0,02
p-değeri	0,121	-----	-----	0,000	0,168	-----	0,000

a

	Mirisetin	Kateşin	Naringenin	Rutin trihidrat	Kuersetin	Luteolin	Krisin	Apigenin	CAPE	Triasetin
Çiçek arı sütü	-----	0,066±0,01	0,009±0,00	0,292±0,00	0,341±0,02	-----	0,017±0,00	-----	0,069±0,00	-----
Kestane arı sütü	0,200±0,01	0,095±0,01	-----	0,067±0,01	2,428±0,04	-----	1,292±0,03	-----	0,051±0,01	0,168 ±0,01
p-değeri	-----	0,211	-----	0,000	0,000	-----	0,000	-----	0,323	-----

b

4.5.3 Aminoasit Kompozisyonu

Temin edilen kestane ve çiçek arı sütünün aminoasit kompozisyonu Tablo 4.19’da verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda her iki tür arı sütünde de yarı esansiyel aminoasitlerden sisteine rastlanamamıştır. Kestane arı sütünde, Arg, Asp, Gln, Glu, His, Lys, Met, Phe, Pro, Ser, Thr, Tyr ve Val aminoasitleri çiçek arı sütünden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek tespit edilmiştir. Çiçek arı sütünde ise Leu, Ala ve İle aminoasitleri kestane arı sütünden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur.

Arı sütü, 8 esansiyel aminoasit olmak üzere en az 16 aminoasit içeren zengin bir aminoasit kaynağına sahiptir. Prolin, lisin, aspartik asit, glutamik asit, fenilalanin ve glisin en bol bulunan aminoasitler olarak bildirilmiştir (Ramadan ve Al-Ghamdi, 2012). Arı sütünün amino asit bileşenlerindeki farklılıkların, arı sütü kalitesinin bir gösterge olarak kullanılabileceği belirtilmektedir (Uçar, 2018). Metiyonin ve glisinin depolama sırasında önemli ölçüde ve sürekli olarak azaldığı ve bu aminoasitlerin arı sütü kalitesini belirlemek için bir parametre olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Liming vd., 2009).

Literatürde protein ve peptitlerin antioksidan aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Ramadan ve Al-Ghamdi, 2012). Ala-Leu, Phe-Lys, Phe-Arg, Ile-Arg, Lys-Phe, Lys-Leu, Lys-Tyr, Arg-Tyr, Tyr-Asp, Tyr-Tyr, Leu-Asp-Arg ve Lys-Asn-Tyr-Pro gibi arı sütünden izole edilen peptitlerin güçlü antioksidatif ve antiradikal etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Guo vd., 2009; Shahidi ve Zhong, 2011).

Tablo 4.19 Arı sütü aminoasit kompozisyonu (ppm)

Amino asit	Çiçek arı sütü	Kestane arı sütü	<i>p</i> -değeri
Leu*	3877,68±3,35	1921,75±2,20	0,002
Ala	1013,22±1,46	600,49±2,10	0,002
Arg**	838,95±2,25	8212,06±4,60	0,00
Asp	931,83±1,30	29409,04±8,80	0,00
Cys**	-----	-----	-----

Tablo 4.19'un devamı

Amino asit	Çiçek arı sütü	Kestane arı sütü	<i>p</i> -değeri
Gln	355,38±1,45	25653,12±6,40	0,000
Glu	1571,50±2,58	9638,70±3,90	0,001
His*	161,37±0,75	1861,18±1,90	0,000
İle*	3837,80±8,60	3354,64±1,60	0,002
Lys*	5183,46±5,15	35009,77±10,70	0,000
Met*	964,64±1,16	1232,68±2,70	0,006
Phe*	2723,98±2,27	4732,47±4,55	0,001
Pro**	3671,50±2,56	10675,35±6,60	0,001
Ser	231,20±1,08	23786,24±8,75	0,000
Thr*	546,28±0,86	2618,12±0,90	0,000
Tyr**	3626,34±4,94	3824,01±3,75	0,012
Val*	2543,09±3,59	6108,54±4,45	0,001

4.5.4 Mineral Madde Kompozisyonu

Kestane lokasyonundan temin edilen arı sütünde ve multifloral lokasyondan elde edilen arı sütünde tespit edilen mineral madde kompozisyonu Tablo 4.20'de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kestane arı sütünde Mn elementi çiçek arı sütünden anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur. Çiçek arı sütünde ise Ca, Mg, Na, Si, Zn ve Se mineralleri kestane arı sütünden istatistiksel olarak anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuş olup; örneklerin K, P ve Fe düzeyleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir farklılık bulunamamıştır.

Tablo 4.20 Arı sütü mineral madde kompozisyonu (ppm) (a; makro ve b; iz elementler)

	K	P	Ca	Mg	Na
Çiçek arı sütü	1638,5±22,25	1575,00±39,75	588,30±7,25	295,75±5,25	108,69±0,56
Kestane arı sütü	1634,00±4,10	1589,60±3,50	220,00±2,15	209,00±2,20	72,08±0,80
p-değeri	0,470	0,150	0,004	0,016	0,014
a					
	Si	Fe	Mn	Zn	Se
Çiçek arı sütü	384,40±8,07	41,80±0,98	1,90±0,06	18,76±0,74	11,32±0,20
Kestane arı sütü	102,46±1,60	38,44±0,90	16,15±0,30	3,90±0,06	1,35±0,01
p-değeri	0,004	0,167	0,000	0,000	0,000
b					

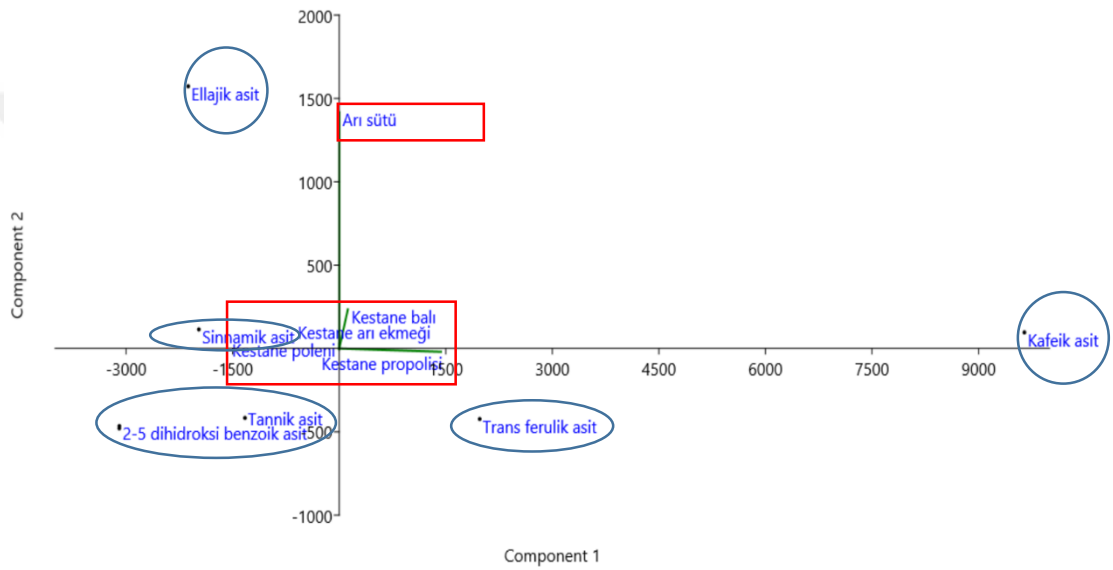
Arı sütünde en bol bulunan mineral maddelerin potasyum, fosfor, kalsiyum ve magnezyum olduğu gözlemlenmiştir. Bunların yanı sıra sahip olduğu mangan seviyesi kestane orijinli arı ürünleri ile benzer düzeydedir. Arı sütü mineral kompozisyonunun belirlendiği bir çalışmada mangan düzeyi 0,95-1,48 ppm olarak bildirilmiştir (Stocker vd., 2005). Bu durum çevre koşullarının arı sütü kompozisyonunu da etkilediğini göstermekte ve kestane arıcılığından elde edilen arı sütü kompozisyonunun farklı bölgeden elde edilen arı sütü kompozisyonundan farklı olabileceğini göstermektedir.

