Әл – Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

ӘОЖ 54:638 (574) (043) Қолжазба құқығында

ОҢАЛБЕК ДАМИРА ДҮЙСЕМБЕККЫЗЫ

Қазақстандағы ара өнімдерін химиялық талдау және биологиялық белсенділігі

8D05301 – Химия

Философия докторы (PhD) дәрежесін алуға арналған диссертация

Отандық ғылыми жетекші:
х.ғ.к., қауымд. профессор
Ескалиева Б.К.

Шетелдік ғылыми жетекші:
Dr. Professor Ozturk M.
Мугла, Түркия

Қазақстан Республикасы
Алматы қаласы, 2024

МАЗМҰНЫ

	НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	5
	АНЫҚТАМАЛАР	6
	ТҮСІНІКТЕМЕ ЖӘНЕ ҚЫСҚАРТУЛАР	7
	КІРІСПЕ	8
1	**НЕГІЗГІ БӨЛІМ**	**12**
1.1	**Ара өнімдері туралы мағлұмат**	**12**
1.2	**Балдың физика – химиялық қасиеттері**	**18**
1.2.1	Көмірсулар көрсеткіші	18
1.2.2	Ылғалдылық және су белсенділігі A_w	18
1.2.3	Қышқылдылық және pH көрсеткіштері	19
1.2.4	Күлділік және электр өткізгіштік	20
1.2.5	ГМФ көрсеткіші	21
1.2.6	Диастаза белсенділігі	21
1.2.7	Әртүрлі құрлықтардағы *Apis mellifera L.* балының физико – химиялық сипаттамасы	22
1.3	**Ара өнімдерінің химиялық құрамы**	**22**
1.3.1	Көмірсулар	30
1.3.2	Ақуыздар	32
1.3.3	Органикалық қышқылдар	33
1.3.4	Дәрумендер	33
1.3.5	Минералды заттар	34
1.3.6	Фенолды қосылыстар	35
1.3.7	Ұшқыш органикалық қосылыстар	35
1.4	**Ара өнімдерінің биологиялық белсенділіктері**	**36**
1.4.1	Ара өнімдерінің тотығу үрдісін тежеу белсенділігі	39
2	**ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ**	**43**
2.1	**Балдың тозаңын талдау**	**43**
2.2	**Балдың физика – химиялық талдауы**	**43**
2.2.1	Ылғалдылық мәнін анықтау	43
2.2.2	Электрөткізгіш көрсеткішін анықтау	44
2.2.3	Бос қышқылдық пен pH көрсеткіштерін анықтау әдісі	44
2.2.4	Пролин көрсеткішін талдау	44
2.2.5	Диастаза мөлшерін анықтау	45
2.2.6	Балдағы қант құрамын анықтау әдісі	45
2.3	**Ара өнімдерінен экстракт алу жолдары**	45
2.3.1	Бал сынамаларынан экстракт алу	45
2.3.2	Прополис сынамаларынан экстракт алу жолы	46
2.4	**Ара өнімдерінің құрамын хроматографиялық әдістермен зерттеу**	**47**
2.4.1	ЖЭСХ әдісі арқылы фенолды қосылыстар құрамын талдау	47
2.4.2	Петролейн эфир экстракциясын силилдеу	49
2.4.3	ГХ-МС көмегімен органикалық қосылыстар құрамын зерттеу	49
2.4.4	Ароматты қосылыстар құрамын зерттеу	50

2.5 Тотығу үрдісін тежеу белсенділікті анықтау әдістері 51
2.5.1 Жалпы тотығу үрдісін тежеу белсенділігін анықтау (β – каротин-линол қышқылы әдісі) 51
2.5.2 DPPH бос радикалдарды жою белсенділігі 51
2.5.3 ABTS катионының радикалды түссіздену белсенділігін талдау 52
2.5.4 Мыстың тотығу үрдісін тежеу қабілетін төмендету (CUPRAC) 52
2.6 Ферменттерді тежеу белсенділігін анықтау әдістері 52
2.6.1 Ацетилхолинэстераза (AChE) және бутирилхолинэстеразаны (BChE) тежеу белсенділігі 52
2.6.2 Уреазаны тежеу белсенділігін анықтау 53
2.6.3 Тирозиназаны тежеу белсенділігін анықтау 53
3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ 55
3.1 Қарақұмық балы 55
3.1.1 Мелиссопалинологиялық және физика-химиялық талдау 55
3.1.2 Фумар қышқылы және фенол қосылыстарының нәтижелері 58
3.1.3 Тотығуға қарсы белсенділік 64
3.1.4 Ферменттердің тежеу белсенділігі 67
3.1.5 Қарақұмық бал сынамаларының хемометриялық талдауларының нәтижелері 68
3.2 Жыңғыл және Ошаған бал сынамалары 74
3.2.1 Мелиссопалинологиялық талдау 74
3.2.2 Гүл балының физика-химиялық талдауы 75
3.2.3 Гүл бал үлгілерінің HPLC-DAD әдісімен талдау нәтижелері 78
3.2.4 Гүл бал үлгілерінің тотығуға қарсы және ферменттерді тежеу белсенділігі 87
3.2.6 Гүл бал үлгілерінің хемометриялық талдау нәтижелері 91
3.3 Күнбағыс бал сынамалары 95
3.3.1 Мелиссопалинологиялық талдау нәтижелерін талқылау 95
3.3.2 Физика-химиялық талдау нәтижелері 96
3.3.3 HPLC-DAD әдісі арқылы жүргізілген талдау нәтижелері 99
3.3.4 Күнбағыс сынамаларының биологиялық белсенділігі 105
3.4 Қазақстан бал сынамаларының ұшқыш заттар құрамы 106
3.4.1 Бал сынамаларынан ұшқыш заттарды ГХ-МС бу-қатты фазалы микроэкстракция әдіспен талдау нәтижелері 106
3.4.2 Бал сынамаларындағы ароматты қосылыстар (ұшқыш заттар) құрамына статистикалық талдау 114
3.5 Прополис сынамалары 120
3.5.1 Прополис үлгілерінің құрамын ГХ-МС әдісі арқылы химиялық талдау 120
3.5.2 Прополис сынамаларының HPLC-DAD талдауы 123
3.5.3 Прополис сынамаларының ароматты қосылыстар құрамы 126
3.5.4 Прополис үлгілерінің тотығу үрдісін және ферменттік тежеу белсенділік нәтижелерін талқылау 131
ҚОРЫТЫНДЫ 133

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ 135

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

МЕМСТ 31766—2012 Монофлоралды бал. Техникалық талаптар
МЕМСТ 31768—2012 Табиғи бал. Гидроксиметилфурфуралды анықтау әдістері
МЕМСТ 31769—2012 Бал. Тозаң түйірлерінің пайда болу жиілігін анықтау әдісі
МЕМСТ 31770—2012 Бал. Электр өткізгіштігін анықтау әдісі
МЕМСТ 31774—2012 Бал. Суды анықтаудың рефрактометриялық әдісі
МЕМСТ 32167—2013 Бал. Қантты анықтау әдістері
МЕМСТ 32169—2013 Бал. рНжәне бос қышқылдықты анықтау әдісі
МЕМСТ 34232—2017 Бал. Сахарозаның белсенділігін анықтау әдістері. Диастаза саны, ерімейтін заттар
EU Council directive 2002 ж. – Еуропа одағының бал сапасының стандарттары.
Turkish Honey Communique 2020 ж. – Түркия бал қауымдастығының стандарты.

АНЫҚТАМАЛАР

Ара өнімдері – ара жәндіктері өндіріп шығаратын барлық өнімдер

Бал - ара шаруашылығының ең танымал және ең дәмді өнімі

Прополис - аралар желім ретінде, жасушаларды бекіту және жөндеу үшін қолданатын өнім, әмбебап емдік қасиетке ие.

Экстракт – өсімдік немесе жануар шикізатынан алынған консистенциялы концентрлі сығындылар.

Фенолды қосылыстар - құрамы ароматты сақинадан, бір немесе бірнеше гидроксил топтарынан, және оның туындыларынан тұратын қосылыстар.

Ароматты қосылыстар – молекулаларында 6 көміртек атомдарынан тұратын бір немесе бірнеше тұйық тізбегі бар органикалық қосылыстар.

Тотығу үрдісін тежеу белсенділігі - антиоксиданттардың бос радикалдарды бейтараптандыру жылдамдығы.

ТҮСІНІКТЕМЕ МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ГХ-МС – газ хроматография – масс спектрометрия

ЖЭСХ - жоғары эффективті сұйықтық хроматография

СХ–МС/МС – сұйық хромато-масс спектрометро-масс спектрометрия

ГМФ – 5-гидроксиметилфурфуральдегид

CA - Codex Alimentarius

DPPH - 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил

ABTS - 2,2′-азинобис-3-этилбензотиазолин-6-сульфонат

TEAC - тролокс эквивалентті антиоксиданттық сыйымдылық

FRAP - темірді төмендететін антиоксиданттық қуат, темір-хелаттау белсенділігі (феррозин талдауы)

CUPRAC – мыс иондарын азайту сияқты бірнеше антиоксиданттық сынақтар, антиоксиданттық күш

DMPD - N,N-диметил-п-фенилендиамин

БФ-ҚФМЭ-ГХ/МС – бу фазалы қатты фазалық микроэкстракция, спектрофотометрия газ хроматографиялы масс спектрометриясы

НКТ - негізгі компонент талдау

ИКТ - иерархиялық кластерлік талдау

КІРІСПЕ

Зерттеудің жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс бал мен прополистің химиялық және биологиялық қасиеттерін анықтауға, оларды ұтымды пайдаланудың ғылыми негіздерін әзірлеуге және фальсификациядан қорғауға арналған. Экономикалық маңызды ара шаруашылығы өнімі болып табылатын балдың төрт түрі мен прополистің үш үлгісі зерттелді.

Біріншіден, монофлоралды бал үлгілерін ажырату үшін тозаңның микроскопиялық талдауы жасалды. Екіншіден, барлық үлгілер Халықаралық бал комиссиясы ұсынған физика-химиялық талдаулардан өтті. Үлгілер азық-түлік кодексінің стандарттарына, соның ішінде EU Council directive (2002 ж.) және Turkish Honey Communique (2020 ж.) сәйкес келеді. Барлық бал және прополис үлгілерінің фенолдық құрамы мен ұшпа қосылыстары HPLC-DAD және ГХ-МС заманауи аналитикалық құралдарды пайдалана отырып жүргізілді. Бал мен прополис үлгілерінің биологиялық белсенділігі *in vitro* спектрофотометрия арқылы анықталды. Алынған деректер бал үлгілерінің биомаркерлерін жіктеу және анықтау үшін негізгі компоненттерді талдау (НКТ) және иерархиялық кластерлік талдау (ИКТ) сияқты химометриялық әдістерді қолдану арқылы талданды.

