

T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
KOORDİNASYON BİRİMİ



**ARI ÜRÜNLERİNDE FARKLI MATERYALDEN KAŞIK  
KULLANIMININ ETKİLERİ**

**Proje No:**  
FYL-2014-5593

Yüksek Lisans Projesi

**SONUÇ RAPORU**

**Proje Yürütücüsü:**  
Prof. Dr. Sibel SİLİCİ  
Erciyes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi  
Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü

Prof. Dr. Mustafa TÜZEN

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Yasemin ŞAHİN

**Mart, 2017**

**KAYSERİ**



## **TEŐEKKÖR**

Bu projenin yűrűtűlmesi ve sonuca ulaŐtırılmasında maddi destek sađlayan Erciyes Ŭniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve çalıŐanlarına, numune teminindeki destekleri için Altıparmak Gıda San. ve Tic. A. Ő. İstanbul/Tűrkiye teŐekkűr ederiz.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	5
ABSTRACT .....	6
GİRİŞ/AMAÇ VE KAPSAM .....	7
GENEL BİLGİLER.....	8
GEREÇ VE YÖNTEM .....	13
Toplam fenolik madde .....	13
Antioksidan aktivite .....	13
Antiradikal aktivite .....	13
Metal analizi .....	14
İstatistiksel analiz.....	14
BULGULAR .....	15
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	28
KAYNAKLAR.....	30

## ÖZET

Bu araştırmada bal, polen, arı sütü, propolis ve onların karışımlarından oluşan 45 arı ürünü üzerinde yrtlmştir. Arı rnleri cam şişe içerisine krom, elik, porselen, tahta ve plastik kaşıklar konularak bir ay süre ile depo edilmiştir. Bu süre boyunca çeşitli zamanlarda ürünlerin toplam fenolik madde, antioksidan, antiradikal analizleri ile metal ( Cu, Cr, Fe, Al, Mn, Zn) analizleri yapılmıştır. Arı rnlerinin başlangıç toplam fenolik madde içerikleri 14.71-1031.40 mg GAE/100 g ürün, antioksidan aktiviteleri 7.64-89.61 mgAAE/g ürün ve antiradikal aktiviteleri de % 12.50-98.68 arasında değişiklik göstermiştir. Araştırma sonucunda özellikle krom ve plastik kaşıkların ürünlerin biyoaktivitelerinde azalmaya sebep oldukları, krom ve elik kaşıklardan metal kontaminasyonu olabileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Arı ürünü, kaşık, metal, biyoaktivite

## **ABSTRACT**

In this study, 45 honeybee products (honey, beepollen, royal jelly, propolis and their mixtures) were used. Honeybee products were stored in glass jar with chrome, steel, porcelain, wood and plastic spoons for a month. During this time, total phenolic content, antioxidant and antiradical activities and metal (Cu, Cr, Fe, Al, Mn, Zn) analyzes were carried out at various times. The starting total phenolic content of bee products varied between 14.71-1031.40 mg GAE/100 g, antioxidant activity 7.64-89.61 mg AAE/g and antiradical activity 12.50-98.68%. At the end of the research, chromium and plastic spoons have caused metal contamination from chrome and steel spoons, which causes a decrease in the bioactivity of the products.

**Key words:** Honeybee products, spoon, metal, bioactivity

## **GİRİŞ/AMAÇ VE KAPSAM**

Tarihin derinliklerinden günümüze kadar başarıyla gelen bal arısı, gerek yaşamı gerekse ürettiği değerli ürünler ile insanların ilgisini çekmiştir. İnsanların sağlıklı ve dengeli beslenmesinde önemli bir yeri olan balın yanı sıra polen, arı sütü ve propolis gibi ürünler günümüzde hem sağlıklı yaşam hem de destek ve alternatif tedavide yerini bulmuştur. Ancak her gıda ürünüde olduğu gibi hazırlama teknikleri ve tüketim arı ürünlerin de de önemlidir. Yanlış depolama ve hazırlama tekniklerinde olduğu kadar bu esnada kullanılan mutfak ekipmanlarının da önemi son derece büyüktür. Yıllardır bir efsane gibi düşünülse de başta bal olmak üzere arı ürünlerinde metal kaşık kullanılmaması önerilir. Bilimsel çevreler bunu antioksidan aktivitesini kaybetmesi nedeniyle önerildiğini belirtmektedir. Ancak bu konuda bilimsel nitelikte ne ülkemizde ne de dünyada araştırma materyaline rastlanılmamıştır. Bu nedenle bu araştırmada farklı malzemelerden üretilen kaşıkların kullanımı ile farklı sürelerde temasın arı ürünlerinin biyoaktif özellikleri üzerine ne gibi etki göstereceğini belirlemek amaçlanmıştır.

## GENEL BİLGİLER

Bal, besin değeri, lezzeti ve kendine özgü aromasından dolayı tarih boyunca çok önemli bir gıda maddesi olarak bilinmektedir. Elde edilmiş şekillerine göre ballar; çiçek ve salgı balı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Arıların çeşitli bitkilere ait nektarlarından elde ettikleri bal çiçek balıdır. Çiçek balı grubuna pamuk, narenciye, geven, üçgül, gökbaş, akasya, fiğ, ayçiçek vb. balları girmektedir. Salgı ballarında ise bitkilerde yaşayan *Basra (Marchelina hellenica)* adı verilen beş kanatlı böceklerin, bitki üzerine bırakmış olduğu salgının arılar tarafından toplanıp sonrası oluşturulan baldır. Bal, içeriğine bakıldığında, yaklaşık % 17 neme sahip olup kuru maddesinin % 95' inin ise karbonhidratların oluşturduğu asidik karakterde bir gıda olduğu görülür. Bal, tat, lezzet ve aroması açısından beğenilerek tüketilen bir gıda olması ve çeşitli hastalıkların üzerinde tedavi edici etkisi sebebiyle çok önemlidir (Ötles, 1995). Karbonhidratlar, su, organik asitler, mineraller, enzimler, vitaminler, aromatik maddeler ve antioksidanlar balın temel bileşenlerini oluşturmaktadır (Bogdanov ve Haldimann, 2006). Balda enerji sağlayan karbonhidratlardan glikoz ve früktoz gibi temel monosakkaritler yanında panoz, melezitoz, rafinoz gibi 25 farklı oligosakkarit de bulunmaktadır (Bogdanov ve ark., 2008). Bal, protein kaynağı bir gıda maddesi olarak tanımlanmasa da baldaki aminoasitler balın orijini açısından önemlidir. Prolin, lizin, fenilalanin,  $\gamma$ -amino butirik asit,  $\beta$ -alanin, arginin, glutamin, serin, glutamik asit ve aspartik asit balda bulunan aminoasitlere örnek olarak verilebilir (Sanz ve ark., 2003).

Arı poleni, arıların çeşitli çiçeklerden topladıkları çiçek özünü kısmen sindirilmiş bal ile birleştirmesi sonucu oluşturulan renkli pelletlerdir. Pelletler haline getirilen polenler arılar tarafından yiyecek olarak tüketilebildiği gibi arı ekmeği ve arısütü yapımında da kullanılabilir (Gonzalez ve ark., 2005; Campos ve ark., 1997). Polenin arı tarafından birleştirilmesi esnasında glukoz oksidaz enzimi polene geçer. İyi bir gıda maddesi olması ve tıbbi özellikleri nedeniyle antik çağdan beri kullanılan polenin yaşlanmayı geciktirici etkisi yanı sıra sağlığı geliştirici ve vital enerjiyi artırıcı aktiviteye sahip olduğu öne sürülmektedir. Sadece polenden yapılan arısütü ile beslenen kraliçe arının beş veya altı yıl yaşadığı, diğer arılarına ömürlerinin yalnızca ilk iki gününde arısütü ile beslendikleri ve birkaç hafta yaşadıkları bildirilmiştir (Campos ve ark., 1997). Çiçek poleni ve arı salgılarının bir karışımı olan arı polenin, protein ve aminoasit içeriği yanı sıra B-grup vitaminleri yönünden de oldukça zengin olduğu bilinmektedir. Polen % 25-30 protein, % 30-55 karbonhidrat, % 1-20 yağ asitleri ve steroller gibi lipitleri, vitamin (Vitamin A, K ve B12 hariç) ve minerallerden



oluştuğu rapor edilmiştir (Gonzalez ve ark., 2005; Campos ve ark., 1997). Diyetel fiber, potasyum, kalsiyum, magnezyum, fosfor, demir, sodyum gibi mineraller açısından ve esansiyel yağ asitlerinden olan linoleik ve linolenik asit içeriği bakımından zengin olduğu için diyetek ek olarak kullanılabilir (Haro ve ark., 2000).