4.6 Kestane Ürün Karşılaştırmaları

4.6.1 Fenolik Asit Kompozisyonu

Kestane orijinli arı ürünleri için, fenolik asit kompozisyonu içeriklerine göre kümelenme eğilimi ve benzerliklerinin ifadesi amacıyla elde edilen sonuçlar, Temel Bileşen Analizi ile yorumlanmış ve ilgili grafik Şekil 4.1'de verilmiştir. Ürünler fenolik asit kompozisyonlarının benzerliği açısından kümelenme eğilimine göre değerlendirildiğinde arı sütü (I. Bölge) bir grupta, kestane balı I. Bölge'de, kestane propolisi IV. Bölge'de yer almıştır. Diğer taraftan kestane balı, poleni, propolisi ve arı ekmeğinin merkeze yakın bir arada kümelendirildiği görülmektedir. Arı sütünün

diğerlerinden farklı konumlandırılmasında gallik, tannik ve ferulik asitlerin bulunmaması etkili olmuştur. Ayrıca arı sütünde en yüksek fenolik asitin ellajik asit olduğu da görülmektedir. İncelenen fenolik asitler içerisinde en yüksek düzeyde tespit edilen kafeik asittir ve kestane propolisinde bulunmaktadır. İkinci sırada ise trans ferulik asit yer almaktadır. Özellikle kestane poleni ve arı ekmeğinin merkezi konumdaki yerleri fenolik asitler açısından daha düşük seviyelere sahip olduklarını göstermektedir.

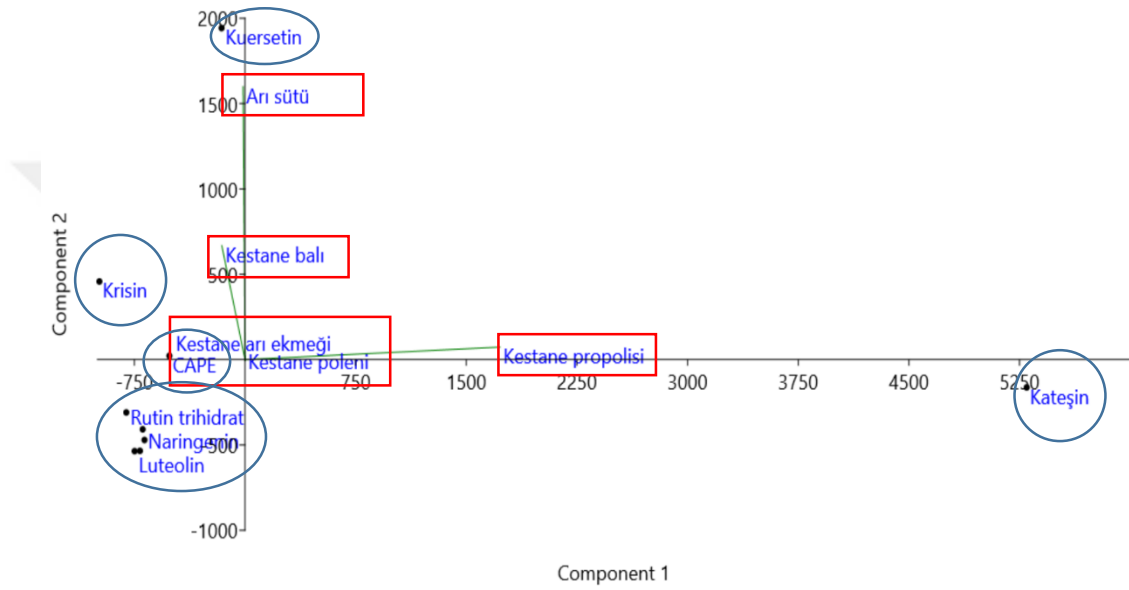


Şekil 4.1 Kestane orijinli arı ürünlerinin fenolik asit kompozisyonuna göre kümelenme eğilimlerini gösteren grafik

4.6.2 Flavonoid Kompozisyonu

Kestane orijinli arı ürünleri için, flavonoid kompozisyonu içeriklerine göre kümelenme eğilimi ve benzerliklerinin ifadesi amacıyla elde edilen sonuçlar, Temel Bileşen Analizi ile yorumlanmış ve ilgili grafik Şekil 4.2’de verilmiştir. Ürünler flavonoid kompozisyonlarının benzerliği açısından kümelenme eğilimine göre değerlendirildiğinde arı sütü (I. Bölge) bir grupta, kestane propolisi I. Bölgede, kestane balı II. Bölge’de yer almıştır. Kestane arı ekmeği ve polenin ise merkeze yakın bir arada kümelenildiği görülmektedir. Arı sütünün diğerlerinden farklı konumlandırılmasında naringenin, apigenin ve luteolin flavonoidlerinin bulunmaması etkili olmuştur. Ayrıca arı sütünde en yüksek flavonoidin kuersetin olduğu da görülmektedir. İncelenen flavonoidler içerisinde en yüksek düzeyde tespit edilen

kateşindir ve kestane propolisinde bulunmaktadır. İncelenen arı ürünleri içerisinde en yüksek flavonoid çeşitliliği ve düzeyine sahip ürün kestane propolisidir. Propolis ile krisinin zıt bölgelerde bulunması propoliste krisin miktarının düşük olduğunu, krisin ile kestane balının aynı bölgede olması ise kestane balındaki en yüksek flavonoidin yine krisin olduğunu göstermektedir. Benzer konumdan yola çıkılarak kestane balında kateşinin en düşük düzeyde olduğu söylenebilir.