Қазақстан флорасы әртүрлі бал үлгілерін өндіруге бай. Қазақстандық өнімдерге көптеген елдердің қызығушылығы артуы байқалады, соның ішінде Жапония, Біріккен Араб Әмірліктерінде, Еуропа елдері және Америка Құрама Штаты. Алайда, Қазақстанның әртүрлі аймақтарында өндірілетін бал сорттарын идентификациялау әлі толық зерттелмеген. Қазақстандық ара шаруашылығы өнімдерінің идентификациясы әлемдік нарыққа сенімді шығуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, табиғи биобелсенді заттарды альтернативті медицинада көбірек қолдануға көңіл бөлінуде.

Ғылыми дереккөздерде Болонья университетінің F. Pasini, S. Gardini және G. Marcazzan еуропалық зерттеушілер мен Қытай елінің M. Caboni және Q. Zhou мамандары қарақұмық балында *n*-кумар және *n*-гидроксибензой қышқылдары бар екенін дәлелдеген [1]. Болгарияда В. Банкова, Б. Трушев және М. Попова жетекшілік ететін зерттеу тобы ара шаруашылығы өнімдерінен 300-ден астам компонент анықтаған [2]. Түркияда Мугла университетінің M. Ozturk, Y. Sicak және A. Yaglioglu бастаған зерттеу тобы түрік тимьян балынан салицил, гидроксибензой және фумар қышқылдарының жоғары құрамын айқындаған [3].

Испанияда L. Castro-Vazquez және оның әріптестері ара шаруашылығы өнімдерінен *β*-дамасценон, *цис*- және *транс*-линалоол оксидтері, бензил және фенилэтил спирттері, *α*-, *β*- және *γ*-эвдесмол қосылыстарын тапқан [4]. М. Мамедова және М. Алимжанова елімізде өндірілетін тоғыз полифлоралық және монофлоралық бал сорттарының құрамын зерттеп, ұшпа қосылыстардың бар екенін көрсеткен [5,6].

Қазақстан балдың алуан түріне бай және жан-жақты зерттеуді қажет етеді. Қазіргі уақытта монофлоралды балды оның шығу тегіне қарай ажыратуға мүмкіндік беретін жеткілікті деректер жоқ, атап айтқанда, мелисопалинологиялық талдау және органикалық компоненттерді егжей-

тегжейлі қарастыру. Осыған орай, зерттеу төрт монофлоралды бал сорттарының – *Helianthus, Fagopyrum, Agrimonia* және *Tamarix* фенолды және ұшпа қосылыстарын жоғары эффективті сұйықтық хроматография (ЖЭСХ) мен газ хроматографиялы масс-спектрометрия (ГХ/МС) әдістерімен әрбір монофлоралы балдың басым биомаркерлерін хемометриялық талдау арқылы идентификациялауға бағытталған.

Диссертациялық жұмыс органикалық қосылыстар негізінде фальсификация ықтималдылығын анықтау үшін пайдаланылуы мүмкін монофлоралы балдардың әрқайсысының бірегей биомаркерлерін айқындауға арналған. Әрбір өнімді сипаттау және Қазақстандық ара шаруашылығы өнімдерін кешенді химиялық құрамы мен қасиеттерін зерттеу бұл жұмысты өзекті етеді және оны әртүрлі салаларда тиімдірек пайдалануға мүмкіндік береді.

Зерттеу мақсаты: Қазақстанда өндірілетін ара өнімдеріне химиялық сараптама жүргізу және биобелсенділігін бағалау.

Зерттеу міндеттері:

1. Қазақстан Республикасында жиналған ара шаруашылығы өнімдерінен (*Fagopyrum sp., Tamarix sp., Helianthus sp., Agrimonia sp.* бал, прополис) перспективалық нысандарды анықтап, физика-химиялық талдау жүргізу.

2. Бал және прополис өнімдерінен сығындылар алу және ЖЭСХ көмегімен биомаркерлі фенолды қосылыстарды айқындау.

3. Ара шаруашылығы өнімдерінің құрамындағы ұшпа қосылыстардың құрамын ГХ-МС әдісі арқылы анықтау.

4. Зерттеу нысандарының: қарақұмық, жыңғыл, күнбағыс, ошаған балдары (*Fagopyrum sp., Tamarix sp., Helianthus sp., Agrimonia sp*.) мен прополис сығындыларына биологиялық скрининг жүргізу.

Зерттеу нысаны: Қазақстан Республикасының әр аймағынан жиналған ара өнімдері, *Fagopyrum sp., Tamarix sp., Helianthus sp., Agrimonia sp.* балдарының 4 түрі, 3 прополис үлгілері.

Зерттеу пәні: Бал сынамаларын халықаралық стандарт негізінде физика-химиялық қасиеттерін, ара өнімдерінің химиялық құрамын, тотығу үрдісін, ферменттік тежеу белсенділіктерін анықтау.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы:

1. Алғаш рет зерттеуге алынған 4 бал түрлерінің физика-химиялық қасиеттері халықаралық стандарт бойынша талданды.

2. Алғаш рет фенолды компоненттерге кешенді талдау жүргізілді, бал түрлерінің *Agrimonia sp., Fagopyrum sp., Tamarix sp., Helianthus sp.* басым қосылыстары дәлелденді.

3. Алғаш рет қазақстандық *(Tamarix sp., Helianthus sp. Agrimonia sp., Fagopyrum sp.)* бал түрлерінің ұшпа қосылыстарының құрамы БФ-ҚФМЭ ГХ/МС әдісімен анықталып, статистикалық талдау жасалды.

4. Алынған ара шаруашылығы өнімдер сығындыларының биологиялық скрининг нәтижелері тотығуға қарсы және ферменттік белсенділігін талдау арқылы расталды.

Алынған деректердің негізділігі мен нақтылығы. Алынған зерттеу нәтижелерінің негізділігі оларды физика-химиялық талдау әдістерін қолдану арқылы жүргізіліп, талқылау жұмыстары жасалып, соңғы жиырма жылдық әдебиет деректерімен салыстырылып дәлелденді. Тәжірибелік жұмыстар халықаралық стандарттармен расталған әдістемелермен, сонымен қатар фенолды қосылыстар Түркия елінің валидациядан өткен әдісімен қарастырылды. Зерттеу барысында пайдаланылған материалдар мен құрал-жабдықтар нормативті құжаттардың талаптарымен расталған.

Зерттеу тақырыбының ғылыми зерттеу жұмыстарының жоспарымен және әртүрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы

Диссертациялық жұмыс Түркия және Қазақстан бірлестігімен TUBITAK №2221/2018/2 қонақ немесе демалыстағы ғалымды қолдау, грант бағдарламасының «Коммерциялық әлеуеті бар қазақстандық балдың физика-химиялық қасиеттерін, биобелсенділігін және хемотаксаномиялық маркерлерін анықтау» 2019-2020 жж. негізінде жалғастырылды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер:

1. ЖЭСХ әдісі арқылы 54 бал үлгісі зерттелді, оның ішінде 19 қарақұмық бал сығындысында он екі фенолды қосылыстар мен фумар қышқылы анықталды. Қарақұмық бал сығындысының барлық зерттелген үлгілерінен тотығуға қарсы белсенділікті көрсететін фумар, *п*-гидроксибензой, *п*-кумар, *транс*-2-гидроксикорич қышқылдары мен хризин айқындалды;

2. Хемометриялық талдау нәтижесінде зерттелген үлгілердегі басым ұшпа қосылыстар анықталды, қарақұмық балында: дегидро-*п*-цимен, октан альдегиді, нонанол, бензальдегид; жыңғыл балында: *β*-дамасценон, линалоол оксиді, *β* -цитраль, 2-децен-1-аль, лимонен; ошаған балында: дегидро-*п*-цимен, *β*-линалоол, 2-нонен-1-ол, линалоол оксиді және күнбағыс балында: хотриенол, космен, *α*-пинен және карвакрол.

3. Қарақұмық балы (*Fagopyrum sp.)* ошаған (*Agrimonia sp.),* жыңғыл *(Tamarix sp.),* күнбағыс *(Helianthus sp*.) бал өнімдерімен салыстырғанда тотығуға қарсы жоғары (8.65±0.50; 17.23±0.96) белсенділік көрсетеді.

Зерттеудің практикалық маңыздылығы: Қазақстанның әртүрлі аймақтарынан жиналған балдың әртүрлі сорттарын салыстырмалы талдаудың негізінде, сондай-ақ ЖЭСХ, БФ-ҚФМЭ-ГХ/МС әдістерімен зерттелген химиялық құрамы бойынша оларды апитерапияда және отандық тиімді дәрілерді белгілі бір фармацевтика саласында препараттар әзірлеуде қолданылуы мүмкін.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы: Зерттелген омарта шаруашылығы өнімдері медицина, фармацевтика, апитерапия, стоматология салаларында адам денсаулығын емдеуде маңызды рөл атқарады және ғылыми зерттеулерге қызығушылықты оятады.

Диссертация мәліметтері келесі халықаралық конференциялар мен форумдарда баяндалды:

Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелер баяндалып, конференцияларда талқыланды: Тағам химиясы бойынша 2-ші Халықаралық ғылыми конференцияда, Кемер-Анталия, Түркия, 16-19 наурыз, 2023 жылы; 12-

ші Agean аналитикалық химия күндері (AACD 2023) халықаралық ғылыми конференциясында Стамбул, Түркия, 19-22 қазан, 2023 жылы, 35-ші Ұлттық химия конференциясы, Диярбакыр, Түркия, 9-12 қыркүйек, 2024 ж.

Жариялымдары. Диссертациялық жұмыстың зерттеу нәтижелері бойынша 1 мақала әдебиеттік деректер бойынша шолу мақаласы халықаралық рецензияланған Chinese Medicine (Q1 Web of Science және 78% Scopus) журналына және 2 мақала зерттеу деректері негізінде Food chemistry (Q1 Web of Science және 94% Scopus), Analytical Letters (Q3 Web of science және Scopus 54%) журналдарына шығарылды.