Arı sütü, genç larvalar ile ergin ana arıyı beslemek için genç işçi arıların hipofaringeal salgı bezlerinden salgılanan bir arı ürünüdür. Beyazdan sarıya dönen rengi, keskin, kendine has bir kokusu ve tadı vardır. Bu duyuusal özellikler arı sütünün kalite kriteri olarak oldukça önemlidir. Arı sütü dondurulmuş bir şekilde depolanmalıdır (Bogdanov, 2012). Arı sütünün temel bileşenleri; su, protein, karbonhidratlar, lipitler ve mineral tuzlardır. Arı sütünün kompozisyonu coğrafik ve botanik koşullara göre değişebilmekle birlikte genel olarak ortalama % 60-70 nem, % 12-15 ham protein, % 10-16 şeker ve % 3-6 lipit olmakla birlikte düşük moleköl ağırlıklı bileşikler (vitaminler, tuzlar ve serbest aminoasitler) ile suda çözünür protein fraksiyonları içermektedir. Arı sütü güçlü biyolojik aktiviteleri nedeniyle geleneksel tıpta, apiterapide, kozmetikte ve ilaç sanayinde çeşitli amaçlarda kullanılmaktadır. Arı sütünün antioksidatif etkisiyle serbest radikallerin etkisiyle oluşabilecek bir takım rahatsızlıklara özellikle kanser, koroner hastalıklar, inflamatuvar rahatsızlıklar, nörolojik dejenerasyon ve yaşlanmaya karşı insan sağlığını koruduğu bildirilmektedir (Buratti ve ark., 2007; Nagai ve ak., 2006).

Propolis bal arısı kolonilerin çeşitli ağaçların tomurcuklarından toplayıp içerisine bal mumu ve enzimler katıp kovanda koruyucu özelliğiyle çok çeşitli amaçlarla kullanılan reçine içeriği yüksek üründür. Propolisin kimyasal kompozisyonu botanik ve coğrafik orijine göre değişiklik göstermektedir ve farklı propolis tiplerinde yüzlerce farklı bileşik karakterize edilmiştir. Kimyasal içeriğinde % 45-50 reçine, % 30 bal mumu, % 5 polen, % 10-15 diğerk organik maddeler bulunmaktadır. Son 50 yılda propolisin kimyasal biyolojik ve sağlık üzerine etkileri konusunda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Propolisin en çok araştırılan özelliklerinin başında bakteri, maya, küf ve parazitlere karşı antimikrobiyel etkisi gelmektedir. Propolisler kimyasal yapılarında farklılık gösterse de hepsi de kuvvetli antimikrobiyel etkiye sahiptirler (Bankova ve ark., 2005, 2007). Propolisin faydalı biyolojik özellikleri genellikle orijinine göre değişik oranlarda bulunan fenolik bileşiklere atfedilmektedir. Polen ve propolis kıyaslandığında propolisin daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Nakajima ve ark., 2009).

Günümüzde çatal ve kaşıkların çoğu ya gümüş kaplamadır ya da tamamı paslanmaz çelikten yapılmıştır. Bununla birlikte kullanım amacına göre cam, seramik, plastik ve tahta kaşıklar da üretilmektedir. Kaşık ve çatallarda kullanılan paslanmaz çeliğin özellikle sert olması gerekmediğinden, bunların içine hemen hiç karbon katılmaz ve en çok % 18'e kadar krom ve (daha pahalı tiplerde) paslanmayı önlemek için, % 8 ile % 10 arasında değişebilen nikel bulunur. Bu çelikler ısı işlemleriyle sertleştirilmez.

Gümüş kaplama kaşık ve çatallarda, kaplanacak metal olarak genellikle nikel-gümüş kullanılır. Daha ucuz bazı türlerde, yumuşak çelikten bir metal üstüne krom kaplanmıştır. Yumuşak çelik, içinde pek az karbon bulunan ve paslanmaz olmayan çeliktir. Sonradan, elektroliz yoluyla bakırla kaplanır. Bakır kaplamayı ise, pasa karşı koruması için daha kalın bir nikel kaplama izler; en sonra da krom kaplama gelir. Tatlı kaşıkları ve çatallar için 2,5 mm kalınlığında metal levhalar, şeritler halinde kesilir ve bunlardan, çatalın dış hatlarına benzeyen biçimler çıkartılır. Kaşığın çukurunu oluşturacak olan uç, bundan sonra enine çekilir, yani ağır çelik merdaneler arasından birkaç kez yanlamasına geçirilir. Özellikle çukur kaşıklar yapılmak istendiğinde, metali, soğuk çekmenin ortaya çıkardığı sertliği azaltmak için 'tavlama' gerekir. Pullanmayı önlemek için bu tavlama işlemi, özel bir gaz ortamında, sözgelimi bir hidrojen ve azot karışımında yapılır. Böylece yüzeyler parlak kalır. Paslanmaz çelik 1050 °C'de nikel-gümüş ise 700 °C'ye kadar ısıtılarak tavllanır. Son biçim, kısmen biçimlendirilmiş parçanın çelik kalıplar arasına sokulmasıyla elde edilir. Bu kalıpların yüzeyi, kaşık ya da çatalın yüzeyini sonraki cila işlemini zorlaştırmaması için, pürüzsüzdür.

Metaller çevremizde yaygındırlar ve insanlar için daha doğrusu tüm yaşam formları için gereklidirler. Metallerin bir kısmı biyolojik sistemler için gerekli olsalar da onlara sadece iz miktarda ihtiyaç duyulmaktadır ve toksik olabilmektedirler (Hollenberg, 2010). Metaller insanlar için muhtemelen bilinen ilk toksinlerdir. Kurşunun insanlar tarafından kullanımı M.Ö. 2000'lerden önce başlamıştır. Önceleri Yunan ve Romalılar metallerin sağlık üzerine potansiyel etkileri kadar toksik de olduğunu nakletmişlerdir. M.Ö. 370 yılında Hipokrat metal ekstraksiyonunda çalışan bir işçide abdominal kolit tanımlamıştır. Metaller insanlık tarihi boyunca çeşitli aletlerin, makinelerin ve mücevherlerin yapımı için kullanılmıştır. 80'den fazla element metal olarak sınıflandırılırken bunların yaklaşık 30'u insanlarda toksitenin bir türünü ürettiği rapor edilmiştir. Metallere maruz kalma çok ciddi toksikolojik sonuçlara yol açabilmektedir. Bu etkiler öncelikle maruz kalma tipine (su, gıda, ilaç sindirim, isoluma, cilt

emilimi), metalin formuna (elemental, tuz, partikül, buhar ve amalgam), doz ve maruz kalma frekansı ve uzunluğuna bağlıdır.

Doz-etki ve bireysel duyarlılık gibi farmakoloji ve toksikolojinin prensipleri metal toksitesine de uygulanabilmektedir. Gözlenen etki dozun bir fonksiyonu yada tümüyle maruz kalmanın hesaplanması sadece konsantrasyon ve metal miktarına değil aynı zamanda maruz kalma süresine de bağlıdır. Bu nedenle doz-etki ilişkisinin en önemli belirleyicisi zamandır, vücuttaki metal kalıntısı genellikle metalin yarı ömrü olarak ölçülmektedir.

Bu prensiplere bağlı akut toksitelerde olduğu gibi bazı metaller sinsi, kronik, uzun süreli hasar oluşturabilmektedir. Kurşuna maruz kalmada bireylerin zihinsel performansında azalmaya, krom ve arseniğin kansere sebep olması gibi. Faydalı yada toksik etkili olabilen biyolojik etkiye sahip bir metal, hücre membranının geçer ve hücreye girer, orada dönüşümlü yada dönüşümsüz olarak hücrenel bir hedefe bağlanabilir ve böylece spesifik kimyasal bir prosesi değiştirebilir. Toksik metallerle ilgili yaygın mekanizmalar; enzim inhibisyonunda yer alabilir, subselüler organellerin fonksiyon ve/veya yapısında yayılma yapabilir, DNA ile interaksiyon mutagenез yada karsinogeneze yola açabilir, proteinlerin kovalent modifikasyonu, çeşitli metal bağlı proteinlerdeki metallerle diğer kritik metallerin yer değişimi gerçekleşebilir ve çeşitli proteinlerin ekspresyonlarının regülasyonunda inhibitor yada stimulator etki gösterebilirler. Bunların sonucu olarak böbrek, sinir sistemi, solunum sistemi, endokrin, ve üreme sistemini içeren çeşitli organlar hasar görmektedir.