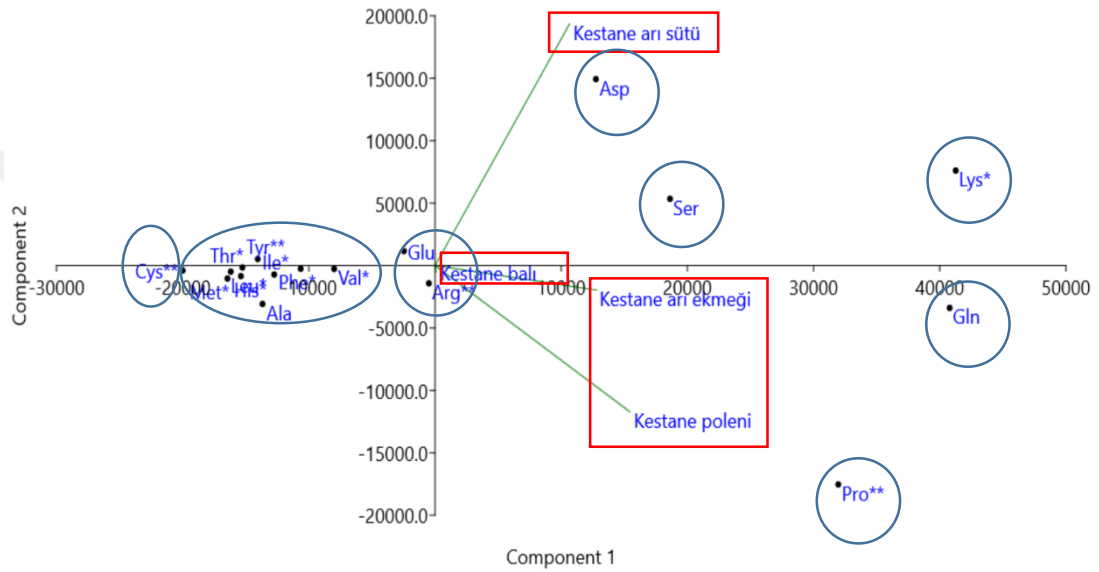


Şekil 4.2 Kestane orijinli arı ürünlerinin flavonoid kompozisyonuna göre kümelenme eğilimlerini gösteren grafik

4.6.3 Aminoasit Kompozisyonu

Kestane orijinli arı ürünleri için, aminoasit kompozisyonu içeriklerine göre kümelenme eğilimi ve benzerliklerinin ifadesi amacıyla elde edilen sonuçlar, Temel Bileşen Analizi ile yorumlanmış ve ilgili grafik Şekil 4.3'de verilmiştir. Ürünler aminoasit kompozisyonlarının benzerliği açısından kümelenme eğilimine göre değerlendirildiğinde arı sütü (I. Bölge) bir grupta, kestane arı ekmeği ve kestane poleni bir grupta (IV. Bölge) değerlendirilirken, kestane balı ayrı bir grupta ve merkeze yakın konumlandırılmıştır. Kestane balının konumu diğer arı ürünleri arasında en düşük aminoasit düzeyine sahip olduğu anlamına gelmektedir. Aynı zamanda Cys, Arg, His ve Met gibi bazı aminoasitleri içermemesi de bu konumlamada etkili olmuştur. Kestane balı ve poleninde Pro, arı ekmeği ve arı sütünde ise Lys amino asitleri en yüksek aminoasitler olarak belirlenmiştir. Lys ve Pro esansiyel aminoasitler olmaları

itibariyle beslenme açısından önemlidirler. Kestane polen ve arı ekmeğinin aynı grupta kümelenmesi içermiş oldukları Gln, Ser, Arg ve Asp aminoasitlerinin kompozisyonda aynı sıralamada yer almasıdır. Thr, Tyr, Ala gibi diğer amino asitler daha düşük düzeyde bulunmaları nedeniyle ayrı bir grup olarak konumlandırılırken, Cys aminoasiti hiçbir arı ürününde tespit edilememesi nedeniyle ayrı bir grup olarak değerlendirilmiştir.

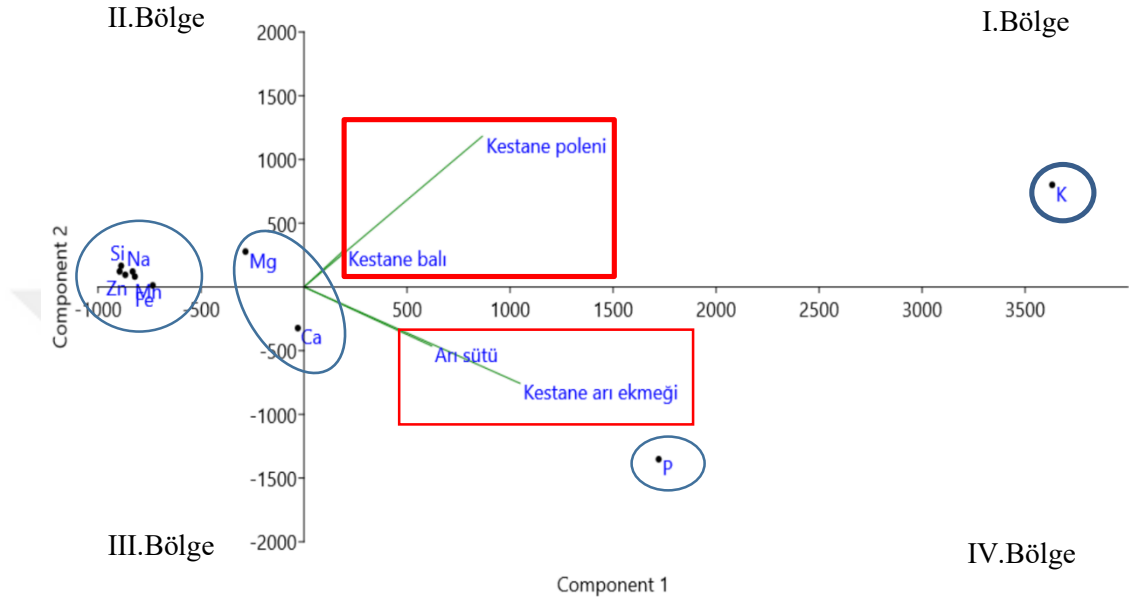


Şekil 4.3 Kestane orijinli arı ürünlerinin aminoasit kompozisyonuna göre kümelenme eğilimlerini gösteren grafik

4.6.4 Mineral Madde Kompozisyonu

Kestane orijinli arı ürünleri için, mineral madde içeriklerine göre kümelenme eğilimi ve benzerliklerinin ifadesi amacıyla elde edilen sonuçlar, Temel Bileşen Analizi ile yorumlanmış ve ilgili grafik Şekil 4.4'de verilmiştir. Ürünler mineral madde kompozisyonlarının benzerliği açısından kümelenme eğilimine göre değerlendirildiğinde kestane balı ve poleni (I. Bölge) bir grupta, arı sütü ve kestane arı ekmeği ise diğer bir grupta (IV. Bölge) değerlendirilmiştir. Mineral madde dağılımı açısından I. Bölge'de bulunan K'un tüm ürünlerde en yüksek düzeyde bulunduğu görülmektedir. Özellikle kestane arı ekmeği ve polenin K açısından en zengin ürünler olduğu da şekilde ifade edilmiştir. P elementi (IV. Bölge) arı sütü ve kestane arı ekmeği için ikinci sıradaki en yüksek mineral maddedir. Genel olarak Ca ve Mg arı ürünlerinde orta düzeyde bulunan mineraller olarak ayrı bir grupta değerlendirilirken,

Si, Na, Mn, Zn, Fe ve Se minör elementler olarak ayrı bir grupta II. Bölge'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Kestane orijinli arı ürünlerinin mineral madde kompozisyonlarına göre kümelenme eğilimlerini gösteren grafik

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezin birincil amacı monofloral sınıfta yer alan ve maddi değeri görece fazla olan kestane orijinli arı ürünlerinin piyasa değeri daha düşük olan multifloral diğer arı ürünleri ile karıştırılarak sebep olunabilecek tağşiş ve taklitlerin engellenmesi olmuştur. Bununla birlikte botanik kökeni Kastamonu olan bu kestane arı ürünlerinin, kendi sınıfında yer alan farklı coğrafi kökenli kestane arı ürünlerine karşı ayırt edici ve üstün özelliklerinin belirlenmesi ise çalışmanın bir diğer amacı olmuştur. Bu amaçla Kastamonu kestane orman bölgesi sınırlarını içine alan İnebolu ilçesinden temin edilen kestane balı, kestane propolisi, kestane arı poleni kestane arı ekmeği ve arı sütü numuneleri temin edilmiştir. Kestane arı ürünlerinin fizikokimyasal, besinsel ve biyoaktif özellikleri; yine Kastamonu ilinden temin edilen karışık çiçek orijinli arı ürünleri ile karşılaştırılarak ortaya konmuştur. Bu kriterler, monofloral kestane arı ürünlerindeki taklit ve tağşişlerin tespitinde rehber niteliği taşır.