Автордың жеке үлесі зерттеудің эксперименттік бөлігін тәуелсіз жоспарлауда және орындауда, сондай-ақ алынған мәліметтерді түсіндіруде және өңдеуде, сонымен бірге автор мәселелерді жою және зерттеу нәтижелерін талқылау үшін ғылыми кеңесшілермен бірге жұмыс істеді.

1. Propolis: An update on its chemistry and pharmacological applications//Chinese Medicine журналына әдеби шолу мақаласы жарияланды (әдеби деректерді талдау, эмпирикалық деректерді жинау).
2. Classification of buckwheat honey produced in Kazakhstan according to their chemical ingredients and bioactivities by chemometric approach // Food chemistry. (эксперименттік деректерді жинауда, нәтижелерді өңдеу және интерпретациялауда тікелей қатысу, мақаланы дайындау).
3. Biomarker Aroma Compounds of Monofloral Honey Samples from Kazakhstan by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS) and Chemometric Analysis // Analytical letters. (эксперименттерді жүргізуде, алынған нәтижелерді өңдеу және интерпретациялауда, ғылыми жұмыстар түрінде рәсімдеуде).
4. Ғылыми конференциялар мен симпозиумдардағы баяндамалардың материалдары (эксперименттік деректерді жинау және сипаттау, анализ нәтижелерін талқылау, материалдарды дайындау).

Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 147 беттен тұратын мәтінмен ұсынылған, және кіріспеден, 3 бөлімнен, қорытындыдан, 41 кестеден, 32 суреттен, 226 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

1 НЕГІЗГІ БӨЛІМ

1.1 Ара өнімдері туралы мағлұмат

Қазіргі уақытта ара өнімдерінен алынған табиғи биологиялық белсенді заттарды қолданатын альтернативті медицинаға көбірек көңіл бөлінуде [7]. Ара өнімдері емдеуде ғана емес, сонымен қатар косметиканың ингредиенттері ретінде тері күтімі үшін де қолданылған. Ара шаруашылығы өнімдері дәрілік мақсаттарда және жеке тамақ өнімі (бал) ретінде, сондай-ақ үй жағдайында (балауыз) және өнеркәсіптік өндіріс құралы ретінде пайдаланылады. Ара отбасы шығаратын барлық нәрсе табиғаттың бір бөлігін алып жүреді.



1-сурет. Ара өнімдері

Қазақстан флора мен фаунаға бай. Қазақстанда өсімдіктердің 6000-нан астам түрі бар, олардың 515-і эндемик.

Қазақстанның ара шаруашылығы аймақтары келесі облыстарда орналасқан:

1. Омарта шаруашылығының орталық аймағы (Жезқазған және Қарағанды облыстары)
2. Омарташылықтың оңтүстік аймағы (Жамбыл, Қызылорда және Шымкент облыстары).
3. Омарташылықтың оңтүстік - шығыс аймағы (Алматы облысы).
4. Омарта шаруашылығының Шығыс аймағы (Шығыс Қазақстан облысы).

Бүгінгі таңда Қазақстанда бал өсімдіктерінің 55-тен астам түрі бар.

Ара өнімдерінің теріге әсері де көптеген зерттеулермен дәлелденді, жараларды емдеуде бал, прополис, ара тозаңы, және ара уын қолдану олардың емдік

мәнін көрсетеді [8].

Ара өнімдері мыналарды қамтиды:

- прополис, бал балшырындары, ара наны - аралар әкелген және өңдеген өнімдер;
- тозаң – бал аралар гүл тозаңдарын, өз секрецияларымен араластырылған өнім;
- ара сүті, ара уы және балауыз - аралар бөлетін заттар.

Бұл өнімдер бірегей емдік қасиеттерінің арқасында адамдар үшін өте құнды [9]. Олардың көпшілігі бактерияға қарсы белсенділікпен, тіндердің регенерациясын жеделдетумен, иммуностимуляциялық әсермен және денеге спецификалық емес әсерлерімен сипатталады, нәтижесінде жалпы әл-ауқат жақсарады, аурулардан кейін денсаулық тезірек қалпына келеді. Күніне 100 грамм бал тұтыну кофе, шай, темекі шегетін және алкогольді сусындарды көп ішетін адамдарға ұсынылады. Осылайша дәрі-дәрмектің зиянды әсерін азайтуға болады [10,11].

Апитерапияның мінсіз жақтаушылары, әсіресе бүгінгі күні тағамның сапасы айтарлықтай төмендеген кезде, ара өнімдері бар қосымша тағамдарды жеу иммундық жүйеге, ас қорыту жүйесіне немесе метаболизмге оң әсер етуі мүмкін екенін атап өтеді. Бал және басқа да аралардан алынатын керемет дәрілік заттар тағы бір себеппен - артық дозалау қаупінің болмауына байланысты тұтыну мүмкіндігі шексіз дерлік [12].

Бал - аралар мен гүлді өсімдіктердің өмірлік белсенділігінің өнімі болып келетін, бүкіл әлемде кең таралған табиғи тәттілендіргіш. Аралар оны жиналған балшырындарды өңдеу арқылы дайындайды [13]. Ежелгі дәуірден бастап бал көптеген халықтар арасында дәрілік мақсатта қолданылған [14]. Табиғи өнімдердің арасында ол әртүрлі қолданбалар үшін кеңінен қолданылады, кейбір клиникалық және шамамен 200 түрлі химиялық қосылыстарды қамтиды. Бал арасының балы – құрамында әртүрлі молекулалар, соның ішінде фруктоза мен глюкоза (80-85%) бар тұтқыр ерітінді; су (15-17%); күл (0.2%); ақуыздар мен амин қышқылдары (0.1-0.4%) және ферменттердің, дәрумендердің және фенолдық қосылыстар сияқты басқа заттардың микроэлементтері. Дегенмен, балдың құрамы бал балшырындарын тұтынатын өсімдіктердің түріне байланысты өзгереді [15,16].

Ара тозаңы тарихтағы ең көне тағамдық қоспалардың бірі ретінде белгілі және диетаға арналған барлық дерлік қоректік компоненттерді қамтиды. Тозаңдар - гүлді өсімдіктердің аталық гаметофиттерінің бөлшектері [17]. Аралар тозаң дәндерін гүлдерден жинағаннан кейін өз секрецияларымен араластырады, бұл процесс тозаңның ылғалдануына және түйіршіктерге айналуына мүмкіндік береді, содан кейін бұл түйіршіктер аралардың артқы аяғындағы тозаң себетіне жабысып, ұяға тасымалданады [18]. Аралар гүлдерден жинап, өз секрецияларымен араластыратын бұл жаңа өнім ара тозаңы деп аталады [19]. Ара тозаңдары бал арасының дернәсіл кезеңінде өсуіне және жас кезінде жеткілікті түрде дамуы үшін қажетті қоректік заттардың фондық көзі болып табылады, сонымен қатар ол адамдар үшін маңызды қоректік және емдік сипаттамаларды

ұсынады. Омарталар аралар тасымалдайтын қан қысымын ұстап тұру үшін ұялардың кіреберісіне тозаң аулағыштарын қояды. Бұл тозаңды коммерциялық жинауға мүмкіндік береді (2-сурет) [20].

Ара тозаңдары көбінесе ақуыздың жоғары мөлшерімен, бай тағамдық құндылығымен және биобелсенді қосылыстардың жақсы көзімен сипатталады, олардың барлығы оның ботаникалық шығу тегіне, географиялық және климаттық сипаттамаларына сәйкес өзгереді [21]. Құрамында ақуыз және амин қышқылдары (10–40%), липидтер (1–13%), дәрумендер (0.02–0.7%), бірнеше минералдар (K, P, Mg, Ca, Na, S, Fe, Cu және т.б.) және маңызды фенол қышқылдары мен полифенолдар кездеседі. Дегенмен, көмірсулар құрғақ салмақтың 13-55% құрайтын ара тозаңының негізгі құрамдас бөлігі болып табылады, оған полисахаридтер, олигосахаридтер және диеталық талшықтар кіреді. Мысалы, целлюлоза, маңызды полисахарид, тозаң дәндерінің қабаттарының негізгі құрамының 3-4% бөлігін құрап, тозаңның адам ағзасына сіңімділігін айтарлықтай арттырады [20,22].



2-сурет. Тозаң тізбегі: аралардың тозаң жинауынан ара нанының пайда болуына дейінгі көрінісі.

Ара тозаңдары көбінесе ақуыздың жоғары мөлшерімен, бай тағамдық құндылығымен және биобелсенді қосылыстардың жақсы көзімен сипатталады, олардың барлығы оның ботаникалық шығу тегіне, географиялық және климаттық сипаттамаларына сәйкес өзгереді [21].

Прополис - бал аралары өсімдіктердің бөліктерінен, бүршіктерден және экссудаттардан жиналған заттардан өндіретін табиғи шайырлы қоспасы. Прополис сөзі грек тілінен шыққан, онда *pro* «кіре берісте» және *polis* «қауымдастық» немесе «қала» дегенді білдіреді, яғни бұл табиғи өнім ұяны қорғауда қолданылады [23]. Прополистің тағы бір атауы - ара желімі. Балауыз табиғаты мен механикалық қасиеттеріне байланысты аралар прополисті ұялардың құрылысы мен жөндеуінде — саңылауларды, жарықтарды жабу және ішкі қабырғаларды тегістеу үшін, сондай–ақ жыландар, кесірткелер сияқты сыртқы басқыншылардан немесе жел, жаңбырға қарсы қорғаныш тосқауыл

ретінде пайдаланады. Аралар прополисті әртүрлі қоңыржай климаттық аймақтардағы әртүрлі өсімдіктерден жинайды [24].