Diğer toksik maddelere benzemez şekilde metaller insanlar tarafından ne oluşturulur ne yok edilirler. Bununla birlikte formları değişebilmektedir, bu nedenle biyolojik yararlılıkları, aktiviteleri ve son olarak da toksiteleri değişebilmektedir. Daha önce belirtildiği gibi metal toksitesi için hedefler, genellikle hücrenel moleküller, makromoleküller, membranlar yada organeller olabilmektedir ve metallerin toksik etkileri genellikle toksikolojik hedeflerle serbest metal iyonlarının başlangıç interaksiyonlarını içermektedir (involve). Bu nedenle metal toksitesinden korunma metallothioneins (ağır metalleri bağlayan sistein'ce zengin protein grubu) gibi çeşitli proteinlerle toksik olmayan metal-protein komplekslerinin formasyonu ile oluşabilir.

Toksisite yaştan da etkilenmektedir, genellikle orta yaşlı bireylere göre çocuklar ve yaşlı insanlar daha fazla etkilenmektedir. Kontak dermatit gibi hipersensitivite reaksiyonları üreten bu metaller için diğer önemli toksikolojik değişken metale maruz kalan bireylerin

immün (bağıklık) durumudur.

Gıdalardaki ağır metal varlığının izlenmesi hem insanlarda hem de hayvanlarda toksik etkileri nedeniyle ilgi alanı olmuştur (Cabrera ve ak., 2003). Vücutta yüksek konsantrasyonlarda bulunabilmesine karşın alüminyum, berilyum, kadmiyum, kurşun ve civa gibi çok sayıda ağır metalin biyolojik fonksiyonu bilinmemektedir. Arsenik, bakır, demir ve nikel gibi diğerlerinin düşük seviyelerde gerekli yüksek seviyelerde toksik oldukları göz önünde tutulmalıdır (Rignell v ark., 2009; Cen ve ark. 2009). Genel olarak ağır metaller iki yolla temel metabolik fonksiyonlara zarar verirler. İlk olarak kalp, beyin böbrek, kemik ve karaciğer gibi vital organlar ve salgı bezlerinin fonksiyonlarına zarar verirler. İkinci olarak ise esansiyel mineraller gibi besin elementlerini uzaklaştırırlar ve onların biyolojik fonksiyonlarını tam olarak yapmalarını önlerler. Örneğin alüminyum esansiyel elementlerin alımını önleyen bir şelatördür ve bu nedenle kalsiyum, çinko ve bakır gibi bazı elementlerin kullanımına zarar verir (Couzy ve Mareschi, 1988). Bu metal Alzheimer hastalığı ataklarında gözlenmiştir (Harrington, 1994). Gelişmiş ülkelerde olduğu gibi kırsal populasyonlarının çoğunda hala geleneksel pişirme aletleri kullanılmaktadır. Örneğin toprak ve alüminyum kaplar, tahta kaşıklar. Dabonne ve ark., (2010) alüminyum potlarda pişirilen pirincin kontaminasyon seviyesinin 11 kat arttığı 1.6 dan 18.1 mg/g a çıktığını rapor etmişlerdir. Mineral kompozisyon analizinde ise toprak (kil) den yapılan mutfak aletlerinin alüminyum konsantrasyonunun 87.5 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

## **GEREÇ VE YÖNTEM**

Araştırmada bal (çam, kestane ve çiçek balı), polen (üçgül, narenciye, ticari polen), arı sütü ve arı ürünleri karışımları (ticari ürün) kullanılmıştır.

### **Toplam fenolik madde**

Örneklerinin toplam fenolik madde içeriği Folin-Ciocalteu metodundan modifikasyonlarla belirlenmiştir. Kısaca her bir bal örneği (1 g) 4 ml distile suda çözülecek vorteks kullanılarak karıştırılacak ve solüsyon Whatman No. 1. den süzölmüştür. Solüsyona (40 µl) 2400 µl su, 200 µL dilue edilmemiş Folin-Ciocalteu ayırıcı ve 600 µl sodyum karbonat (20 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) eklenecektir. Oda sıcaklığında 2 saat inkübasyondan sonra 765 nm de absorbans ölçölmüştür ve sonuçlar mg GAE/100 g ürün olarak ifade edilmiştir.

### **Antioksidan aktivite**

Örneklerde antioksidan aktivite fosfomolibden (Prieto et al., 1999) metoduna göre yapılmıştır. Kısaca 0.4 mL örnek eşit miktarda metanolla karıştırılacak, 4 mL ayıraç solüsyonu (0.6 M sülfürik asit, 28 mM sodyum fosfat ve 4 mM amonyum molibdat) ile karıştırılmıştır. Karışım vortekslenip 95 °C'deki su banyosunda 90 dakika bekletilmiş sürenin sonunda soğutularak absorbans 695 nm de ölçölmüştür. Antioksidan aktivite askorbik asit eşitliğine göre (mg AAE/1 g ürün) hesaplanmıştır

### **Antiradikal aktivite**

Örneklerin DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) radikallerine karşı koruyucu etkisi Brand-Williams (1995)'in metodundan minör modifikasyonlarla belirlenmiştir. Kısaca her bir örnek (1 g) vorteks kullanılarak 4 mL metanolde çözülmüş ve solüsyon Whatman No. 1. den filtre edilmiştir. 50 µL bal örneği 450 µL Tris-HCL ve 1000 µL of 6 x10<sup>-5</sup> mM DPPH ile karıştırılmıştır. Karışım 2 saat boyunca oda sıcaklığında ve karanlıkta bırakılıp 517 nm'de spektrofotometrik olarak absorbans ölçölmüştür Antiradikal aktivite aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

Antiradikal aktivite (%) = 100 x (kontrol absorbans - örnek absorbansı / kontrol absorbansı)

## **Metal analizi**

Örneklerde metal analizi (Cu, Cr, Fe, Al, Mn, Zn) için örnekler mikrodalga çözülmüştür. Örneklerde metal analizi HGA grafit fırınlı Perkin elmer AAnalyst 700 model (Norwalk, CT, USA) atomik absorpsiyon spektrofotometre ile yapılmıştır. Alev ölçümü için 10 cm uzunluğunda slot burner head , lamba ve air-acetylene alev kullanılmıştır. Zn, Mn ve Fe alev AAS de belirlenmiştir. Pirolitik kaplı grafit tüpler (Perkin Elmer part no. B3 001264) kullanılmıştır. Örnekler Perkin Elmer AS 800 oto sampler kullanılarak grafiti fırına enjekte edilmiştir. Örnekleri matriksten ayırmak için yöntem optimize edilmiştir. Yöntemin doğruluğu standart referans madde kullanılarak test edilmiştir. Milestone Ethos D (Soriso-Bg Italy) kapalı vessel emisyon sistemi (maksimum basınç 1450 psi, maksimum sıcaklık 300 °C ) kullanılırken teflon reaksiyon vesseller tüm emisyon prosedüründe kullanılmıştır. Tüm bal örneklerinde Mikrodalga emisyon prosedürü uygulanmıştır. Bir gram bal örneği mikrodalga emsiyon sisteminde 6 mL of HNO<sub>3</sub> (% 65) ve 2 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (% 30) emdirilmiş ve 10 ml deiyonize su ile dilue edilmiştir. Uygulanan Emisyon koşulları sırasıyla; 2 dk 250 W, 2 dk 0 W, 6 dk 250 W, 5 dk 400 W, 8 dk 550 W, vent: 8 dk.

## **İstatistiksel analiz**

Çalışma sonunda elde edilen verilere

## BULGULAR

Araştırma başlangıcında bal örneklerinin bioaktif özellikleri Tablo 1’de gösterilmiştir. Deneme başlangıcında ürün örnekleri kendi aralarında değerlendirildiğinde, toplam fenolik madde açısından en yüksek değere kestane balının sahip olduğu onu çam balı ve çiçek balının takip ettiği belirlenmiştir; sırasıyla 102.05, 45.22 ve 28.05 mg GAE/100 g. Arı poleni örneklerinin toplam fenolik madde içeriği bal örneklerinden yüksek bulunmuştur. Kendi içlerinde ise narenciye poleni en yüksek üçgül ve ticari (karışık) polenleri ise toplam fenolik madde içeriği açısından onu takip eden örnekler olmuştur, sırasıyla 1031, 1006 ve 739 mg GAE/100 g. Arı sütünün toplam fenolik madde değeri test edilen örnekler içerisinde en düşük değere sahiptir, 14.71 mg GAE/100 g. Arı ürünleri karışımları toplam fenolik madde açısından değerlendirildiğinde arı sütü, bal, polen ve propolis içeren karışımın diğerlerine göre en yüksek oranda fenolik madde içerdiği (227.66 mg GAE/100 g) bunu arı sütü, bal ve polenden oluşan karışım ile arı sütü bal karışımının onu takip ettiği ve en düşük toplam fenolik madde içeriğine ise arı sütü ve bal karışımının sahip olduğu tespit edilmiştir.