Günümüzde, arı ürünlerindeki tağşişin belirlenmesi için tek bir yöntem veya teknik söz konusu değildir. En doğru sonuç, arı ürünlerinin yapısını belirleyen tüm analizlerin gerçekleştirilmesi ve sonuçların o bölgeye özgü doğal arı ürünlerinin özellikleriyle karşılaştırılmasıyla elde edilir. Ticarete sıklıkla karşılaşılan kökenle ilgili sorunlara ışık tutularak, bu sorunların çözümüne yönelik potansiyel yaklaşımlar gösterilmiştir. Ayrıca, arı ürünlerinin coğrafi kökenlerini ve tağşiş tespit yöntemlerini standartlaştırmaya yönelik bir katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Koyu renkli kestane balının diğer ballardan ayırt edilmesinde kullanılabilecek önemli bir parametre renktir. Sahip olduğu koyu renk sebebiyle kestane balı, ölçümlerde daha yüksek a değeri vermektedir. Bu çalışmada kestane balının a^* (kıızılık) ve b^* (sarılık) değerleri çiçek balından önemli ölçüde yüksek ($p<0,05$) bulunmuştur. Örnekler arasında L değeri açısından istatistiksel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir fark bulunamamıştır. Kestane balının nem, pH, elektriksel iletkenlik değerleri ile toplam mineral madde, protein, antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde düzeyleri çiçek balından anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur. Çiçek balının diastaz sayısı kestane balından anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuştur.

Potasyum ve mangan elementleri, kestane arı ürünlerinde çiçek arı ürünlerine kıyasla anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunmuş ve bu minerallerin yüksek konsantrasyonlarının kestane orijinli arı ürünleri için bir biyobelirteç olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Kestane orijinli bal, propolis ve arı ekmeklerinin Fe konsantrasyonları ise karışık çiçek orijinli arı ürünlerine kıyasla anlamlı düzeyde ($p<0,05$) yüksek bulunurken arı polenleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p>0,05$) bir fark bulunamamıştır.

Arı ürünlerinin hiçbirinde sistein aminoasiti tespit edilememiştir. Kestane arı ürünlerinin tümünde en bol bulunan aminoasit prolin olmuştur. Kestane arı polenin aminoasit kompozisyonunun diğer kestane arı ürünlerinden üstün özellikte olduğu gözlemlenmiştir. Kestane balı ise kestane orijinli diğer arı ürünlerine kıyasla en düşük aminoasit düzeyine sahip bulunmuştur.

Fenolik madde kompozisyonları kestane orijinli arı ürünleri arasında farklılıklar göstermiştir. Araştırılan tüm fenolik maddeleri de barındırması sebebiyle genel anlamda fenolik madde kompozisyonunun kestane propolisinde diğer arı ürünlerinden daha üstün olduğu gözlemlenmiştir. Diğer arı ürünleri ile karşılaştırıldığında; en yüksek ellajik asit, mirisetin, 2-5 dihidroksibenzoik asit, krisin, kuersetin ve triasetin düzeyi arı sütünde bulunmuştur. Bunun yanı sıra diğer arı ürünlerinde bulunan tannik asite arı sütünde rastlanmamıştır.

Şu ana kadar yapılan çalışmalarda kestane balının en çok fizikokimyasal özellikleri üzerinde durulmuştur. Kestane orijinli diğer arı ürünlerinin fizikokimyasal ve biyoaktif niteliklerinin araştırıldığı çalışma yok denecek azdır. Ülkemiz için önemli bir üretim potansiyeline sahip bu arı ürünlerinin karakteristik özelliklerinin tanımlanıp sahip olduğu kalite niteliklerinin ortaya çıkarılması ile tüketici yanılığının ve olası tağşişlerin önüne geçilmelidir.

KAYNAKLAR

- Adaškevičiūtė, V., Kaškonienė, V., Kaškonas, P., Barčauskaitė, K., & Maruška, A. (2019). Comparison of Physicochemical Properties of Bee Pollen with Other Bee Products. *Biomolecules*, 9(12), 819. doi:10.3390/biom9120819
- Alkan Erkan, P. (2020). Pollen Analysis of Chestnut Honey in Some Provinces of the Black Sea Region, Turkey. *Mellifera*, 20(2), 18-31.
- Alreshoodi, F., & Sultanbawa, Y. (2015). Antimicrobial Activity of Royal Jelly. *Anti-Infective Agents*, 13(1), 50-59. doi:10.2174/2211352513666150318234430
- Altuntaş, Ü., Güzel, İ., & Özçelik, B. (2023). Phenolic Constituents, Antioxidant and Antimicrobial Activity and Clustering Analysis of Propolis Samples Based on PCA from Different Regions of Anatolia. *Molecules*, 28(3), 1121. doi:10.3390/molecules28031121
- Alvarez-Suarez, J. M. (Ed.). (2017). *Bee Products—Chemical and Biological Properties*. Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-59689-1
- Andrade, P., Ferreres, F., Gil, M. I., & Tomás-Barberán, F. A. (1997). Determination of phenolic compounds in honeys with different floral origin by capillary zone electrophoresis. *Food Chemistry*, 60(1), 79-84. doi:10.1016/S0308-8146(96)00313-5
- 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. doi:10.1016/S0963-9969(02)00135-7
- Apriceno, A., Girelli, A. M., Scuto, F. R., & Tarola, A. M. (2018). Determination of furanic compounds and acidity for Italian honey quality. *Flavour and Fragrance Journal*, 33(6), 411-419. doi:10.1002/ffj.3468
- Arıcılık Ürün Raporu. (2023). *Arıcılık Ürün Raporu* (s. 31). T.C Tarım ve Orman Bakanlığı.
- Atasoy, R., & Hendek Ertop, M. (2021). Assessment of nutritional and bioactive properties for gluten-free tarhana containing various legumes and cereals. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(7). doi:10.1111/jfpp.15606
- Atrouse, O. M., Oran, S. A., & Al-Abbadı, S. Y. (2004). Chemical analysis and identification of pollen grains from different jordanian honey samples. *International Journal of Food Science & Technology*, 39(4), 413-417. doi:10.1111/j.1365-2621.2004.00798.x
- Barth, O. M. (1998). Pollen analysis of Brazilian propolis. *Grana*, 37(2), 97-101. doi:10.1080/00173139809362650