Прополис ұзақ уақыт бойы бүкіл әлемде дененің бірнеше аймағында қабынуды емдеу үшін халықтық медицинада бактерицидтік, вирусқа қарсы және зеңге қарсы дәрі ретінде қолданылған. Ол теріні қалпына келтіру, жараларды емдеу және жергілікті анестезия ретінде пайдаланылған және көбіне барлық дерлік үйлерде алғашқы медициналық көмек қобдишаларынан табылған [25]. Прополис, сонымен қатар халықтық медицинада іріңді ауруларды емдеуге береді, себебі ол жараның жазылуын жақсартады және ыңғайсыздықтың көптеген түрлерін жеңілдетеді [26]. Баламалы, қосымша медицинада суық тиюді, тұмауды, бронх демікпесін, асқазан аурулары сияқты адамның басқа да ауруларын емдеу үшін спрейлер, жақпа және ұнтақтар (негізінен тұнбалар мен этанол сығындыларынан тұратын) сияқты прополис негізіндегі әртүрлі препараттарды қолданылады. Сондай-ақ, прополис әлі күнге дейін кейбір тағамдық қоспаларда, косметикада және тіпті емдік тәттілерде белсенді зат ретінде пайдаланылады [27]. Бал мен ара тозаңынан айырмашылығы, оның тағамдық құндылығы жоқ, бірақ өте күшті және көп бағытты биотикалық әсер етеді [28]. Прополис жақында тамақ пен сусындарда денсаулықты нығайту мен аурудың алдын алу әдісі ретінде танымал болды. Ол әлі күнге дейін жаралар мен күйіктерді, тамақ ауруын, тіс кариесін, асқазан жарасын емдеу үшін қолданылып келе жатыр [24,29]. Көптеген жылдар бойы прополистің этанол сығындысы қабынуға қарсы қасиеттері бар және иммуномодулятор ретінде қолданылған [30]. Оны эндодонтияда әртүрлі мақсаттарда қолдануға болады және стоматологияда перспективті рөл атқарар еді. Зерттеушілер прополистің әртүрлі мақсаттарда қолданылуын тексеру үшін нанобөлшектерді пайдаланды. Нанобөлшектерге негізделген жеткізу әдістерін пайдалану арқылы нашар ерігіштік қасиет көрсетпей, проблемаларды туындатпай, прополис негізінде алынған гидрофобты қосылыстарды сулы ортада дисперсті ету мүмкіндігі бар екендігі анықталған [23,31].

«Бал» деп атауға болатын затқа қатысты заңнама екі ірі халықаралық реттеуші орган жариялаған екі халықаралық стандарттан, яғни Codex Alimentarius (CA) және Еуропалық Кеңестің Балға қатысты заңнамасынан туындайды, олар әлемнің көптеген елдеріне қолданылатын негізгі стандарт құжаттары болып табылады [32]. CA Біріккен Ұлттар Ұйымы мен (БҰҰ) азық-түлік және ауыл шаруашылық, Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымдары (ДДҰ) арқылы 1981 жылы қабылданды, 1987 және 2001 жылдары қайта қаралып, 2019 жылы одан әрі түзетулер енгізілген. Еуропалық құжатқа Еуропалық Одақ Кеңесі мен Еуропалық Парламент пен Кеңес стандартқа 2014 жылы түзетулер енгізді. Еуропалық Кеңестің балға қатысты стандартын қолдану әдетте БҰҰ-ға мүше мемлекеттерге жүктелмейді, сондықтан көптеген елдерде бұл құжаттың орнына оған параллель өз заңнамасы бар. Сол сияқты, кейбір Еуропалық Одақ (ЕО) елдері өздерінің реттеу нысандарын қабылдауды таңдаған. Екі стандартта балды бал арасы (*Apis mellifera)* өндіретін тәтті зат ретінде қарастырады [33]. Екеуі де гүлді бал немесе бал шырындары мен бал түрлерінің арасындағы

айырмашылықты көрсетеді, ал ЕО заңнамасы әртүрлі балдарды өндіру әдісі арасындағы айырмашылықтарды көрсетеді. Сонымен қатар, ЕО заңнамасы балдың шыққан елі бойынша таңбалануын талап етеді [34,35].

Бал - әртүрлі қоректік заттар мен компоненттердің өте күрделі қоспасы, олардың пайыздық концентрациясы көптеген факторларға байланысты өзгереді. Әлемде көптеген балдың шамамен 80% физикалық және химиялық құрамы бірдей болып келеді [36]. Құрамындағы өзгерістер географиялық және экологиялық жағдайларға, ара тұтынатын гүл көзіне, балды шығаратын араның түріне және алу әдісіне байланысты болуы мүмкін [37]. Мұндай жағдайлар балдың түсі, тұтқырлығы, дәмі мен қасиеттерінің әртүрлі болуына әкеледі. Осыған байланысты балдың энтомологиялық шығу тегін ажырату үшін әртүрлі физика-химиялық талдау әдістері қолданыла бастады [15,38,39].

1-кестеде балдың түсіне, сондай-ақ гүлдің шығу тегіне байланысты кейбір түрлері тізімделіп, қарастырылған. Бұларды толық қорытынды деп қабылдауға болмайды, себебі балға ауа-райы және қоршаған орта жағдайлары сияқты басқа көптеген факторлар әсер етеді. Әртүрлі гүл текті бал қоспалары да 1-кестеге сәйкес келмеуі мүмкін [34].

1-кесте. Балдың әртүрлі түрлерін олардың шыққан еліне, түсіне және хош иісіне қарай салыстырма кестесі.

Аты	Кездесетін аймақтар	Түсі және дәмі
Қара Бал		
Авокадо	АҚШ, әсіресе Калифорния; Мексика; Австралия	Қою сары түсті; карамелденген мелассаның бай дәмі
Қарақұмық	АҚШ; Канада; Қытай; Ресей	Өте қою қоңыр түсті; күшті меласса және уыт дәмі
Каштан	Оңтүстік Еуропа	Қою сары түсті; дәмі өткір, ащы
Эвкалипт	АҚШ, әсіресе Калифорния; Австралия; Жаңа Зеландия; Италия	Қою сары түсті; карамель дәмі
Долана	Солтүстік Америка; Жаңа Зеландия; Батыс және Солтүстік Еуропа	Қою сары түсті; жаңғақ дәмі
Хизер	Еуропа, әсіресе Ұлыбритания, Ирландия және Скандинавия	Қою янтарь немесе қызыл-қоңыр түсті; ащы-тәтті дәм
Бал қауыны	Еуропа, әсіресе Германия, Греция және Түркия;	Қою сары түсті; күшті бай дәм
Манука	Жаңа Зеландия	Қою түсті; шөптесін дәм
Реварева	Жаңа Зеландия	Қою сары түсті; бай уыт дәмі
Қызғалдақ Ағашы	Жаңа Зеландия АҚШ-тың шығыс бөлігі	Өте қою сары түсті; күшті дәм
Орташа Бал		
Қарақат	Ұлыбритания; Канада	Ашық каштан түсі; қышқыл дәм

1-кестенің жалғасы

Кокос пальмасы	АҚШ; Батыс Үндістан	Кәріптас түсі; күшті хош иіс
Бақбақ	Бүкіләлемдік	Алтын сары; күшті гүл дәмі
Лаванда	Еуропа, әсіресе Франция және Испания	Алтын түс; гүл дәмі
Лайм Ағашы	Еуропа; Канада; АҚШ	Кәріптас немесе ашық сарғыш-жасыл; ваниль хош иісі бар күшті хош иіс
Аралас Шалғын Гүлдері	Бүкіләлемдік	Алтын Сары; бай дәм
Апельсин Гүлі	АҚШ; Жаңа Зеландия; Азия	Орташа кәріптас түсі; жеміс дәмі
Розмарин	Жерорта Теңіз Еуропасы	Түсі ақтан қызыл-алтынға дейін; дәмі орташа
Тимьян	Жерорта теңізі Еуропасы; Солтүстік Америка; Жаңа Зеландия;	Ашық кәріптас түсі; қарқынды хош иісті дәм
Тупело	АҚШ-тың оңтүстік-шығысы	Түсі ашық кәріптастан орташа сарыға дейін; тәтті дәм
Балдың жеңіл сорттары		
Акация	АҚШ; Еуропа	Бозғылт алтын сары; тәтті, нәзік дәм
Жоңышқа	АҚШ, әсіресе Калифорния; Канада	Ашық кәріптас немесе ақшыл ақ; жұмсақ жалбыз дәмі
Алма	Бүкіләлемдік	Ашық кәріптас түсі; алма ноталары бар жақсы дәм
Көкжидек/Мүкжидек	АҚШ; Канада; Еуропа	Ашық кәріптас түсі; бай жеміс дәмі
Қияр шөбі	Ұлыбритания; Канада; Жаңа Зеландия	Ақшыл сары немесе ақ; жеңіл дәм
Беде	АҚШ; Канада; Египет; Еуропа; Австралия; Жаңа Зеландия;	Бозғылт кәріптас, сары немесе ақ; гүлді хош иіс
Мақта	Еуропа; Солтүстік Америка	Бозғылт сары түс; жеңіл дәм
Жалған Акация	Еуропа; Солтүстік Америка	Ашық түс; тәтті дәм
Иван-тар жапырақты шай	Бүкіләлемдік	Түсі бозғылт кәріптастан аққа дейін; нәзік шай хош иісі
Фуксия	Еуропа; Жаңа Зеландия; Солтүстік және Оңтүстік Америка	Ашық түс; жұмсақ дәм
Алтын Шыбық	Египет; АҚШ-тың оңтүстігі	Ашық алтын түс; сәл айқын ащы дәм
Холли	АҚШ-тың оңтүстігі; Батыс және Оңтүстік Еуропа	Бозғылт түс; керемет дәм
Шырмауық	Еуропа; Азия; Солтүстік Америка	Сұр-ақ немесе сары; ащы дәм
Кекіре	Ирландия	Ашық кәріптас түсі; жұмсақ, өткір дәм
Былғары ағашы	Тасмания	Ашық алтын сары; күшті ащы дәм

1-кестенің жалғасы

Үйеңкі	Канада; АҚШ; Ұлыбритания	Бозғылт сары, кейде жасыл түсті; жұмсақ дәм
Тәтті беде	Бүкіләлемдік	Бозғылт жасыл-сары; даршынның жеңіл дәмі
Мескит	Мексика және АҚШ	Ашық түс; түтінді мелассаның дәмі
Майлы Рапс	АҚШ; Еуропа; Азия	Ашық кәріптасқа дейін түс; жұмсақ дәм
Метросидерос қолшатыры	Жаңа Зеландия	Судың түсі секілді ақ, орташа қанықтылықтың дәмі
Эспарцет	Солтүстік Америка; Еуропа	Лимон сары; хош иісті дәм
Күнбағыс	Солтүстік Америка; Еуропа; Ресей; Қытай	Сары түс; жеңіл дәм

1.2 Балдың физика - химиялық қасиеттері

Балға қатысты заңдар өнімді қайта өңдеу, стандарттау талаптарын ескере отырып, оларды әзірлеу мен өткізуде тең жағдайлар мен толық қауіпсіздікті қамтамасыз ету үшін жасалған [40]. Балдың түпнұсқалығы халықаралық деңгейде адам тұтынуына арналған сәйкестігі мен маңызды сапасына қойылатын талаптарды белгілейтін Алиментари *(Alimentarius)* кодексімен анықталады. Бұл стандарттар адам тұтынуына арналған бал аралары өндіретін, өңделген барлық бал, түрлеріңе қолданылады [41,42].