Deneme başlangıcında test edilen tüm örneklerin antioksidan aktivitesinin 7.64 ile 89.61 mg AAE/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bal örneklerinin antioksidan aktivitesi diğer arı ürünlerine göre yüksek bulunmuştur. Bal örnekleri içerisinde en yüksek antioksidan aktiviteye çam balı sahipken ( 89.61 mg GAE/100 g) onu kestane balı (84.86 mg GAE/100 g) ve çiçek balı (82.61 mg GAE/100 g) takip etmiştir. Polen örneklerinin antioksidan aktivitesi yüksekten düşüğe doğru sırasıyla; 47.53, 35.70 ve 35.0 mg GAE/100 g değerleriyle üçgül, narenciye ve ticari (karışık) polenler olmuştur. Arı ürün karışımlarında en yüksek antioksidan aktivitesi ise sırasıyla; arısütü + bal + polen, arı sütü + bal, arı sütü + bal +propolis ve arı sütü + bal + polen + propolis karışımlarında tespit edilmiştir. Arı sütünün antioksidan aktivitesi diğer arı ürünlerine göre düşük gözlenmiş olup 7.64 mg GAE/100 g olarak belirlenmiştir.

Deneme başlangıcında bal örnekleri içerisinde en yüksek antiradikal aktiviteye kestane balı sahip olmuştur;% 64.36. Onu çam balı ve çiçek balı takip etmiştir. Polen örneklerinin antiradikal aktivitesi birbirine yakın değerlerde bulunmuştur. Özellikle kestane balı ve çam polenin antiradikal aktivitesi % 98.68 ve 98.43 ile birbirine yakın değerlerdir. Arı ürünleri karışımları arasında toplam fenolik madde sonuçlarına benzer şekilde arı sütü + bal + polen ile arı sütü + bal + polen + propolis karışımlarının antiradikal aktivitesi diğer iki karışıma göre daha yüksek bulunmuştur (% 96.94 ve 96.59). Arı sütü + bal + propolis onları takip etmiş en düşük antiradikal aktivite ise arı sütü + bal karışımında gözlenmiştir; % 14.06. Tüm örnekler

içerisinde arı sütünün % 12.50 ile en düşük antiradikal aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.



**Tablo 1.** Balarısı ürünleri ve karışımlarının deneme başlangıcındaki biyoaktif özellikleri

Ürün	Toplam fenolik içerik (mg GAE/100 g±SD)	Antioksidant aktivite (mg AAE/g±SD)	Antiradikal aktivite (% inhibisyon±SD)
Çam Balı	45.21±2.22 <sup>c*</sup>	89.61±1.48 <sup>f</sup>	41.28±1.32 <sup>c</sup>
Çiçek Balı	28.05±2.53 <sup>b</sup>	82.61±0.88 <sup>e</sup>	22.45±2.64 <sup>b</sup>
Kestane Balı	102.05±1.68 <sup>e</sup>	84.86±3.88 <sup>e</sup>	64.36±1.05 <sup>d</sup>
Üçgül Polenı	1006.24±13.45 <sup>i</sup>	47.53±1.927 <sup>c</sup>	98.68±0.10 <sup>f</sup>
Narenciye Polenı	1031.40±8.45 <sup>j</sup>	35.70±3.94 <sup>b</sup>	95.83±2.14 <sup>f</sup>
Ticari Polen	739.12±14.39 <sup>h</sup>	35.01±5.96 <sup>b</sup>	98.41±0.64 <sup>f</sup>
Ürün-1 (Arı sütü+bal+propolis)	90.02±0.63 <sup>d</sup>	76.87±0.56 <sup>d</sup>	67.85±3.20 <sup>e</sup>
Ürün-2 (Arı sütü+bal+polen)	144.38±7.47 <sup>f</sup>	84.16±0.62 <sup>e</sup>	96.94±0.508 <sup>f</sup>
Ürün-3 (Arı sütü+bal+propolis+polen)	227.66±4.75 <sup>g</sup>	73.67±0.72 <sup>d</sup>	96.59±0.85 <sup>f</sup>
Ürün-4 (Arı sütü+bal)	38.21±0.21 <sup>bc</sup>	83.34±1.59 <sup>e</sup>	14.06±0.47 <sup>a</sup>
Arı Sütü	14.71±0.56 <sup>a</sup>	7.64±0.54 <sup>a</sup>	12.50±2.00 <sup>a</sup>

\*: Aynı sütündeki farklı harfler farklı istatistiki grupları temsil etmektedir (P< 0.05)

Arı ürünleri içerisinde 15 gün boyunca tahta, çelik, krom, plastik ve porselen kaşıklar tutulduktan sonra ürünlerin toplam fenolik madde, antioksidan ve antiradikal aktiviteler karşılaştırılmıştır (Tablo 2). Ballar açısından değerlendirildiğinde ballarda farklı materyalden kaşık kullanımının ölçülen parametrelere etkisi istatistiki anlamda önemli bulunmamıştır. Antioksidan aktivite açısından ise; çam balında en yüksek aktivite tahta kaşıқта çiçek ve kestane balında ise çelik kaşıқта gözlenmiştir. Çam balında antioksidan aktivite bakımından diğer kaşıklar arasında farklılık gözlenmezken, çiçek ve kestane ballarında en düşük değer krom kaşıқта tespit edilmiştir. Bu düşme istatistiki anlamda önemli olup en kötü etkilenmenin krom kaşıқта olduğu söylenebilir. Antiradikal aktivite bakımından çam balında en yüksek değer porselen kaşıқта en düşük değer ise yine krom kaşıқта, çiçek balında en yüksek değer çelik kaşıқта en düşük değer krom kaşıқта ve kestane balında en yüksek değer porselen ve çelik kaşıқта en düşük değer ise plastik kaşıқта gözlenmiştir.

Ballar açısından genel olarak değerlendirildiğinde özellikle krom kaşık kullanımının balların antioksidan ve antiradikal aktivitesinde düşüşe sebep olduğu tespit edilmiştir.

Polen örneklerinde farklı materyalden kaşık kullanımının etkileri değerlendirildiğinde; ticari (karışık) polenin ölçülen üç parametre açısından istatistiki olarak önemli bir farklılık belirlenmemiştir ( $P>0.05$ ). Bununla birlikte üçgül poleninde en düşük toplam fenolik madde içeriği tahta kaşık kullanımında belirlenirken diğer kaşık kullanımları arasında istatistiki olarak anlamlı fark gözlenmemiştir ( $P>0.05$ ). Üçgül poleninde en yüksek antioksidan aktivite porselen kaşık (51.15 mg AAE/g) iken en düşük aktivite krom kaşıқта 32.35 mg AAE/g) belirlenmiş olup, narenciye poleninde en düşük aktivite tahta kaşıқта gözlenirken diğer kaşık kullanımları arasında önemli fark tespit edilmemiştir ( $P>0.05$ ). En düşük antiradikal aktivite üçgül poleninde plastik ve krom kaşık, narenciye poleninde ise tahta kaşık kullanımındadır.

Arı ürünleri karışımlarında 15 gün boyunca farklı materyallerden kaşık kullanımının etkileri birbirinden farklı bulunmuştur. Toplam fenolik madde içeriği test edilen birinci karışım (arı sütü + bal + propolis)da en düşük tahta ve krom kaşıқта, ikinci karışım (arı sütü + bal + polen) en düşük plastik kaşık ve test edilen 3. Karışım da (arı sütü + bal + polen + propolis) en düşük tahta kaşık ve test edilen 4. karışım (arı sütü + bal) da en düşük tahta kaşık

bulunmuştur. Sonuç olarak test edilen bu üç ürünün karışımında tahta ve plastik kaşık kullanımının toplam fenolik madde içeriğinde olumsuz etki gösterdiği tespit edilmiştir. Antioksidan aktivitede ise; birinci karışımında tahta kaşık, ikinci karışımında plastik kaşık, üçüncü karışımında tahta ve dördüncü karışımında krom kaşığın aktivitelerde düşüşe sebep olduğu tespit edilmiştir.