- Bayram, N. E., Canli, D., Gercek, Y. C., Bayram, S., Çelik, S., Güzel, F., Morgil, H., & Oz, G. C. (2020). Macronutrient and micronutrient levels and phenolic compound characteristics of monofloral honey samples. *Journal of Food Nutrition Research*, 59(4), 1-12.
- Bentabol Manzanares, A., Hernández García, Z., Rodríguez Galdón, B., Rodríguez Rodríguez, E., & Díaz Romero, C. (2014). Physicochemical characteristics of minor monofloral honeys from Tenerife, Spain. *Food Science and Technology*, 55(2), 572-578. doi:10.1016/j.lwt.2013.09.024
- Bertoncelj, J., Dobersek, U., Jamnik, M., & Golob, T. (2007). Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. *Food Chemistry*, 105(2), 822-828. doi:10.1016/j.foodchem.2007.01.060
- Biber, L., Brkičević, D., Taljić, I., Mirjanić, G., & Toroman, A. (2023). Physicochemical and sensory parameters of black locust and chestnut honey quality. *АГРО3НАБЕ*, 24(4). doi:10.7251/AGREN2304179B
- Bloodworth, B. C., Harn, C. S., Hock, C. T., & Boon, Y. O. (1995). *Liquid Chromatographic Determination of trans-10-Hydroxy-2- Decenoic Acid Content of Commercial Products Containing Royal Jelly*. 78(4), 1019-1023.
- Bogdanov, S. (2016a). Royal Jelly and Bee Brood: Harvest, Composition, Quality. *The Royal Jelly Book, Chapter 2*, 1-35.
- Bogdanov, S. (2016b). Royal Jelly, Bee Brood: Composition, Nutrition, Health. *The Royal Jelly Book, Chapter 1*, 1-5.
- Bogdanov, S., Ruoff, K., & Persano Oddo, L. (2004a). Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: A review. *Apidologie*, 35(1), 4-17. doi:10.1051/apido:2004047
- Bogdanov, S., Ruoff, K., & Persano Oddo, L. (2004b). Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: A review. *Apidologie*, 35(1), 4-17. doi:10.1051/apido:2004047
- Bong, J., Loomes, K. M., Schlothauer, R. C., & Stephens, J. M. (2016). Fluorescence markers in some New Zealand honeys. *Food Chemistry*, 192, 1006-1014. doi:10.1016/j.foodchem.2015.07.118
- Can, Z., Yildiz, O., Sahin, H., Akyuz Turumtay, E., Silici, S., & Kolayli, S. (2015). An investigation of Turkish honeys: Their physico-chemical properties, antioxidant capacities and phenolic profiles. *Food Chemistry*, 180, 133-141. doi:10.1016/j.foodchem.2015.02.024
- Combey, R. (2017). Microbial and Qualitative Analyses of Stingless Bee Bread using Dry Preservation Methods. *European Journal of Zoological Research*, 5(1), 45-50.
- Çol Ayvaz, M., Ömür, B., Ertürk, Ö., & Kabakçi, D. (2018). Phenolic profiles, antioxidant, antimicrobial, and DNA damage inhibitory activities of chestnut

- honeys from Black Sea Region of Turkey. *Journal of Food Biochemistry*, 42(3), e12502. doi:10.1111/jfbc.12502
- Daniele, G., & Casabianca, H. (2012). Sugar composition of French royal jelly for comparison with commercial and artificial sugar samples. *Food Chemistry*, 134(2), 1025-1029. doi:10.1016/j.foodchem.2012.03.008
- De Almeida-Muradian, L. B., Stramm, K. M., Horita, A., Barth, O. M., Da Silva De Freitas, A., & Estevinho, L. M. (2013). Comparative study of the physicochemical and palynological characteristics of honey from *Melipona subnitida* and *Apis mellifera*. *International Journal of Food Science & Technology*, 48(8), 1698-1706. doi:10.1111/ijfs.12140
- Demir Kanbur, E., & Atamov, V. (2022). Chemical and Palynological Properties of Ayder (Camlihemsin/Rize) Honeys. *Journal of Apitherapy and Nature*, 5(2), 119-132. doi:10.35206/jan.1120082
- Demir Kanbur, E., & Kolayli, S. (2023). Mineral Composition of Chestnut Honey. *I. International Apitherapy and Nature Congress, 1*, 142-148.
- Demir Kanbur, E., Yuksek, T., Atamov, V., & Ozcelik, A. E. (2021). A comparison of the physicochemical properties of chestnut and highland honey: The case of Senoz Valley in the Rize province of Turkey. *Food Chemistry*, 345, 128864. doi:10.1016/j.foodchem.2020.128864
- Didaras, N. A., Kafantaris, I., Dimitriou, T. G., Mitsagga, C., Karatasou, K., Giavasis, I., Stagos, D., Amoutzias, G. D., Hatjina, F., & Mossialos, D. (2021). Biological Properties of Bee Bread Collected from Apiaries Located across Greece. *Antibiotics*, 10(5), 555. doi:10.3390/antibiotics10050555
- Doğan, N., & Hayoğlu, İ. (2012). Propolis Ve Kullanım Alanları. *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 3(16), 39-48.
- Downey, G., Hussey, K., Daniel Kelly, J., Walshe, T. F., & Martin, P. G. (2005). Preliminary contribution to the characterisation of artisanal honey produced on the island of Ireland by palynological and physico-chemical data. *Food Chemistry*, 91(2), 347-354. doi:10.1016/j.foodchem.2004.06.020
- El-Guendouz, S., Machado, A. M., Aazza, S., Lyoussi, B., Miguel, M. G., Mateus, M. C., & Figueiredo, A. C. (2020). Chemical Characterization and Biological Properties of Royal Jelly Samples From the Mediterranean Area. *Natural Product Communications*, 15(2), 1934578X20908080. doi:10.1177/1934578X20908080
- Escarpa, A., & González, M. C. (2001). Approach to the content of total extractable phenolic compounds from different food samples by comparison of chromatographic and spectrophotometric methods. *Analytica Chimica Acta*, 427(1), 119-127. doi:10.1016/S0003-2670(00)01188-0
- Escuredo, O., Fernández-González, M., Rodríguez-Flores, M. S., Seijo-Rodríguez, A., & Seijo-Coello, M. C. (2013). Influence of the Botanical Origin of Honey from