Бұл заңдардың мақсаты балдың сәйкестігі мен ең төменгі сапасына қойылатын талаптарды белгілеу болып табылады [43]. Басқа факторлармен қатар, бұл ережелер балдың пісіп-жетілуі, тазалығы және нашарлау параметрлеріне байланысты түсін, ең төменгі немесе ең көп мөлшерін белгілеу арқылы балдың шынайлығын және физика-химиялық қасиеттерін ескереді [44]. Пісіп-жетілуге қатысты ереже қант құрамы мен ылғалдылығын, тазалық үшін күлділігін, суда ерімейтін қатты заттардың электр өткізгіштігін, ГМФ мазмұнын, қышқылдықты және диастаза белсенділігін тексереді [45,46].

1.2.1 Көмірсулар көрсеткіші

Жоғарыда айтылғандай, бал көмірсуларға бай. Бұларды бал аралары α- және β-глюкозидаза, α- және β-амилаза және β -фруктозидаза сияқты ферменттердің әсерінен өзгеретін нектар сахарозасынан шығарады. Моносахаридтер балдағы ең көп таралған көмірсулар болып табылады, жалпы еритін қатты заттардың 65% -дан 80% -ға дейін мөлшерін құрайды. Фруктоза (шамамен 38.5%) және глюкоза (шамамен 31.0%) балдағы жоғары концентрацияда болатын қосылыстар болып табылады [47,48]. Фруктоза мен глюкозаның орташа қатынасы 1.2:1 құрайды, бірақ бұл арақатынас негізінен бал алынған балшырынның қайнар көзіне байланысты. Бұл қатынас фруктозамен салыстырғанда глюкозаның суда ерігіштігінің төмен болуына байланысты балдың кристалдануын бағалау үшін қолданылады [49,50].

Кодекс *Alimentarius* қант комитетінің стандарттарына сәйкес (2001), редукциялық қанттың ең аз мөлшері гүл балы үшін 60г×100г$^{-1}$ құрайды (Кодекс стандарты Бал, 2001). Жалпы, балдың қант құрамына аралар пайдаланатын гүлдердің түрлері, сондай-ақ аймақтар мен климаттық жағдайлар әсер етеді [51].

Қантты төмендететін талдаудан басқа, сахароза мөлшері балдың жетілуін бағалауда өте маңызды параметр болып табылады. Балдың құрамындағы сахароза балдың кез келген дұрыс емес айла-шарғысын анықтау мақсатында талданады және жоғары деңгейлер түрлі бұрмалануларды көрсетуі мүмкін, мысалы, қамыс қанты немесе тазартылған қызылша қанты сияқты арзан тәттілендіргіштерді қосу; сахарозаның глюкоза мен фруктозаға толығымен айналмағанын көрсетеді, сонымен қатар ерте егін жинау немесе бал араларын сахароза шәрбатымен ұзақ жасанды азықтандыру арқылы нәтижесінде жоғары коммерциялық пайда жасайды. Осы факторларға байланысты Codex Alimentarius комитеті (2001ж.) 100 г гүлді балдағы 5 г жалпы қанттың максималды мәнін белгіледі [35].

Қант құрамын анықтаудан басқа, судың мөлшері де бал сапасын бағалаудың тиімді параметрі болып табылады. Әртүрлі елдердің балының түпнұсқалығы коммерциялық, жалған және жасанды балдағы көп нұсқалы талдау арқылы бағаланады [52]. Қанттардың қосындысы немесе арақатынасы (глюкоза және фруктоза) және глюкоза, су қатынасы бағаланған кез келген басқа параметрлерге қарағанда бал сапасының нақты және жақсы көрсеткіштері болып табылады [53].

1.2.2 Ылғалдылық және су белсенділігі (A_w)

Су - балдың екінші үлкен құрамдас бөлігі. Оның мазмұны балдың ботаникалық шығу тегіне, ұядағы жетілу деңгейіне, өңдеу техникасы мен сақтау шарттарына байланысты 15-тен 21г/100 г-ға дейін өзгеруі мүмкін [54].

Ылғалдылық балдың тұтқырлығы мен кристалдануы сияқты физикалық қасиеттеріне, сондай-ақ басқа параметрлерге әсер ететін маңызды сипаттамалардың бірі болып табылады [55].

Балдағы глюкозаның кристалдануы еритін қатты заттардың азаюына әкеліп соғады, нәтижесінде аморфты ерітінді сұйылады, сондықтан A_w жоғарылайды. Балдың әдетте A_w мәні 0.50 мен 0.65 аралығында болады, ал 0.60-тан жоғары A_w мәндері микроб тұрақтылығы үшін маңызды шекті білдіреді. Стандарттармен белгіленген шектеулер болмаса да, A_w мәні өте маңызды екені белгілі, өйткені балдың құрамында ашытуды тудыратын, этил спирті мен көмірқышқыл газын түзетін, балдың сапасын өзгертетін осмофильді ашытқылар бар [15,16,54].

1.2.3 Қышқылдық және pH көрсеткіштері

pH шегін қадағалаушы комитеттер әлі сипаттамағанымен, pH 3.2 мен 4.5 арасындағы деңгей және балдың табиғи қышқылдығы микроорганизмдердің өсуін тежейді, өйткені көптеген организмдер үшін оңтайлы pH 7.2 мен 7.4 арасында [56,57]. Екінші жағынан, pH анықтау бұрмалануларды тексеру үшін басқа түпнұсқалық параметрлермен де түзетілуі мүмкін. Мысалы, Бразилиялық

балға зерттеу жүргізгенде, жоғары фруктоза жүгері шәрбатын қосу таза балмен салыстырғанда pH мәндерінің айтарлықтай жоғарылауына әкелді [58].

Қышқылдық балдың нашарлауына байланысты маңызды параметр болып табылады. Ол лактонмен, ішкі эфирлермен және фосфаттар, сульфаттар және хлоридтер сияқты кейбір бейорганикалық иондармен тепе-теңдікте органикалық қышқылдардың болуымен сипатталады. Қант бойынша Codex Alimentarius комитеті (2001) бос қышқылдық үшін максималды 50.00 мэкв×кг$^{-1}$ мәнге рұқсат берді [59]. Жоғары мәндер қанттардың органикалық қышқылдарға ашытуын көрсетуі мүмкін. Дегенмен, әртүрлі органикалық қышқылдардың болуы, географиялық шығу тегі және егін жинау маусымы балдың қышқылдығына әсер етуі мүмкін [10,14]. Мысалы, Португалияда монофлоралы бал бағаланды және географиялық аймаққа, сондай-ақ ботаникалық шығу тегіне байланысты алынған мәндер белгіленген шектен жоғары болды [60].

1.2.4 Күлділік және электр өткізгіштік

Күлділік мөлшері – балдағы минералды құрамды бағалайтын сапа өлшемі. Минералды заттар құрамы қоршаған ортаның ластануын және географиялық шығу тегінің көрсеткіші болуы мүмкін, себебі оның құрамы шырын жиналған гүлдер үшін пайдаланылатын топырақ түріне байланысты [19, 20]. Оны балдың тағамдық құндылығын бағалау үшін параметр ретінде де пайдалануға болады. Әдетте, минералды құрамның негізгі үлесі калийден (оның мазмұны әдетте 200 және 900 ppm арасында өзгереді), содан кейін аз мөлшерде басқа минералдардан тұрады. Бұл растау Португалияның әртүрлі аймақтарынан алынған бал үлгілерін талдау арқылы дәлелденген, олардың мәндері басқа әдебиет деректерімен расталған [22]. Калий мөлшерін анықтауды балдың шынайылығын тексеру үшін бұрыннан ұсынылған басқа әдістермен біріктіруге болады. Мысалы, глюкоза қосылған әк балында таза балмен салыстырғанда калий мөлшері 200 ppm-нен төмен және электр өткізгіштік мәндерінің өзгеруі байқалды [61].

Кодекс Alimentarius комитеті көмірсулар бойынша (2001) бұл параметр үшін стандартты мән бермегенімен, зерттеулер балдағы күлдің орташа мөлшері 0.02% және 1.03% (б/с) аралығындағы 0.17% (w/w) екенін көрсетті [62]. Минералды заттар құрамы балдың түсі мен дәміне байланысты, оның құрамындағы жоғары минералды құрам қою және күшті дәмге әкеледі [12, 19], бұл оны тұтыну үшін пайдалы етеді. Әдетте балдың түсі, минералдық құрамы мен электр өткізгіштігі арасында оң байланыс бар [19].

Балдың электр өткізгіштігі иондардың, органикалық қышқылдардың және ақуыздардың болуын анықтай отырып, күлділік (минералды құрам) және қышқылдықпен байланысты [18], осылайша, олардың мазмұны неғұрлым жоғары болса, нәтижесінде алынған өткізгіштік соғұрлым жоғары болады. Бұл балдың сапасын бақылауда жиі қолданылатын индикатор, ол гүлді бал мен ара жиналған балдың балынан айыру үшін қолданылады [19]. Өсімдік тозаңының мөлшері азайған кезде электр өткізгіштігінің өзгеруіне қарамастан, балдың географиялық шығу тегін анықтау Литваның әртүрлі аймақтарының балында жүргізілген зерттеуде толығымен осы өлшемге негізделуі мүмкін емес. Бірақ авторлар тозаң мазмұны мен монофлоралы балдың электр өткізгіштігі

арасындағы күшті байланысты көрсетті [63]. Бұл параметр күлдің құрамымен тікелей байланысты болғандықтан, жақында балдағы күлді анықтауды ауыстырып, Кодекс *Alimentarius* стандарттарына енгізілді. Стандарттар максималды 800.00 мС/см мәнін ұсынады (Codex Standard for Honey, 2001).