Arı sütünde 15 gün boyunca farklı materyalden kaşık kullanımının etkileri toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite açısından istatistiki olarak önemli bulunmuştur ( $P<0.05$ ). Toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite açısından krom kaşığın bu parametrelerde en düşük değere sahip olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 2.** Farklı ürün ve farklı muamele gruplarının biyolojik özellikleri (15. Gün)

Ürün	Muamele	Toplam fenolik içerik (mg GAE/100 g±SD)	Antioksidan aktivite (mg AAE/g±SD)	Antiradikal aktivite (% inhibisyon±SD)
Çam Balı	Tahta Kaşık	44.11±2.16	87.36±1.43 <sup>b*</sup>	40.27±1.30 <sup>ab</sup>
	Çelik Kaşık	43.44±3.28	77.01±1.88 <sup>a</sup>	40.88±1.35 <sup>ab</sup>
	Krom Kaşık	42.80±0.97	77.69±1.57 <sup>a</sup>	38.87±0.39 <sup>a</sup>
	Plastik Kaşık	41.42±5.68	77.33±3.23 <sup>a</sup>	40.95±0.16 <sup>ab</sup>
	Porselen Kaşık	44.55±1.96	73.81±1.88 <sup>a</sup>	42.22±1.88 <sup>b</sup>
	<b>P</b>	-	*	*
Çiçek Balı	Tahta Kaşık	27.36±2.47	80.54±0.85 <sup>ab</sup>	21.90±2.57 <sup>ab</sup>
	Çelik Kaşık	27.48±1.77	85.18±2.59 <sup>d</sup>	23.36±0.22 <sup>b</sup>
	Krom Kaşık	25.32±3.12	77.24±1.45 <sup>a</sup>	19.65±2.19 <sup>a</sup>
	Plastik Kaşık	27.95±0.78	81.14±3.93 <sup>abc</sup>	20.44±0.87 <sup>ab</sup>
	Porselen Kaşık	26.61±0.54	82.97±1.52 <sup>cd</sup>	19.46±0.95 <sup>a</sup>
	<b>P</b>	-	*	*
Kestane Balı	Tahta Kaşık	99.56±1.63	82.73±3.77 <sup>ab</sup>	62.78±1.02 <sup>ab</sup>
	Çelik Kaşık	97.00±2.80	81.02±0.63 <sup>ab</sup>	64.31±1.80 <sup>b</sup>
	Krom Kaşık	97.21±5.04	79.69±2.20 <sup>a</sup>	62.60±0.98 <sup>ab</sup>
	Plastik Kaşık	92.49±4.37	83.37±2.49 <sup>ab</sup>	61.61±1.75 <sup>a</sup>
	Porselen Kaşık	94.27±3.49	84.44±1.14 <sup>b</sup>	69.23±0.43 <sup>c</sup>
	<b>P</b>	-	*	*

**Tablo 2.** Farklı ürün ve farklı muamele gruplarının biyolojik özellikleri (15. Gün) (Tablo 2. Devam)

Üçgül Poleni	Tahta Kaşık	981.69±13.12 <sup>a</sup>	46.34±1.86 <sup>cd</sup>	96.47±0.01 <sup>b</sup>
	Çelik Kaşık	1005.02±2.00 <sup>b</sup>	39.04±5.49 <sup>b</sup>	96.44±0.05 <sup>b</sup>
	Krom Kaşık	1013.69±9.34 <sup>b</sup>	32.34±1.53 <sup>a</sup>	96.35±0.07 <sup>ab</sup>
	Plastik Kaşık	1011.56±7.19 <sup>b</sup>	42.39±1.04 <sup>bc</sup>	96.27±0.09 <sup>a</sup>
	Porselen Kaşık	1016.77±1.03 <sup>b</sup>	51.15±2.20 <sup>d</sup>	96.42±0.04 <sup>b</sup>
<b>P</b>		*	*	*
Narenciye Poleni	Tahta Kaşık	1006.24±8.24	34.80±3.84 <sup>a</sup>	93.49±2.09 <sup>a</sup>
	Çelik Kaşık	1007.08±12.08	45.17±4.31 <sup>b</sup>	94.28±1.43 <sup>ab</sup>
	Krom Kaşık	1007.84±3.42	34.23±0.43 <sup>b</sup>	95.71±0.498 <sup>ab</sup>
	Plastik Kaşık	997.40±22.86	32.76±2.26 <sup>b</sup>	95.65±0.35 <sup>ab</sup>
	Porselen Kaşık	991.82±15.31	35.03±1.16 <sup>b</sup>	96.10±0.11 <sup>b</sup>
<b>P</b>		-	*	*
Ticari Polen	Tahta Kaşık	721.09±14.04	34.13±5.80	96.02±0.62
	Çelik Kaşık	734.69±15.61	32.68±1.62	96.33±0.63
	Krom Kaşık	735.03±9.49	39.30±3.10	96.39±0.86
	Plastik Kaşık	730.84±16.00	36.37±1.74	97.08±0.14
	Porselen Kaşık	734.16±24.99	40.20±5.59	96.84±0.01
<b>P</b>		-	-	-

**Tablo 2.** Farklı ürün ve farklı muamele gruplarının biyolojik özellikleri (15. Gün) (Tablo 2. Devam)

Ürün-1 (Arı sütü+bal+propolis)	Tahta Kaşık	87.82±0.61 <sup>a</sup>	74.94±0.54 <sup>a</sup>	66.19±3.12 <sup>a</sup>
	Çelik Kaşık	90.96±0.96 <sup>ab</sup>	83.23±0.26 <sup>c</sup>	70.82±1.38 <sup>c</sup>
	Krom Kaşık	89.09±3.58 <sup>a</sup>	79.48±0.93 <sup>b</sup>	69.75±1.35 <sup>ab</sup>
	Plastik Kaşık	91.03±1.05 <sup>ab</sup>	84.56±0.64 <sup>cd</sup>	66.91±3.01 <sup>ab</sup>
	Porselen Kaşık	93.98±1.10 <sup>b</sup>	86.36±2.45 <sup>d</sup>	77.40±0.29 <sup>d</sup>
<b>P</b>		*	*	*
Ürün-2 (Arı sütü+bal+polen)	Tahta Kaşık	140.85±7.29 <sup>b</sup>	82.05±0.60 <sup>bc</sup>	94.57±0.49 <sup>a</sup>
	Çelik Kaşık	151.55±12.78 <sup>b</sup>	80.34±0.31 <sup>b</sup>	93.91±2.72 <sup>a</sup>
	Krom Kaşık	145.09±8.18 <sup>b</sup>	80.85±1.47 <sup>b</sup>	94.36±0.61 <sup>a</sup>
	Plastik Kaşık	104.23±1.51 <sup>a</sup>	58.23±1.29 <sup>a</sup>	69.62±1.11 <sup>b</sup>
	Porselen Kaşık	150.19±5.50 <sup>b</sup>	83.25±1.27 <sup>c</sup>	93.92±0.83 <sup>a</sup>
<b>P</b>		*	*	*
Ürün-3 (Arı sütü+bal+propolis+polen)	Tahta Kaşık	222.10±4.63 <sup>a</sup>	71.83±0.69 <sup>a</sup>	94.23±0.83 <sup>bc</sup>
	Çelik Kaşık	250.26±7.28 <sup>b</sup>	75.24±0.88 <sup>b</sup>	94.31±0.63 <sup>bc</sup>
	Krom Kaşık	252.44±4.53 <sup>b</sup>	78.33±0.84 <sup>c</sup>	92.18±1.58 <sup>b</sup>
	Plastik Kaşık	256.30±7.46 <sup>b</sup>	85.92±0.24 <sup>e</sup>	87.21±3.35 <sup>a</sup>
	Porselen Kaşık	257.14±9.80 <sup>b</sup>	81.36±0.74 <sup>d</sup>	95.70±0.60 <sup>c</sup>
<b>P</b>		*	*	*
Ürün-4 (Arı sütü+bal)	Tahta Kaşık	37.27±0.20 <sup>b</sup>	81.25±1.54 <sup>a</sup>	13.71±0.46 <sup>c</sup>
	Çelik Kaşık	36.09±0.59 <sup>b</sup>	85.64±0.56 <sup>b</sup>	13.16±0.22 <sup>b</sup>
	Krom Kaşık	34.97±1.65 <sup>ab</sup>	79.17±0.60 <sup>a</sup>	12.53±0.17 <sup>a</sup>
	Plastik Kaşık	32.84±1.82 <sup>a</sup>	84.62±1.62 <sup>b</sup>	13.24±0.19 <sup>bc</sup>
	Porselen Kaşık	32.43±2.44 <sup>a</sup>	99.02±2.00 <sup>c</sup>	12.48±0.21 <sup>a</sup>
<b>P</b>		*	*	*
Arı Sütü	Tahta Kaşık	14.35±0.54 <sup>c</sup>	7.44±0.52 <sup>ab</sup>	12.19±1.95
	Çelik Kaşık	13.73±0.61 <sup>bc</sup>	8.60±0.68 <sup>bc</sup>	11.86±0.77
	Krom Kaşık	11.16±0.77 <sup>a</sup>	7.13±0.70 <sup>a</sup>	11.09±0.60
	Plastik Kaşık	14.19±0.74 <sup>c</sup>	8.16±0.69 <sup>ab</sup>	11.06±0.58
	Porselen Kaşık	12.60±0.92 <sup>b</sup>	9.66±0.55 <sup>c</sup>	10.48±0.02
<b>P</b>		*	*	-

\*: Aynı ürün grubu içinde aynı sütündeki farklı harfler farklı istatistiki grupları temsil etmektedir (P< 0.05)

Farklı materyalden kaşıkların 30. gün sonrasında bu araştırmada test edilen balların toplam fenolik madde değerleri üzerine etkisi istatistiki olarak önemli değildir ( $P>0.05$ ). Bununla birlikte antioksidan aktivite üzerine etkileri arasında istatistiki olarak anlamlı fark tespit edilmiştir ( $P<0.05$ ). Çam balında en yüksek antioksidan aktivite tahta kaşık kullanımında gözlenirken diğer kaşık kullanımları arasında fark yoktur ( $P>0.05$ ). Çiçek ve kestane balında ise en düşük aktivite krom kaşık kullanımında tespit edilmiştir. Antiradikal aktivite açısından ise; çam balında krom kaşık, çiçek balında krom ve plastik kaşık, kestane balında ise yine krom kaşık en düşük antiradikal aktiviteye sebep olmuştur.