- North Western Spain in Some Antioxidant Components. *Journal of Apicultural Science*, 57(1), 5-14. doi:10.2478/jas-2013-0001
- Escuredo, O., González-Martín, M. I., Rodríguez-Flores, M. S., & Seijo, M. C. (2015). Near infrared spectroscopy applied to the rapid prediction of the floral origin and mineral content of honeys. *Food Chemistry*, 170, 47-54. doi:10.1016/j.foodchem.2014.08.061
- Escuredo, O., Míguez, M., Fernández-González, M., & Carmen Seijo, M. (2013). Nutritional value and antioxidant activity of honeys produced in a European Atlantic area. *Food Chemistry*, 138(2-3), 851-856. doi:10.1016/j.foodchem.2012.11.015
- Estevinho, M. L., Afonso, S. E., & Feás, X. (2011). Antifungal effect of lavender honey against *Candida albicans*, *Candida krusei* and *Cryptococcus neoformans*. *Journal of Food Science and Technology*, 48(5), 640-643. doi:10.1007/s13197-011-0243-1
- Gilbert, J., Shepherd, M. J., Wallwork, M. A., & Harris, R. G. (1981). Determination of the Geographical Origin of Honeys by Multivariate Analysis of Gas Chromatographic Data on Their Free Amino Acid Content. *Journal of Apicultural Research*, 20(2), 125-135. doi:10.1080/00218839.1981.11100485
- Golob, T., Doberšek, U., Kump, P., & Nečemer, M. (2005). Determination of trace and minor elements in Slovenian honey by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. *Food Chemistry*, 91(4), 593-600. doi:10.1016/j.foodchem.2004.04.043
- Goodall, I., Dennis, M. J., Parker, I., & Sharman, M. (1995). Contribution of high-performance liquid chromatographic analysis of carbohydrates to authenticity testing of honey. *Journal of Chromatography A*, 706(1-2), 353-359. doi:10.1016/0021-9673(94)01074-O
- Gönül, S. (2016). Polen Fermentasyonunun Fenolik Bileşiklerin Biyoyararlılığı Ve Profilleri Üzerindeki Etkisi. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.
- Guo, H., Kouzuma, Y., & Yonekura, M. (2009). Structures and properties of antioxidative peptides derived from royal jelly protein. *Food Chemistry*, 113(1), 238-245. doi:10.1016/j.foodchem.2008.06.081
- Gupta, R. K., Reybroeck, W., Van Veen, J. W., & Gupta, A. (2014). *Beekeeping for Poverty Alleviation and Livelihood Security*. Springer Netherlands. doi:10.1007/978-94-017-9199-1
- Güler, Z. (2005). Doğu Karadeniz Bölgesinde Üretilen Balların Kimyasal ve Duyusal Nitelikleri. *Türkiye 8. Gıda Kongresi*, 30(6), 379-384.
- Güneş, M. E., Şahin, S., Demir, C., Borum, E., & Tosunoğlu, A. (2017). Determination of phenolic compounds profile in chestnut and floral honeys and their

- antioxidant and antimicrobial activities: Güneş et al. *Journal of Food Biochemistry*, 41(3), e12345. doi:10.1111/jfbc.12345
- Hayta, M., & Hendek Ertop, M. (2017). Optimisation of sourdough bread incorporation into wheat bread by response surface methodology: Bioactive and nutritional properties. *International Journal of Food Science & Technology*, 52(8), 1828-1835. doi:10.1111/ijfs.13457
- Huidobro, J. F., Santana, F. J., Sanchez, M. P., Sancho, M. T., Muniategui, S., & Simal-Lozano, J. (1995). Diastase, invertase and β -glucosidase activities in fresh honey from north-west Spain. *Journal of Apicultural Research*, 34(1), 39-44. doi:10.1080/00218839.1995.11100884
- IHC, M. (2009). Harmonised Methods Of The International Honey Commission. *Internation Honey Commission*.
- Jandrić, Z., Haughey, S. A., Frew, R. D., McComb, K., Galvin-King, P., Elliott, C. T., & Cannavan, A. (2015). Discrimination of honey of different floral origins by a combination of various chemical parameters. *Food Chemistry*, 189, 52-59. doi:10.1016/j.foodchem.2014.11.165
- Kaplan, M., Karaoglu, Ö., & Silici, S. (2019). An Evaluation on Bee Bread: Chemical and Palynological Analysis. *Mellifera*, 19(1), 21-29.
- Karadal, F., & Yildirim, Y. (2012). Balın Kalite Nitelikleri, Beslenme ve Sağlık Açısından Önemi. *Erciyes Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi*, 9(3), 197-209.
- Karkar, B., Şahin, S., & Güneş, M. E. (2021). Evaluation of antioxidant properties and determination of phenolic and carotenoid profiles of chestnut bee pollen collected from Turkey. *Journal of Apicultural Research*, 60(5), 765-774. doi:10.1080/00218839.2020.1844462
- Karlıdağ, S., & Keskin, M. (2020). Arı Ürünlerine Genel Bir Bakış. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 3(1), 58-63.
- Kartal, H. (2012). Bolu Yöresi Ballarının Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin Türk Gıda Kodeksi'ne Uygunluğunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi. Bolu.
- Kaya, Z. (2005). Pollen Analyses Of Honeys From Some Regions In Turkey. *Apiacta*, 40, 10-15.
- Kekeçoğlu, M., Sönmez, E., Acar, M. K., & Karaoğlu, Ş. A. (2021). Pollen Analysis, Chemical Composition and Antibacterial Activity of Anatolian Chestnut Propolis Collected From Yığılca Region. *Biology Bulletin*, 48(6), 721-728. doi:10.1134/S106235902106011X
- Keskin, M., Özkök, A., KarahaliL, F., & Kolayli, S. (2020). Arı sütü 10- Hidroksi-2-Dekanoik asit (10-HDA) miktarı ne olmalıdır? *Mediterranean Agricultural Sciences*, 33(3), 347-350. doi:10.29136/mediterranean.698926

- Kim, J., & Lee, J. (2010). Quantitative Analysis Of Trans-10-Hydroxy-2-Decenoic Acid In Royal Jelly Products Purchased In USA By High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Apicultural Science*, 54(1).
- Kolaylı, S., Birinci, C., Kanbur, E. D., Uçurum, O., Kara, Y., & Takma, Ç. (2023). Comparison of biochemical and nutritional properties of bee pollen samples according to botanical differences. *European Food Research and Technology*. doi:10.1007/s00217-023-04428-1
- Kolaylı, S., Boukraâ, L., Şahin, H., & Abdellah, F. (2012). Sugars in Honey. *Food and Nutritional Components in Focus*. Royal Society of Chemistry. Chapter 1. 3-15 doi:10.1039/9781849734929-00003
- Kolaylı, S., Can, Z., Yıldız, O., Sahin, H., & Karaoglu, S. A. (2016). A comparative study of the antihyaluronidase, antiurease, antioxidant, antimicrobial and physicochemical properties of different unifloral degrees of chestnut (*Castanea sativa Mill.*) honeys. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31, 96-104. doi:10.1080/14756366.2016.1209494
- Kolaylı, S., Kongur, N., Gündoğdu, A., Kemer, B., Duran, C., & Aliyazıcıoğlu, R. (2008). Mineral Composition of Selected Honeys From Turkey. *Asian Journal of Chemistry*, 20(3).
- Kolaylı, S., Şahin, H., Can, Z., Yıldız, O., Malkoç, M., & Asadov, A. (2016). A Member of Complementary Medicinal Food: Anatolian Royal Jellies, Their Chemical Compositions, and Antioxidant Properties. *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*, 21(4), 43-48. doi:10.1177/2156587215618832
- Kostić, A. Ž., Milinčić, D. D., Barać, M. B., Ali Shariati, M., Tešić, Ž. Lj., & Pešić, M. B. (2020). The Application of Pollen as a Functional Food and Feed Ingredient—The Present and Perspectives. *Biomolecules*, 10(1), 84. doi:10.3390/biom10010084
- Kowalski, S., Kopuncová, M., Ciesarová, Z., & Kukurová, K. (2017). Free amino acids profile of Polish and Slovak honeys based on LC–MS/MS method without the prior derivatisation. *Journal of Food Science and Technology*, 54(11), 3716-3723. doi:10.1007/s13197-017-2838-7
- Kropf, U., Korošec, M., Bertoneclj, J., Ogrinc, N., Nečemer, M., Kump, P., & Golob, T. (2010). Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey. *Food Chemistry*, 121(3), 839-846. doi:10.1016/j.foodchem.2009.12.094
- 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. doi:10.1016/j.foodchem.2005.10.010