1.2.5 ГМФ көрсеткіші

Гидроксиметилфурфурол (ГМФ) көрсеткіші балдың нашарлауын көрсетеді. Қоспа немесе өңделген бал үшін ең жоғары мән 40.00 мг×кг$^{-1}$. Егер бал мен бал қоспалары болса, онда максималды мән 80.00 мг×кг$^{-1}$ болу қажет. Бұны бал жөніндегі Кодекс Алиментариус Комитеті (2001) стандарттарына сай белгілеген [64].

Бразилиядан алынған бал үлгілеріндегі 5-ГМФ анықтау үшін жылдам МЭКХ (Мицеллярлық электрокинетикалық хроматография) әдісін әзірледі. Талданған үлгілердің ішінде Кодекс Алиментариус комитетінің (2001) шарттарынан жоғары мәндерге ие болды, 82.80 мг×кг$^{-1}$ және 127.25 мг×кг$^{-1}$ [65].

Әдетте 5-ГМФ моносахаридтердің ыдырауы, балды ұзақ уақыт бойы қыздырған немесе сақтаған кезде Майлард реакциясы нәтижесінде түзіледі. Термиялық өңдеу температурасы мен сақтау уақыты ұлғайған сайын 5-ГМФ концентрациясы айтарлықтай артады [66]. Дегенмен, термиялық өңдеудің ауырлығын білу үшін тек 5-ГМФ қолданылуы мүмкін емес, себебі қант құрамы, pH, органикалық қышқылдардың болуы, ылғалдылық және гүл тозаңы сияқты басқа факторлар 5-ГМФ деңгейлеріне әсер етуі мүмкін. 5-ГМФ көрсеткіші тек қызып кетуді немесе жеткіліксіз сақтау шарттарын түсіндіре алады. Сонымен қатар, бұл төмен температурада, тіпті қышқылдық жағдайда да, қанттардың сусыздандыру реакциялары үшін түзілуі мүмкін [67,68].

Балдағы 5-ГМФ-тың жоғары мөлшері инвертті шәрбатты қосу арқылы жалғандықтың көрсеткіші болуы мүмкін, себебі 5-ГМФ қантты сахарозаның инверсиясына қышқылдың қатысуымен қыздыру арқылы алынуы мүмкін [29].

1.2.6 Диастаза белсенділігі

Диастазалар (*α*- және *β*-амилазалар) балда табиғи түрде болатын ферменттер. Диастазаның мөлшері балдың флоралық және географиялық шығу тегіне байланысты. Оның қызметі мальтоза (дисахарид) және мальтотриоза (трисахарид) қоспасындағы крахмал молекуласын қорыту болып табылады. Олар ыстыққа сезімтал (термолабильді) демек, өнімнің қызып кетуін және сақтау дәрежесін көрсете алады [26]. 5- ГМФ сияқты, диастазалық белсенділікті сақтау, температураны жоғарылату көрсеткіші ретінде пайдалануға болады, себебі диастазалық белсенділік сақтау кезінде немесе өнімді 60°С-тан жоғары қыздырған кезде төмендеуі мүмкін [18].

Диастазалық белсенділік 1г балдағы ферменттің белсенділігіне сәйкес келеді, ол 40°С температурада 1 сағат ішінде 0,01г крахмалды гидролиздей алады, бұл Гёте бірліктеріндегі диастаза санымен көрсетілген [30]. Балдағы диастаза белсенділігінің мазмұны әртүрлі болуы мүмкін. Балдың құрамындағы ферменттер мөлшерінің айырмашылығы балдың жасына, бал шырындарын

жинау мерзіміне, колонияның физиологиялық кезеңіне, бал шырындарының көп ағынына және оның қант мөлшеріне байланысты өзгеруі мүмкін, өйткені концентрлі шырынның жоғары ағыны және ферменттердің аз болуы, тозаңды тұтыну балға әкеледі [70].

Құрамында ферменті төмен бал ерте көктемде жас балшырындардан өндіріледі. Олар балшырынның төмен концентрациясынан және олардың өсу кезінде аралардың белсенділігінің төмендеуімен қанттың жоғары болуына байланысты ферменттердің төмен концентрациясына ие [71].

1.2.7 Әр түрлі құрлықтардағы *Apis mellifera L.* балының физико - химиялық сипаттамасы

Балдың сәйкестігі мен сапалық көрсеткіштерін бірнеше авторлар дүние жүзіндегі әртүрлі құрлықтардан алынған бал үлгілерін талдады [72]. Азық-түліктің сапасы мен түпнұсқалығы бүкіл әлемдегі тұтынушылар үшін де, өндірушілер үшін де маңызды рөл атқарады. Бал үшін түпнұсқалық географиялық және флоралық шығу тегін және рұқсат етілмеген заттарды анықтаумен байланысты болып келеді [73].

2-кестеде әртүрлі құрлықтардағы *Apis mellifera L.* балының физика-химиялық сипаттамалары туралы мақалалар жинағы берілген. Бұл кестеден көрініп тұрғандай, әртүрлі құрлықтардағы балдар ұқсас құндылықтарды көрсеткен және олар қантты азайту заңына сәйкес келеді. Еуропалық, азиялық және американдық бал ылғалдылығы бойынша Кодекс Алиментариус комитетімен (2001) рұқсат етілген мәндерден жоғары болды [74], бірақ азиялық балдардың ылғалдылығы да ең төмен болды, оның мәні 7,99г/100г. Бос қышқылдыққа келетін болсақ, барлық құрлықтардың балының құндылығы Бал жөніндегі Кодекс Алиментариус комитеті рұқсат еткен мәндерден төмен болды (2001). Африка және Азия континенттері Еуропа мен Америка континенттерімен салыстырғанда бос қышқылдықтың ең төмен мәндеріне ие болды. 2-кестеде сипатталған барлық континенттерде электрөткізгіштік үшін Кодекс Алиментариус комитеті (2001) бал бойынша рұқсат етілген мәндерден жоғары мәндер көрсетті. 5-ГМФ бойынша Африка және Америка континенттері ең жоғары мәндерді көрсетті, бірақ соған қарамастан, әрбір континент заңда көзделген деңгейден төмен 5-ГМФ мәндерін көрсетті. Диастаза белсенділігіне қатысты, аз мақалалар олардың мәндерін хабарлағанымен, бұл ферменттің қатысуымен Еуропа континентінде ең жоғары мәндер болды, ал Африка континентінде заңда көзделген мәндерден төмен мәндермен бал ұсынылған [75].

1.3 Ара өнімдерінің химиялық құрамы

Дәрілік өсімдік құрамындағы химиялық заттардың арқасында фармакологиялық әсер көрсететіні белгілі. Шикі прополис құрамында тек өсімдік шайырлары ғана емес, сонымен қатар 3 - кестеде көрсетілгендей балауыз, эфир майы, тозаң және басқа да органикалық күн сәулелері бар. Компоненттердің көптігінің арқасында өте күрделі химиялық құрамнан тұратындығын 3-кестеден байқауға болады. Көптеген зерттеулерде прополис құрамында, атап айтқанда, фенол қышқылдары, флавоноидтар, кетондар,

2-кесте. Әр түрлі континенттердегі *Apis mellifera L.* аралары туралы сәйкестік және сапа параметрлері [75].

Құрлық/Мемлекет	Көмірсу г×100 г$^{-1}$			Ылғалдылық г×100 г$^{-1}$	Бос қышқылдық мэкв/кг	Электр өткізгіштік μS/см	ГМФ мг/кг	Диастаза
	Глюкоза	Фруктоза	Сахароза					
Европа/ Испания	37.75–41.40	28.80–37.30	0.15–1.43	5.40–17.38	20.10–35.20	0.24–0.99	5.36–15.00	11.50–45.80
Европа/ Испания, Румыния, Чехия	39.30–49.20	26.80–38.30	0.60–2.20	15.30–17.50	-	0.17–0.80	3.30–23.40	8.70–19.10
Европа/ Грекия	-	-	-	10.47-20.47	22.31-41.54	0.81-1.75	-	-
Африка/ Монако	39.44-42.42	29.25-33.08	0.47-1.86	14.64-18.59	10.69-30.74	0.31-1.12	7.16-30.43	6.05-19.10
Африка/ Тунис	35.78-37.84	31.07-36.58	n. d. -4.60	17.27-19.80	7.11-27.20	0.39-0.89	12.07-27.43	-
Азия-Европа/ Түркия	29.80-44.49	25.93-35.98	2.85-8.44	7.99-17.40	3.86-30.42	-	0.00-4.12	-
Азия/ Үндістан	43.30-65.50	-	0.40-8.80	17.20-21.60	-	0.33-0.94	-	-
Америка/ Аргентина	67.70-73.50	-	0.40-5.6	14.10–18.80	9.00-36.8	0.12-0.68	4.00-26.30	-
Америка/ Уругвай	-	-	-	16.60-18.61	-	0.41-0.99	5.25-13.40	-
Америка/ Бразилия	33.30-38.60	21.00-26.35	0.12-0.50	17.10-20.50	23.60-45.50	-	2.80-7.40	10.55-12.40

альдегидтер, халкондар, дигидрохалкондар, терпеноидтар, амин қышқылдары, алифатты қышқылдар, ароматты эфирлер мен қышқылдар, көмірсулар, дәрумендер, металдар, сонымен қатар балауыз бар екендігін көрсеткен [76].

Прополистің түсі мен балқу температурасы аймаққа және өсімдік көзіне байланысты өзгереді. Прополис 60°C-тан 70°C-қа дейін ериді, ал оның кейбір түрлері 100°C-та ериді. Этанол прополистің коммерциялық сығындыларын алу үшін ең қолайлы еріткіш болып табылады, бірақ сонымен бірге метанол, хлороформ, эфир және ацетон қолданылады [7].

Әдебиеттерге сүйенсек, осы уақытқа дейін прополистің 300-ге жуық әртүрлі химиялық компоненттері анықталған. Сонымен қатар, негізгі химиялық құрамдарының мөлшері мен түрі бойынша, әртүрлі және экстракция процесінің органикалық еріткіштеріне байланысты жақында прополис алудың классикалық және заманауи әдістерін қарастырды, мысалы, мацерация, Сокслет, ультрадыбыстық экстракция, жоғары қысым әдістерін қолдануды келтіруге болады. Авторлар экстракция уақыты мен экстракция өнімділігін ескере отырып, ультрадыбыстық экстракция ең жақсы оңтайлы әдіс болып табылатындығын және еріткіштерге қатысты су мен этанол қоспалары ең тиімді деген қорытындыға келген [2,77].