Araştırmada 30. günden sonra polen örneklerinde test edilen parametreler karşılaştırıldığında ticari polen (karışık polen) de kaşıklar arasında istatistiki olarak anlamlı fark tespit edilmemiştir ( $P>0.05$ ). Bununla birlikte üçgül poleninde krom kaşık, narenciye poleninde ise krom ve plastik kaşık en düşük antioksidan aktiviteye sahip olmuşlardır. Antiradikal aktivite açısından ise; üçgül poleninde tahta ve krom kaşık, narenciye poleninde ise tahta kaşık en düşük aktiviteye sebep olmuştur.

Denemenin 30. Gününde arı ürünleri karışımları üzerine etkiler değerlendirildiğinde birinci karışımda; tahta ve krom kaşık toplam fenolik madde, tahta kaşık hem antioksidan hem de antiradikal aktivitede düşüşe sebep olmuştur. İkinci karışımda; plastik kaşık hem toplam fenolik madde hem de antioksidan ve antiradikal aktivitede düşüşe sebep olmuştur. Üçüncü karışımda tahta kaşık toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite plastik kaşık ise antiradikal aktivitenin düşmesine sebep olmuştur. Dördüncü karışımda ise; krom ve plastik kaşık toplam fenolik madde, krom kaşık hem antioksidan aktivite hem de antiradikal aktivitenin düşmesine sebep olmuştur ( $P<0.05$ ) (Tablo 3).

Arı sütünde denemenin 30 gününde krom kaşık toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitede anlamlı düşüşe sebep olmuştur. Antiradikal aktivite açısından farklı kaşık kullanımının etkisi arasındaki fark istatistiki olarak anlamlı değildir ( $P>0.05$ ).

**Tablo 3.** Farklı ürün ve farklı muamele gruplarının biyolojik özellikleri (30. Gün)

Ürün	Muamele	Toplam fenolik içerik (mg GAE/100 g±SD)	Antioksidan aktivite (mg AAE/g±SD)	Antiradikal aktivite (% inhibisyon±SD)
Çam Balı	Tahta Kaşık	41.90±2.05	85.18±1.40 <sup>b*</sup>	39.26±1.27 <sup>ab</sup>
	Çelik Kaşık	41.26±3.12	75.09±1.83 <sup>a</sup>	39.86±1.31 <sup>ab</sup>
	Krom Kaşık	40.66±0.92	75.75±1.54 <sup>a</sup>	37.90±0.38 <sup>a</sup>
	Plastik Kaşık	39.34±5.39	75.40±3.15 <sup>a</sup>	39.92±0.15 <sup>ab</sup>
	Porselen Kaşık	42.32±1.86	71.97±1.83 <sup>a</sup>	41.17±1.83 <sup>b</sup>
	<b>P</b>	-	*	*
Çiçek Balı	Tahta Kaşık	25.99±2.34	78.52±0.83 <sup>ab</sup>	21.35±2.51 <sup>ab</sup>
	Çelik Kaşık	26.11±1.68	83.05±2.53 <sup>c</sup>	22.78±0.22 <sup>b</sup>
	Krom Kaşık	24.05±2.96	75.30±1.41 <sup>a</sup>	19.16±2.14 <sup>a</sup>
	Plastik Kaşık	26.55±0.74	79.11±3.84 <sup>abc</sup>	18.97±0.92 <sup>a</sup>
	Porselen Kaşık	25.28±0.51	80.90±1.48 <sup>bc</sup>	19.93±0.85 <sup>ab</sup>
	<b>P</b>	-	*	*
Kestane Balı	Tahta Kaşık	94.58±1.55	80.66±3.68 <sup>ab</sup>	61.21±0.99 <sup>ab</sup>
	Çelik Kaşık	92.15±2.66	79.00±0.61 <sup>ab</sup>	61.04±0.95 <sup>ab</sup>
	Krom Kaşık	92.35±4.79	77.70±2.14 <sup>a</sup>	62.70±1.75 <sup>b</sup>
	Plastik Kaşık	87.86±4.15	81.28±2.43 <sup>ab</sup>	60.07±1.70 <sup>a</sup>
	Porselen Kaşık	89.56±3.31	82.33±1.11 <sup>b</sup>	67.50±0.42 <sup>c</sup>
	<b>P</b>	-	*	*



**Tablo 3.** Farklı ürün ve farklı muamele gruplarının biyolojik özellikleri (30. Gün) (Tablo 3. Devam)

Üçgül Poleni	Tahta Kaşık	932.60±12.46 <sup>a</sup>	45.1870±1.82 <sup>cd</sup>	93.87±0.09 <sup>a</sup>
	Çelik Kaşık	954.77±1.90 <sup>b</sup>	41.3356±1.01 <sup>bc</sup>	94.03±0.05 <sup>b</sup>
	Krom Kaşık	963.01±8.88 <sup>b</sup>	31.5366±1.49 <sup>a</sup>	93.94±0.06 <sup>ab</sup>
	Plastik Kaşık	960.99±6.83 <sup>b</sup>	38.0644±5.35 <sup>b</sup>	94.05±0.00 <sup>b</sup>
	Porselen Kaşık	965.93±0.97 <sup>b</sup>	49.8726±2.15 <sup>d</sup>	94.01±0.04 <sup>b</sup>
	<b>P</b>	*	*	*
Narenciye Poleni	Tahta Kaşık	955.93±7.83	33.9374±3.74 <sup>b</sup>	91.15±2.04 <sup>a</sup>
	Çelik Kaşık	956.73±11.48	44.0483±4.20 <sup>a</sup>	91.93±1.39 <sup>ab</sup>
	Krom Kaşık	957.45±3.25	33.3789±0.41 <sup>b</sup>	93.32±0.48 <sup>ab</sup>
	Plastik Kaşık	947.53±21.72	31.9428±2.20 <sup>b</sup>	93.26±0.34 <sup>ab</sup>
	Porselen Kaşık	942.23±14.54	34.1550±1.13 <sup>b</sup>	93.70±0.11 <sup>b</sup>
	<b>P</b>	-	*	*
Ticari Polen	Tahta Kaşık	685.04±13.33	33.2774±5.66	93.62±0.61
	Çelik Kaşık	697.96±14.83	31.8703±1.58	93.92±0.61
	Krom Kaşık	698.28±9.01	38.3256±3.02	93.98±0.84
	Plastik Kaşık	694.30±15.20	35.4678±1.70	94.65±0.13
	Porselen Kaşık	697.45±23.74	39.1959±5.45	94.42±0.01
	<b>P</b>	-	-	-