- Küçükersan, M. K., Artık, N., Karaman, M. R., Halıcı, Z., & Çelik, M. (2017). Sağlıklı Beslenme ve Apiterapi İçin Değerli Bir Arı Ürünü: Perga (Bee Bread). *Gıda 2000 Gıda Teknoloji ve Tarım Dergisi*.
- Lachman, J., Orsák, M., Hejtmánková, A., & Kovářová, E. (2010). Evaluation of antioxidant activity and total phenolics of selected Czech honeys. *Food Science and Technology*, 43(1), 52-58. doi:10.1016/j.lwt.2009.06.008
- Lercker, G., Capella, P., Conte, L. S., Ruini, F., & Giordani, G. (1981). Components of royal jelly: I. Identification of the organic acids. *Lipids*, 16(12), 912-919. doi:10.1007/BF02534997
- Lercker, G., Savioli, S., Vecchi, M. A., Sabatini, A. G., Nanetti, A., & Piana, L. (1986). Carbohydrate determination of Royal Jelly by high resolution gas chromatography (HRGC). *Food Chemistry*, 19(4), 255-264. doi:10.1016/0308-8146(86)90049-X
- Lieux, M. H. (1972). A melissopalynological study of 54 Louisiana (U.S.A.) honeys. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 13(2), 95-124. doi:10.1016/0034-6667(72)90039-5
- Liming, W., Jinhui, Z., Xiaofeng, X., Yi, L., & Jing, Z. (2009). Fast determination of 26 amino acids and their content changes in royal jelly during storage using ultra-performance liquid chromatography. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(3), 242-249. doi:10.1016/j.jfca.2008.10.022
- Louveaux, J., Maurizio, A., & Vorwohl, G. (1970). Internationale Kommission Für Bienenbotanik Der I. U. B. S. Methodik Der Melissapalynologie. *Apidologie*, 1(2), 193-209. doi:10.1051/apido:19700205
- Malkoç, M., Kara, Y., Özkök, A., Ertürk, Ö., & Kolaylı, S. (2019). Karaçalı (*Paliurus spina-christi* Mill.) Balının Karakteristik Özellikleri. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 19(1), 69-81. doi:10.31467/uluaricilik.535658
- Mayda, N. (2019). Arı Poleni Ve Arı Ekmeğinin Palinolojik, Kimyasal Ve Antioksidan Kapasitelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*. Ankara.
- Melliou, E., & Chinou, I. (2005). Chemistry and Bioactivity of Royal Jelly from Greece. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(23), 8987-8992. doi:10.1021/jf051550p
- Naz, S., Imran, M., Rauf, A., Orhan, I. E., Shariati, M. A., Iahtisham-Ul-Haq, IqraYasmin, Shahbaz, M., Qaisrani, T. B., Shah, Z. A., Plygun, S., & Heydari, M. (2019). Chrysin: Pharmacological and therapeutic properties. *Life Sciences*, 235. doi:10.1016/j.lfs.2019.116797
- Ozturk, M., Dalgic, R., Guvensen, A., Altay, V., & Gucl, S. (2014). Honey - Pollen - Health: Palinochemical Analysis Of Honey From Turkey. *Acta Horticulturae*, 1030, 83-92. doi:10.17660/ActaHortic.2014.1030.10

- Ömür, B. (2015). Karadeniz Bölgesinde Üretilen Kestane (*Castanea sativa mill.*) Ballarının Biyokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi. Ordu.
- Özkök, A., Keskin, M., Tanuğur, A. E., Önder Yorulmaz, E., & SiLahtaroglu, G. (2023). Discovering The Chemical Factors Behind Regional Royal Jelly Differences Via Machine Learning. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 23(1), 49-60. doi: 10.31467/uluaricilik.1238027
- Park, J.-S., An, S.-J., Jeong, S.-I., Gwon, H.-J., Lim, Y.-M., & Nho, Y.-C. (2017). Chestnut Honey Impregnated Carboxymethyl Cellulose Hydrogel for Diabetic Ulcer Healing. *Polymers*, 9(7), 248. doi:10.3390/polym9070248
- Parviz, M., Karimi, F., Rezaei, M., Javanmard, M. R., Javadzadeh, M., & Allahdadi, G. (2015). Assessment of the physicochemical quality of Iranian honey. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 7(5), 629-634. doi:10.3920/QAS2014.0467
- Pathare, P. B., Opara, U. L., & Al-Said, F. A.-J. (2013). Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 6(1), 36-60. doi:10.1007/s11947-012-0867-9
- Perna, A., Simonetti, A., Intaglietta, I., Sofo, A., & Gambacorta, E. (2012). Metal content of southern Italy honey of different botanical origins and its correlation with polyphenol content and antioxidant activity. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(9), 1909-1917. doi:10.1111/j.1365-2621.2012.03050.x
- Persano Oddo, L., Piana, L., Bogdanov, S., Bentabol, A., Gotsiou, P., Kerkvliet, J., Martin, P., Morlot, M., Ortiz Valbuena, A., Ruoff, K., & Von Der Ohe, K. (2004). Botanical species giving unifloral honey in Europe. *Apidologie*, 35(1), 82-93. doi:10.1051/apido:2004045
- Pirini, A., Conte, L. S., Francioso, O., & Lercker, G. (1992). Capillary gas chromatographic determination of free amino acids in honey as a means of discrimination between different botanical sources. *Journal of High Resolution Chromatography*, 15(3), 165-170. doi:10.1002/jhrc.1240150306
- Popescu, O. (2009). Sugar Profile and Total Proteins Content of Fresh Royal Jelly. *Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies* 66(1-2), 265-269
- Ramadan, M. F., & Al-Ghamdi, A. (2012). Bioactive compounds and health-promoting properties of royal jelly: A review. *Journal of Functional Foods*, 4(1), 39-52. doi:10.1016/j.jff.2011.12.007
- Rodríguez-Flores, S., Escuredo, O., & Seijo, M. C. (2016). Characterization and antioxidant capacity of sweet chestnut honey produced in North-West Spain. *Journal of Apicultural Science*, 60(1), 19-30. doi:10.1515/jas-2016-0002