Бал – құрамында 200-ге жуық зат бар, негізінен, қант, су және ақуыздар (ферменттер), органикалық қышқылдар, дәрумендер (әсіресе B_6 дәрумені, тиамин, ниацин, рибофлавин және пантотен қышқылы), минералдар (соның ішінде кальций, мыс, темір, магний, марганец, фосфор, калий, натрий және мырыш), пигменттер, фенолды қосылыстар, ұшқыш қосылыстардың көп түрі және бал жинаудан алынған қатты бөлшектер кіреді [78]. Балдың құрамындағы әрбір құрамдас бөлікті ұзақ сақтау кезінде, олардың өзгеруін жақсырақ түсіну үшін төменде берілген тақырыптар балдағы әрбір қосылыстарды сипаттап, олардың химиялық құрылымын, балдың құрылымдық құрамдас бөлігі ретіндегі маңыздылығын сипаттайды [33].

3-кесте. Ара өнімдерінің химиялық құрамы [23]

Органикалық кластар	Органикалық қосылыстардың құрамы
Спирттер	Бензол, метанол, циннамол, глицерин; -глицерофосфат; гидрохинон; изобутенол, фенетил спирті; пренил спирті
Альдегидтер	Бензальдегид; капроиальдегид; п-гидроксибензальдегид; изованилин; протокатех альдегиді; ванилин.
Алифатты қышқылдар және алифатты күрделі эфирлер	Сірке қышқылы; май қышқылы; кротон қышқылы; фумар қышқылы; изобутил қышқылы; метилбутил қышқылы; изобутилацетат; изопентилацетат; изопентенилацетат.

3-кестенің жалғасы

Ароматты қышқылдар	п-анис қышқылы; бензой қышқылы; кофеин қышқылы; корич қышқылы; (о-, м-, п-) кумар қышқылы; 3,4-диметоксикорич қышқылы; ферул қышқылы; галл қышқылы; гентиз қышқылы; гидроксикорич қышқылы; п - гидроксибензой қышқылы; изоферул қышқылы; 4-метоксицинам қышқылы; протокатех қышқылы; салицил қышқылы; ванил қышқылы; вератр қышқылы.
Амин қышқылдары	аланин; β-аланин; α-аминобутил қышқылы; β-аминобутил қышқылы; аргинин; аспарагин; аспарагин қышқылы; цистин; цистеин; глютамин қышқылы; глицин; гистидин; гидроксипролин; изолейцин; лейцин, лизин; метионин; орнитин; фенилаланин; пролин; пироглутамин қышқылы, саркозин; серин; треонин, триптофан; тирозин; валин.
Ароматты эфирлер	Бензилацетат, бензилбензоат, бензилкафеат, бензилкумарат; бензил-3,4-диметоксициннамат; бензил ферулат; бензил изоферулаты; бензилсалицилат; бутенил кофеаты; бутил кофеаты; циннамил бензоаты; циннамил кофеаты; бутил кофеаты; циннамил кумарат; циннамил изоферуаты; этилбензоаты; этил кофеаты; метилбензоат; 2-метил-2-бутенил кофеаты; 3-метил-2-бутенил кофеаты; 3-метил-3-бутенил кофеаты; 3-метил-3-бутенил кумараты; 3-метил-2-бутенилферулаты; 3-метил-3-бутенил ферулаты; 2-метил-2-бутенил изоферуаты, 3-метил-3-бутенил изоферуаты; метилсалицилат; фенилэтилкофеаты: фенилэтилкумараты; фенил-этил изоферулаты; пентил кофеаты; пентенил кофеаты, пентенил ферулаты; пренил кофеаты; пренил кумараты; пренил ферулаты; пренил изоферулаты.
Халкондар және дигидрохалкондар	Альпинетин халконы; нарингенин халконы; пинобанксин халконы, пинобанксин-3-ацетатты халкон; пиноцембриндік халкон; пиностробин халконы; сакуранетин халконы; 2',4',6' - тригидрокси-4'-метоксихалкон; 2′,6′-дигидрокси-4′-метилдигидрохалкон; 2′,4′,6′-тригидроксидидрохалкон; 3,4,2′,3′-тетрагидроксихалкон, изоликвиритигенин, 4,4′-дигидрокси-2’-метоксихалкон; 4,2′,4′,-тетрагидроксидигидрохалкон, 2′,4′-дигидроксихалкон.

3-кестенің жалғасы

Флавандар және изофлавандар	8-[(E)-4-фенилпроп-2-ен-1-он]-(2R,3S)-2-(3,5-дигидроксифенил)-3,4-дигидро-2H-2-бензопиран-5-метоксил-3,7-диол, 8-[(E)-4-фенилпроп-2-ен-1-он]-(2S,3R)-2-(3,5-дигидроксифенил)-3,4-дигидро-2H-2-бензопиран-5-метоксил-3,7-диол, 8-[(E)-4-фенилпроп-2-ен-1-он]-(2R,3S)- 2-(3) -метоксил-4-гидроксифенил)-3,4-дигидро-2H-2-бензопиран-5-метоксил-3,7-диол; 3-гидрокси-5,6-диметоксифлаван; (3S)-весititол, (3S)-исовеситол, (3S)-7-O-метилвеситол, (3S)-мукронулатол; 7,4'-дигидрокси-2'-метоксиизофлавон; неовеситол.
Флаванондар	Нарингенин; пинобанксин; пинобанксин-3-ацетаты; пинобанксин-3-бутираты; пинобанксин-3-гексаноаты, пинобанксин-3-метил эфирі; пинобанксин-3-пентаноаты; пинобанксин-3-пентеноаты; пинобанксин-3-пропаноаты; пиноцембрин; пиностробин; сакуранетин; 3,7-дигидрокси-5-метоксифлаванон; 2,5-дигидрокси-7-метоксифлаванон; 5,7-дигидрокси-6-метокси-2,3-дигидрофлавонол-3-ацетат, 5-метокси-3-гидроксифлаванон, (2R, 3R)-3,6,7- тригидрокси-флаванон, альнустинол, (2R, 3R)-3,7-дигидрокси -6-метоксифлаванон, гарбанзол, (2R,3R)-3,7-дигидроксифлаванон, (2S)-дигидрооксилин А, (2S)-дигидробайкалеин, (2S)-нарингенин, (2S)-7-гидрокси-6-метоксифлаванон, (2S)-ликвиритигенин, (2S)-7-гидроксифлаванон, софорафлаванон А, солофенол А, бонаннион А, сигмоидин В, прополин Е. В, прополин А, 5,7,3',4'-тетрагидрокси-2'-С-геранил-6-пренлифлаванон, 5,7,3',4'-тетрагидрокси-2'-С-геранильфлаванон, 5,7,3',4'-тетрагидрокси-6-С-геранилфлаванон, 5,7,3',4'-тетрагидрокси-5'-С-геранилфлаванон; 3',4',6-тригидрокси-7-метоксифлаванон, (2R,3R)-6[1-(4'-гидрокси-3'-метоксифенил) проп-2-ен-1-ил] - пинобанксин-3-ацетат, (2R,3R)-6-[1-(4'-гидрокси-3'-метоксифенил) проп-2-ен-1-ил] пинобанксин, (2R,3R)-3,5-дигидрокси-7-метоксифлаванон 3-(2-метил)-бутират; 7-О-пренилпиноцембрин, 7-О-пренилстробопинин; пинобанксин-5-метил-эфир-3-О-пентаноат, гесперитин-5,7-диметил эфир, (2S)-5,7-дигидрокси-4'-метокси-8-пренилфлаванон, 3-О-[(S)-2метилбутироил] пинобанксин.

3-кестенің жалғасы

Флавондар мен флавонолдар	Акцетин; апигенин; апигенин-7-метил эфирі; хризин, физетин; галангин; галангин-3-метил эфирі; изоальпинин; изохамнетин; кемпферид; кемпферол; кемпферол-3-метил эфирі; кемпферол-7-метил эфирі; кемпферол-7,4′-диметил эфирі; пектолинаригенин; кверцетин; кверцетин-3,7-диметил эфирі; рамнетин; рамноцитрин, тектокризин; лютеолин; 6-циннамилхризин; 3′,5-дигидрокси-4′,7-диментокси флавондар; гексаметоксифлавондар; (7′′R)-8-[1-(4′-гидрокси-3′-метоксифенил) проп-2-ен-1-ил]хризин; (7′′R)-8-[1-(4′-гидрокси-3′-метоксифенил) проп-2-ен-1-ил]-галангин.
Флавондар мен флавонолдар	Макарагин; 2′-геранилкверцетин, 8-(8′′-гидрокси-3′′,8′′-диметил-окт-2′′-энил)-кверцетин; 2′-(8′′-гидрокси-3′′,8′′-диметил-окт-2′′-энил)-кверцетин.
Изофлавондар	4′,7-диметокси-2′-изофлавонол, медикарпин, гомоптерокарпин, 7,4′-дигидроксиизофлавон, каликозин, 5,7-дигидрокси-4′-метоксиизофлавоноид, 7-гидрокси-4′-лавоноид, 7,3′-дигидрокси-6,5′-метоксиизофлавоноид, 6,7,3′-тригидрокси-4′-метоксиизофлавоноид, 7,3′,4′-тригидрокси-5′-метоксиизофлавоноид, одоратин; биоханин, (3R)-4'-метокси-2′,3,7-тригидрокси-изофлаванон, (3S)-феррейрин.
Ашық тізбекті неофлавоноидтар және басқа флавоноидтар	(S)-4-метоксидалбергион, (S)-3′,4′-дигидрокси-4-метоксидалбергион, (S)-3′-гидрокси-4-метоксидалбергион, (Z)-1-(2'-метокси-4',5'-дигидроксифенил)-2-(3-фенил) пропен, 1-(3',4'-дигидрокси-2'-метоксифенил)-3-(фенил) пропан, 2-(2',4'-дигидроксифенил)- 3-метил-6-метокси-бензофуран, 2,6-дигидрокси-2-[(4-гидрокси-фенил)метил]-3-бензофуранон.
Көмірсутек эфирлері, гидроксил және кето балауыздары	Генеикозан; гентриаконтан; гептакозан; гексакозан; нонакозан; пентакозан; трикозан; трипентаконтан; тритриаконтан; дотриаконтил гексадеканоат; дотриаконтил-[(Z)-октадек-9-эноат]; гексакозил гексадеканоат; гексакозил-[(Z)-октадек-9-эноат]; октакозилгексадеканоат; октакозил-[(Z)-октадек-9-эноат] тетракозил-гексадеканоат; тетракозил-[(Z)-октадек-9-эноат]; тетратриаконтил-гексадеканоат тетратриаконтил-[(Z)-октадек-9-эноат]; триаконтил-гексадеканоат.
Кетондар	Ацетофенон; *п*-ацетофенол-ацетофенон; дигидрокси-ацетофенон; метилацетофенон; 5-гептен-2-он; 6-метилкетон.