**Tablo 3.** Farklı ürün ve farklı muamele gruplarının biyolojik özellikleri (30. Gün) (Tablo 3. Devam)

Ürün-1 (Arı sütü+bal+propolis)	Tahta Kaşık	83.43±0.58 <sup>a</sup>	73.07±0.53 <sup>a</sup>	64.54±3.04 <sup>a</sup>
	Çelik Kaşık	86.41±0.91 <sup>ab</sup>	77.49±0.91 <sup>b</sup>	69.05±1.35 <sup>b</sup>
	Krom Kaşık	84.63±3.46 <sup>a</sup>	81.15±0.26 <sup>c</sup>	68.01±1.32 <sup>ab</sup>
	Plastik Kaşık	86.48±1.00 <sup>ab</sup>	82.45±0.63 <sup>cd</sup>	65.24±2.94 <sup>ab</sup>
	Porselen Kaşık	89.28±1.05 <sup>b</sup>	84.20±2.39 <sup>d</sup>	75.46±0.28 <sup>c</sup>
<b>P</b>		*	*	*
Ürün-2 (Arı sütü+bal+polen)	Tahta Kaşık	133.81±6.92 <sup>b</sup>	80.00±0.58 <sup>bc</sup>	92.21±0.47 <sup>b</sup>
	Çelik Kaşık	143.97±12.14 <sup>b</sup>	78.33±0.30 <sup>b</sup>	91.57±2.65 <sup>b</sup>
	Krom Kaşık	137.84±7.77 <sup>b</sup>	78.83±1.43 <sup>b</sup>	92.00±0.60 <sup>b</sup>
	Plastik Kaşık	99.02±1.44 <sup>a</sup>	56.77±1.26 <sup>a</sup>	67.88±1.09 <sup>a</sup>
	Porselen Kaşık	142.68±5.22 <sup>b</sup>	81.17±1.23 <sup>c</sup>	91.58±0.81 <sup>b</sup>
<b>P</b>		*	*	*
Ürün-3 (Arı sütü+bal+propolis+polen)	Tahta Kaşık	210.99±4.40 <sup>a</sup>	70.03±0.67 <sup>a</sup>	91.88±0.81 <sup>bc</sup>
	Çelik Kaşık	237.74±6.92 <sup>b</sup>	73.36±0.85 <sup>b</sup>	91.95±0.61 <sup>bc</sup>
	Krom Kaşık	239.81±4.30 <sup>b</sup>	76.37±0.82 <sup>c</sup>	89.87±1.54 <sup>b</sup>
	Plastik Kaşık	243.48±7.09 <sup>b</sup>	83.78±0.23 <sup>e</sup>	85.03±3.27 <sup>a</sup>
	Porselen Kaşık	244.28±9.31 <sup>b</sup>	79.32±0.73 <sup>d</sup>	93.31±0.59 <sup>c</sup>
<b>P</b>		*	*	*
Ürün-4 (Arı sütü+bal)	Tahta Kaşık	35.41±0.19 <sup>b</sup>	79.22±1.51 <sup>a</sup>	13.37±0.44 <sup>c</sup>
	Çelik Kaşık	34.28±0.56 <sup>b</sup>	83.50±0.55 <sup>b</sup>	12.83±0.21 <sup>b</sup>
	Krom Kaşık	30.81±2.32 <sup>a</sup>	77.19±0.59 <sup>a</sup>	12.22±0.17 <sup>a</sup>
	Plastik Kaşık	31.20±1.73 <sup>a</sup>	82.51±1.58 <sup>b</sup>	12.91±0.19 <sup>bc</sup>
	Porselen Kaşık	33.22±1.56 <sup>ab</sup>	96.54±1.95 <sup>c</sup>	12.17±0.21 <sup>a</sup>
<b>P</b>		*	*	*
Arı Sütü	Tahta Kaşık	13.63±0.51 <sup>c</sup>	7.26±0.51 <sup>ab</sup>	11.89±1.90
	Çelik Kaşık	13.04±0.58 <sup>bc</sup>	8.39±0.66 <sup>bc</sup>	11.56±0.75
	Krom Kaşık	10.60±0.73 <sup>a</sup>	6.95±0.68 <sup>a</sup>	10.82±0.58
	Plastik Kaşık	13.48±0.70 <sup>c</sup>	7.96±0.67 <sup>ab</sup>	10.79±0.57
	Porselen Kaşık	11.97±0.88 <sup>b</sup>	9.42±0.54 <sup>c</sup>	10.21±0.02
<b>P</b>		*	*	-

\*: Aynı ürün grubu içinde aynı sütündeki farklı harfler farklı istatistiki grupları temsil etmektedir (P< 0.05)

Arı ürünleri ve karışımlarından oluşan deneme materyallerimizde farklı kaşıklarla 15 gün ve 1 ay depolanması neticesinde oluşan ağır metal değişiklikleri de belirlenmiştir. Bu analiz neticesinde plastik, tahta ve porselen kaşık kullanımında 15 gün ve 1 ay depolama sonucunda istatistiki anlamda önemli olacak bir değişiklik gözlenmemiştir. Bununla birlikte özellikle krom ve çelik kaşık kullanımında bazı metal içeriklerinde değişiklikler gözlenmiştir. Arı ürünlerinin metal içerikleri ortalama değerler üzerinden hesaplanmıştır. Arı ürünlerinde çelik kaşık kullanımında 0. Ve 15. Gün ile 30. Gün değerleri incelendiğinde bakır, krom, demir ve çinko açısından tespit edilen farklılık istatistiki olarak önemli bulunurken ( $P<0.05$ ), alüminyum, mangan ve nikel açısından tespit edilen farklılık istatistiki olarak önemli bulunmamıştır ( $P>0.05$ ). Ürünlerde bakır içeriği 15. günde değişiklik göstermezken 30. günde anlamlı oranda artış göstermiştir. Krom ve demir içeriği 15. ve 30. günlerde önemli oranda artmış, çinko içeriği ise 15. günde artış gösterirken 30. günde görülen artış 15. günden farklı bulunmamıştır. (Tablo 4).

**Tablo 4.** İçerisinde Çelik Kaşık bulunan arı ürünlerinin dönemlere göre ağır metal içeriklerindeki değişimler ( $\mu\text{g}/\text{kg}\pm\text{SH}.*$ )

Ağır metaller	Dönemler		
	0. Gün	15. Gün	30. Gün
<b>Bakır (Cu)</b>	45.22±3.20 <sup>a**</sup>	53.28±3.21 <sup>a</sup>	69.31±3.17 <sup>b</sup>
<b>Krom (Cr)</b>	6.87±0.35 <sup>a</sup>	8.59±0.36 <sup>b</sup>	10.46±0.36 <sup>c</sup>
<b>Demir (Fe)</b>	7.05±0.44 <sup>a</sup>	9.75±0.49 <sup>b</sup>	11.61±0.53 <sup>c</sup>
<b>Alüminyum (Al)</b>	202.47±13.97	216.33±14.09	230.61±14.77
<b>Mangan (Mn)</b>	3.34±0.27	3.63±0.31	3.81±0.31
<b>Çinko (Zn)</b>	5.93±0.32 <sup>a</sup>	6.21±0.33 <sup>ab</sup>	6.99±0.39 <sup>b</sup>
<b>Nikel (Ni)</b>	7.13±0.95	7.99±1.05	9.24±1.10

\*: Ortalamalar tripletlerden elde edilmiştir.

\*\* : Aynı satırdaki farklı harfler farklı istatistiki grupları temsil etmektedir ( $P<0.05$ ).

Krom kaşık bulundurulmuş ürünlerde bakır, krom, demir, çinko ve nikel açısından önemli farklılık tespit edilirken alüminyum ve mangan açısından gözlenen farklılık istatistiki anlamda önemli bulunmamıştır. Bakır açısından 15. günde gözlenen artış 0. günden farklı değilken 30. günde bu artış ilk günden önemli oranda farklıdır. Krom, çinko ve nikel açısından 15. Ve 30. günde görülen artış 0. günden önemlidir ( $P<0.05$ ). (Tablo 5).

**Tablo 5.** İçerisinde Krom Kaşık bulunan arı ürünlerinin dönemlere göre ağır metal içeriklerindeki değişimler ( $\mu\text{g}/\text{kg}\pm\text{SH}.*$ )

Ağır metaller	Dönemler		
	0. Gün	15. Gün	30. Gün
<b>Bakır (Cu)</b>	45.29 $\pm$ 3.20 <sup>a**</sup>	51.58 $\pm$ 3.31 <sup>ab</sup>	58.12 $\pm$ 3.19 <sup>b</sup>
<b>Krom (Cr)</b>	6.88 $\pm$ 0.35 <sup>a</sup>	13.56 $\pm$ 0.38 <sup>b</sup>	18.38 $\pm$ 0.36 <sup>c</sup>
<b>Demir (Fe)</b>	7.05 $\pm$ 0.44 <sup>a</sup>	12.67 $\pm$ 0.57 <sup>b</sup>	18.56 $\pm$ 0.53 <sup>c</sup>
<b>Alüminyum (Al)</b>	202.42 $\pm$ 13.97	216.83 $\pm$ 14.90	220.36 $\pm$ 13.95
<b>Mangan (Mn)</b>	3.34 $\pm$ 0.27	3.78 $\pm$ 0.29	4.16 $\pm$ 0.32
<b>Çinko (Zn)</b>	5.93 $\pm$ 0.32 <sup>a</sup>	7.23 $\pm$ 0.36 <sup>b</sup>	10.45 $\pm$ 0.55 <sup>c</sup>
<b>Nikel (Ni)</b>	7.13 $\pm$ 0.95 <sup>a</sup>	10.44 $\pm$ 1.13 <sup>b</sup>	17.04 $\pm$ 1.27 <sup>c</sup>

\*: Ortalamalar tripletlerden elde edilmiştir.

\*\* : Aynı satırdaki farklı harfler farklı istatistiki grupları temsil etmektedir (P<0.05).