- Ruwizhi, N., & Aderibigbe, B. A. (2020). Cinnamic Acid Derivatives and Their Biological Efficacy. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(16), 1-34. doi:10.3390/ijms21165712
- Sabo, M., Potocnjak, M., Banjari, I., & Petrovic, D. (2011). Pollen analysis of honeys from Varaždin County, Croatia. *Turkish Journal of Botany*. 35(2011), 581-587. doi:10.3906/bot-1009-86
- Sajwani, A. M., Eltayeb, E. A., Farook, S. A., & Patzelt, A. (2007). Sugar and Protein Profiles of Omani Honey from Muscat and Batinah Regions of Oman. *International Journal of Food Properties*, 10(4), 675-690. doi:10.1080/10942910601118904
- Sak-Bosnar, M., & Sakač, N. (2012). Direct potentiometric determination of diastase activity in honey. *Food Chemistry*, 135(2), 827-831. doi:10.1016/j.foodchem.2012.05.006
- Sarıkaya, A. O., Ulusoy, E., Öztürk, N., Tunçel, M., & Kolaylı, S. (2009). Antioxidant Activity And Phenolic Acid Constituents Of Chestnut (*Castania Sativa Mill.*) Honey And Propolis. *Journal of Food Biochemistry*, 33(4), 470-481. doi:10.1111/j.1745-4514.2009.00231.x
- Schade, J. E., Marsh, G. L., & Eckert, J. E. (1958). Diastase Activity And Hydroxy-Methyl-Furfural In Honey And Their Usefulness In Detecting Heat Alteration. *Journal of Food Science*, 23(5), 446-463. doi:10.1111/j.1365-2621.1958.tb17592.x
- Sesta, G. (2006). Determination of sugars in royal jelly by HPLC. *Apidologie*, 37(1), 84-90. doi:10.1051/apido:2005061
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2011). Revisiting the Polar Paradox Theory: A Critical Overview. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3499-3504. doi:10.1021/jf104750m
- Silici, S., & Gökçeoğlu, M. (2007). Pollen analysis of honeys from Mediterranean region of Anatolia. *Grana*, 46(1), 57-64. doi:10.1080/00173130601138783
- Sorucu, A. (2019). Ari Ürünleri ve Apiterapi. *Veteriner Farmakoloji Ve Toksikoloji Derneği Bülteni*, 1-15.
- Sönmez, E. (2023). Investigation of Chemical Content And Antimicrobial Activities Of Different Plant Sources Of Anatolian Propolis Samples. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 23(1), 37-48. doi:10.31467/uluaricilik.1208667
- Sönmez, E., Kekeçoğlu, M., Şahin, H., Bozdeveci, A., & Karaoğlu, Ş. A. (2023). Comparing the biological properties and chemical profiling of chestnut bee pollen and bee bread collected from Anatolia. *Brazilian Journal of Microbiology*, 54(3), 2307-2317. doi:10.1007/s42770-023-00980-w

- Stocker, A., Schramel, P., Kettrup, A., & Bengsch, E. (2005). Trace and mineral elements in royal jelly and homeostatic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(2-3), 183-189. doi:10.1016/j.jtemb.2005.08.004
- Sunay, A. E. (2006). Balda Orijin Tespiti. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.
- Taha, E.-K. A. (2015). Chemical Composition and Amounts of Mineral Elements in Honeybee-Collected Pollen in Relation to Botanical Origin. *Journal of Apicultural Science*, 59(1), 75-81. doi:10.1515/jas-2015-0008
- Takaisi-Kikuni, N., & Schilcher, H. (1994). Electron Microscopic and Microcalorimetric Investigations of the Possible Mechanism of the Antibacterial Action of a Defined Propolis Provenance. *Planta Medica*, 60(03), 222-227. doi:10.1055/s-2006-959463
- Taş-Küçükaydın, M., Tel-Çayan, G., Çayan, F., Küçükaydın, S., Hazar Çiftçi, B., Ceylan, Ö., & Emin Duru, M. (2023). Chemometric classification of chestnut honeys from different regions in Turkey based on their phenolic compositions and biological activities. *Food Chemistry*, 415, 135727. doi:10.1016/j.foodchem.2023.135727
- Terrab, A., Díez, M. J., & Heredia, F. J. (2002). Characterisation of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. *Food Chemistry*, 79(3), 373-379. doi:10.1016/S0308-8146(02)00189-9
- Tuttu, G., Ursavaş, S., & Söyler, R. (2021). Anadolu Kestanesi (*Castanea sativa* Mill.)'nin Etnobotanik Kullanımı ve Türkiye'deki Hasat Miktarlarının Trend Analizi. *Anadolu Orman Araştırmaları Dergisi*, 7(1), 23-33. doi:10.53516/ajfr.949214
- URL-1. Miel Factory-Chestnut Honey, <https://www.miel-factory.com/en/blogs/blog/miel-de-chataignier-recolte>. Erişim tarihi: 05/05/2024
- URL-3. The Bee Store-Propolis. <https://thebeestore.com.au/blogs/bee-blog/what-is-propolis-its-uses-and-how-to-collect-it>. Erişim tarihi: 10/05/2024
- URL-4. NutraIngredients-Bee Pollen. <https://www.nutraingredients-usa.com/Article/2024/01/23/Raw-bee-pollen-may-not-have-gastrointestinal-benefits>. Erişim tarihi: 20/09/2024
- URL-5. Kyle Vialli-Bee Bread. <https://www.kylevialli.com/blog/bee-bread-and-the-truth-about-bee-pollen>. Erişim tarihi: 10/05/2024
- URL-6. Prof. Dr. Sibel Silici- Arı Sütü. <https://www.profdrsibelsilici.com/ari-sutu/>. Erişim tarihi: 26/01/2024
- URL-7. Bees4Life-Royal Jelly. <https://bees4life.org/blog/6-bee-products/royal-jelly>. Erişim tarihi: 10/05/2024

- Uzel, A., Sorkun, K., Önçağ, Ö., Coğulu, D., Gençay, Ö., & Salih, B. (2005). Chemical compositions and antimicrobial activities of four different Anatolian propolis samples. *Microbiological Research*, 160(2), 189-195. doi:10.1016/j.micres.2005.01.002
- Vulić, J., Čanadanović-Brunet, J., Četković, G., Djilas, S., & Tumbas Šaponjac, V. (2015). Antioxidant and Sensorial Properties of Polyfloral Honey with Dried Apricots after One Year of Storage. *Journal of Chemistry*, 2015, 1-7. doi:10.1155/2015/858049
- Wang, Y., & Kandeler, R. (1994). Promotion of Flowering by a Tumor Promoter. *Journal of Plant Physiology*, 144(6), 710-713. doi:10.1016/S0176-1617(11)80666-8
- Wytrychowski, M., Chenavas, S., Daniele, G., Casabianca, H., Batteau, M., Guibert, S., & Brion, B. (2013). Physicochemical characterisation of French royal jelly: Comparison with commercial royal jellies and royal jellies produced through artificial bee-feeding. *Journal of Food Composition and Analysis*, 29(2), 126-133. doi:10.1016/j.jfca.2012.12.002
- Yavuz, İ., & Gürel, F. (2017). Türkiye’de satışı sunulan arı sütlerinin kimyasal özellikleri. *Mediterranean Agricultural Sciences*, 30(3), 281-285. doi:10.29136/mediterranean.360013
- Yıldız, O., Karahalil, F., Can, Z., Sahin, H., & Kolayli, S. (2014). Total monoamine oxidase (MAO) inhibition by chestnut honey, pollen and propolis. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 29(5), 690-694. doi:10.3109/14756366.2013.843171
- Yousefi, B., Ghaderi, S., Rezapoor-Lactoooyi, A., Amiri, N., Verdi, J., & Shoaehassani, A. (2012). Hydroxy decenoic acid down regulates *gtfB* and *gtfC* expression and prevents *Streptococcus mutans* adherence to the cell surfaces. *Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials*, 11(1), 21. doi:10.1186/1476-0711-11-21
- Zhou, J., Xue, X., Li, Y., Zhang, J., & Zhao, J. (2007). Optimized Determination Method for trans-10-Hydroxy-2-Decenoic Acid Content in Royal Jelly by High-Performance Liquid Chromatography with an Internal Standard. *Journal of AOAC International*, 90(1), 244-249. doi:10.1093/jaoac/90.1.244