## TARTIŞMA VE SONUÇ

Kestane balının toplam fenolik madde içeriği, antioksidan ve antiradikal aktivitesi çam ve çiçek ballarından yüksektir. Kestane balını çam takip etmiştir. Bu sonuç literatürle uyumludur, literatürde koyu renkli balların toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitesinin açık renkli ballara göre yüksek olduğu bildirilmiştir (Buratti v ark., 2007). Farklı botanik orijine sahip arı polenlerinin toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitesi istatistiki olarak birbirinden farklılık gösterirken, antiradikal aktivite bakımından farklılık belirlenmemiştir. İncelenen polenler içerisinde narenciye poleninin biyoaktif değeri üçgül arı poleninden ve ticari polenden yüksek bulunmuştur. Arı polenlerinin biyoaktif özellikleri (TF içeriği, AO ve AR aktivite) test edilen ballardan oldukça yüksektir. Arı ürünleri içerisinde polen ve propolisin biyoaktif özelliği bal ve arı sütünden yüksektir. Bu durum literatürde sıklıkla vurgulanmaktadır. Nitekim bu araştırma sonuçları da bu değerlendirme ile uyumludur. Arı ürünleri karışımına polen ve propolisin yer aldığı örneklerin aktivitesi atmaktadır. Bununla birlikte arı sütü + bal + propolis karışımının aktivitesi arı sütü + bal + polenden daha yüksek olması beklenirken bu şekilde olmamıştır. Bunun sebebi ise propolisin biyoaktif özelliği polenden yüksektir ancak karışımda kullanılan miktarı düşüktür.

Arı sütü arı ürünleri içerisinde bala yakın yada baldan düşük olmak üzere biyoaktif özelliğe sahiptir. Bu literatür verilerine uyumlu olarak arı sütünün aktiviteleri test edilen tüm örneklerden düşük bulunmuştur.

Arı ürünleri karışımları içerisinde Apimix'in daha fazla toplam fenolik madde ve daha yüksek antiradikal aktivite göstermesi tüm arı ürünlerini bira arada bulundurması ve özellikle polen ve propolis içermesine atfedilmiştir.

Farklı kaşıklarla muamele sonucunda araştırma sonuçlarından elde edilen sonuçlar şu şekildedir;

- 1) Balların bir ay farklı kaşık materyalleri ile birlikte depolanması neticesinde toplam fenolik madde içeriği, antioksidan ve antiradikal aktivitelerinde düşme gözlenmiştir.
- 2) Balların farklı kaşık materyalleri ile depolanması neticesinde toplam fenolik madde içeriği değişmemiştir.
- 3) Toplam antioksidan aktivite her üç balda da en yüksek porselen ve çelik kaşıқта gözlenirken en düşük aktivite tahta ve krom kaşık kullanılan ballarda olmuştur.
- 4) Anitradikal aktivite bakımından ise en yüksek değer yine porselen ve çelik kaşık kullanılan ballarda gözlenirken tahta, krom ve plastik kaşık materyalleri kullanıldığında aktivite düşmüştür.

Arı ürünleri karışımlarına farklı kaşık materyallerinin etkisi bal ve polenden kısmen farklılık göstererek plastik kaşık kullanımının olumsuz etkisi daha belirgindir.

Sonuç olarak biyoaktif özellik üzerine porselen ve çelik kaşık olumsuz etki göstermezken tahta, plastik ve krom kaşıklar olumsuz etki göstermektedir. Arı sütü ve bal, arı ürünlerinin asidik karakteri nedeniyle krom kaplama materyalinin olumsuz etki etmiş olabileceği düşünülmektedir. Yine bu asidik karakterin tahta kaşıklarının aşınmayı önlemek için yüzey kaplama materyali olarak kullanılan cila, vernik gibi malzemelerin reaksiyona girmiş olabileceğini düşündürmektedir. Plastik materyaller ise styrene, 1,3-butadiene, melamine, formaldehide, acrylamide, di-2-ethylhexyl phthalate, di-2-ethylhexyl adipate, vinyl chloride and bisphenol A gibi zararlı kimyasallar içerebildiğinden özellikle sıcak ve asidik karakterli gıdalarda kullanımı önerilmemektedir. Bu kimyasalların endokrin bozucu, kanserojen ve/veya gelişim bozukluklarına yol açıcı etkileri olabilmektedir. Bu zararlı maddelerin gıdaya geçişi, plastiğin ve gıdanın kimyasal özelliğine, paketlenme, işleme ve depolama sıcaklığına, UV ışınıyla temasa ve saklama süresine göre değişebilmektedir. Yağlı

ve asitli gıdalarla temas, gıdanın plastik kapta ısıtılması ya da plastik bardağa sıcak içecek konması, eski, çizilmiş plastiklerin kullanımı ve bazı deterjanlar, geçiş riskini arttırmaktadır. Bu nedenle söz konusu bu kaşık materyallerinin arı ürünleri tüketiminde kullanılmaması tavsiye edilmektedir. Bunun yerine kaliteli çelik ve porselen kaşıklar günlük tüketimde en elverişli kaşık materyalleri olarak öngörülmektedir.

## **KAYNAKLAR**

- Bankova V. 2005. Recent trends and important developments in propolis research. Evidence-based Complementary and Alternative Medicine, 2(1): 29-32.
- Bankova V, Popova M, Trusheva B. 2007. Plant origin of propolis: Latest developments and importance for research and medicinal use, In Marghitas, L A; Dezmirean, D (Eds) Apicultura - De la stinta la agribusiness si apiterapie, Editura Academic Pres; Cluj Napoca, pp 40-46.
- Bogdanov, S., Haldimann, M. 2006. Minerals in honey: environmental. geographical and botanical aspects. Journal of Apicultural Research, 46: 269-275.
- Bogdanov S., Jurendic T., Sieber R., Gallmann P. 2008. Honey for Nutrition and Health: A Review. Journal of American College Nutrition, 27(6): 677-689.
- Buratti S., Benedetti S., Cosio MS. 2007. Evaluation of the antioxidant power of honey, propolis and royal jelly amperometric flow injection analysis. Talanta, 71: 1387-1392.
- Cabrera C, Lloris F, Gimenez R, Olalla M, Lopez C. 2003. Mineral content in legume and nuts: Contribution to the Spanish dietary intake. Science of the Total Environment, 308: 1-14.
- Campos, MG, Cunha A, Markham KR. 1977. Bee Products Chemical Composition and Application in Mizrahi A, Lensky Y.(Eds), Bee-Pollen Composition, Properties, and Applications, Plenum Press, New York, pp. 93-100.
- Chen X, Zhu G, Jin T, Gu S. 2009. Effects of cadmium of forearm bone density after reduction of exposure for 10 years in a Chinese population. Environment International 38(8): 1164-1168.
- Couzy, G, Mareschi DR. 1988. Nutritional implications of interactions between minerals. Cahier Nutrition Dietetique, 2: 154-162.

- Dabonne S, Koffi BPK, Kouadio EJP, Koffi AG, Due EA, Kouame LP. 2010. Traditional Utensils: Potential Sources of poisoning by heavy metals. *British Journal of Pharmacology and Toxicology*, 1(2): 90-92.
- Gonzalez G, Hinojo MJ, Mateo R, Medina A, Jimenez M. 2005. Occurrence of mycotoxin producing fungi in bee pollen. *International Journal of Food Microbiology*, 105: 1-9.
- Hallberg L. 1984. Iron, nutrition review's present knowledge in nutrition, 5th ed. The Nutrition Foundation Inc., Washington, DC.
- Harrington C. 1984. Alzheimer's disease-like changes. *Lancet*, 343: 933-997.
- Haro A, Aliaga IL, Lisbona F, Barrionuevo M, Alferez MJM, Campos MS. 2000. Beneficial effect of pollen and/or propolis on the metabolism of iron. Calcium. Phosphorus, and magnesium in rats with nutritional ferropenic anemia. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 48: 5715-5722.
- Nagai T, Inoue R, Suzukia N, Nagashima T. 2006. Antioxidant properties of enzymatic hydrolysates from royal jelly. *Journal of Medicinal Food*, 9: 363-367.
- Ötleş S. 1995. Bal ve Bal Teknolojisi. Alaşehir Meslek Yüksekokulu Yayınları No: 2, İzmir.
- Rignell-Hydbom A, Skerfving S, Lundh T, Lindh CH, Elmstahl S, Bjellerup P, Jönsson BA, Strömberg U, Akesson A. 2009. Exposure to cadmium and persistent organochlorine pollutants and its association with bone mineral density and markers of bone metabolism on postmenopausal women. *Environmental Research*, 109(8): 991-996.
- Sanz ML, Dolores Del Castillo M, Corzo N, Olano A. 2003. 2-Furoylmethyl amino acids and Hydroxymethylfurfural as indicators of honey quality. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 51: 4278-4283.