3-кестенің жалғасы

Птерокарпиндер (неофлавоноидтардың бір түрі)	(6aR,11aR)-4-метоксимедикарпин, 6а-этоксимедикарпин, 3,10-дигидрокси-9-метокси-птерокарпин, 3,4-дигидрокси-9-метоксиптеро-карпин, 3-гидрокси-8,9-карпин, метоксиптеро-карпин, 4′-метокси-5′-гидроксивестикарпин, гомоптерокарпин, 4-гидрокси-медикарпин, медикарпин.
Май қышқылдары	Арахин қышқылы; керот қышқылы; лаурин қышқылы; линол қышқылы; лигноцерин қышқылы; монтан қышқылы; мириситин қышқылы; олеин қышқылы; пальмитин қышқылы; стеарин қышқылы.
Терпеноидтар және басқа қосылыстар	α-ацетоксибетуленол; β-бисаболол; 1,8-цинеол; α-копаен; цимен; лимонен; птеростилбен; ксанторреол; ксилит; нафталин; 4-гексаноиактон; сесквитерпен спирті; сесквитерпен диол; линалол, транс-β-терпинеол, камфора; жунипен, γ-элемен, α-иланген, валенцен, 8-βH-цедран-8-ол, 4-βH-5α-эремофил-1(10)-ен, α-бисаболол, α-эвдесмол, α-кадинол, пачулен, маноил оксиді, ферругинол, ферругинолон, 2-гидроксиферругинол, 7-гидроксиферругинол, семпервирол, абиет қышқылы, 18-сукцинилоксиабитадиен, 18-сукцинилоксигидроксиабиетатриен, 18-гидроксиабиета-8,11,13-триен, имбрикаталой қышқылы, дитерпен қышқылы, неоабиет қышқылы, лабда-8(17),12,13-қышқылды гидроксидбигидриен, 12,13-қышқыл гидрокси-дибидриаби-8,11,13-триен, 13(14)-дегидроабиет қышқылы, 18-гидроксиабиета-8,11,13-триен, арша қышқылы, 14,15-динор-13-оксо-8(17)-лабден-19 қышқылы, пальмитоил, изокупрессин қышқылы, олеоил изокупрессин қышқылы, 13-гидрокси-8(17),14-лабдадиен-19-қышқылы, 15-оксолабда-8(17),13(E)-диен-19-қышқылы, пимар қышқылы, тотаролон; лупеол алканаттар, лупеол, 24-метилен-9,19-циклоланостан-3β-ол, лупеол ацетаты, ланостерол, германикол ацетаты, германикол, β-амирин ацетаты, β-амирон, α-амирон, ланостерол ацетаты, (22Z,24E)-3-оксоциклоарт-22,24-диен-26-қышқылы, (24E)-3-оксо-27,28-дигидрокси-циклоарт-24-ен-26-қышқылы, 3,4-секоциклоарт-12-гидрокси-4(28),24-диен-3-қышқылы, цикло-арт-3,7-дигидрокси-24-ен-28-қышқылы, 3-оксо-тритерпен қышқылы метил эфирі; 2H-циклопентациклооктен, 4,5,6,7,8,9-гексагидро-1,2,2; 3-тетраметил; германикол;

3-кестенің жалғасы

	диметил-1,3,5,6-тетраметил-[1,3-(13C2)] бициклі; спиро[бензо[α]циклопентациклобута-[1,2-c]циклогептен-8(5H),2′-[1,3]диоксан]; 6,7,7β,10α-тетрагидро-1; 14-метил-холест-7-эн-3-ол-15-он; (3α,4α)- 4-метил-стигмаст-22-ен-3-ол.
Лигнандар	Тетрагидроюстицидин B, 6-метоксидифиллин, филламрицин C.
Фенилпропаноидтар	*цис*-3-метокси-4-гидроксикорич қышқылы, *транс*-3-метокси-4-гидроксикорич қышқылы, 3-пренилкорич қышқылының аллил эфирі, п-метоксикорич қышқылы, дигидрокорич қышқылы, 3-метил-2-бутенил изоферулаты, 3-метил-3-бутенил кофеаты, гексадецил кофеаты, 3-пренил-4-гидроксикорич қышқылы, 3,5-дипренил-4-гидроксикорич қышқылы, метил(E) -4-(4′-гидрокси-3′-метилбут-(E)-2′-энилокси) циннамат, тетрадеценил кофеаты (изомер), тетрадеценил кофеаты, 2-метил-2-бутенил ферулаты.
Хлороген қышқылдары	4-феррулоилхин қышқылы, 5-ферулоилхин, 3,4,5-три-O-кофеоилхин қышқылы.
Стилбендер	5′-Фарнезил-3′-гидроксиресвератрол; швейнфуртин A, B; 5,4′-дигидрокси-3′-метокси-3-пренилокси-E-стильбен, 3,5,3′,4′-тетрагидрокси-2-пренил-E-стилбен, 3,5,4′-тригидрокси-3′-метокси-2-пренил-E-стильбен, 5,3′,4′-тригидрокси-3-метокси-2-пренил-E-стильбен, 5,4′-дигидрокси-3,3′-диметокси-2-пренил-E-стилбен, 5,4′-дигидрокси-3-пренил-окси-E-стилбен, 3′,4′-дигидрокси-E-стилбен, дипренилденген дигидростилбен, 3,5-дигидрокси-2-пренил-E-стилбен, 4-пренил-дигидроресвератрол, 3-пренилресвератрол, (+)-пинорезинол диметил эфирі, (+)-пинорезинол, (+)-сирингарезинол.
Стероидтар	Калинастерол ацетаты; β-дигидрофукостерол ацетаты; укостерин ацетаты; стигмастерол ацетаты.
Көмірсулар	Фруктофураноза-1; фруктофураноза-2; α-D-глюкопираноза; β-D-глюкопираноза; галактитол, глюкон қышқылы, галактурон қышқылы, 2-O-глицерингалактоза.
Басқа фенолдар	8-(метил-бутанхроман)-6-пропен қышқылы, 3-гидрокси-2,2-диметил-8-пренилхроман-6-пропен қышқылы, 2,2-диметил-8-пренилхром-6-пропен қышқылы, 2,2 -диметилхром-6-пропен қышқылы, 2,2-диметил-6-карбоксиэтнил-2H-1-

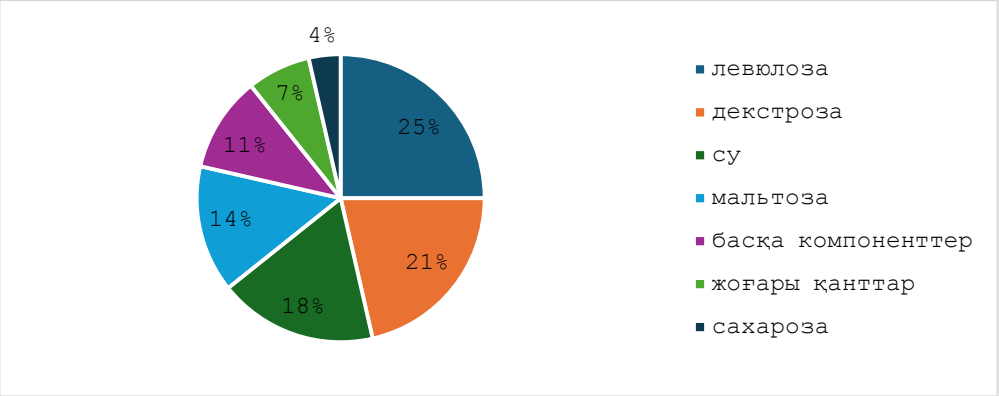
3-кестенің жалғасы

	бензопиран, 2,2-диметил-6-карбокс-этенил-8-пренил-2Н-1-бензопиран; неморозон
Басқа фенолдар	7-эпиклюзианон, ксантохимол, гамбогенон, гиперибон А; 5-пентадецилрезорцинол, 5-(8'Z,11′Z-гептадекадиенил)-ресорцинол, 5-(11′Z-гептадеценил)-резорцинол, 5-гептадецил-резорцинол; 1,3-бис (триметилсилиллокси)- 5,5-проилбензол, 3,4-диметилтиохинолин, 4-оксо-2-тиоксо-3-тиазолидинпропион қышқылы, D-глюкофуранурон қышқылы, дофуранурон қышқылы, 3-хинолинкарбоксамин, субэрозин, цимгин, цимганин, борнил-гидроксибензоаты, борнил ванилаты, ферутин, тефернин, ферутинол п-гидроксибензоаты, ферутинол ванилаты.

1.3.1 Көмірсулар

Моносахаридтер 10-15%, дисахаридтермен және басқа қанттармен бірге балдағы қанттың шамамен 75% құрайды. Балдың құрамындағы қанттар энергетикалық құндылық, тұтқырлық, гигроскопиялық және түйіршіктеу сияқты қасиеттерге жауап береді [79].

3-суретте бал құрамының дөңгелек диаграммасы көмірсулардың үлесін көрсетеді, ол шамамен 71%, ал су шамамен 18% құрайды. Ферменттер, ақуыздар, витаминдер және полифенолдар сияқты басқа компоненттер 11% құрайды. Дөңгелек диаграммада көрсетілген сандар балдың әр түрінде әртүрлі болып келеді [11].



3-сурет. Бал құрамының диаграммадағы көрінісі

Көмірсу құрамы негізінен балдың ботаникалық шығу тегіне (аралар пайдаланатын гүлдердің түрлері), географиялық шығу тегіне байланысты және климатқа, өңдеуге және сақтауға әсер етеді. Фруктоза мен глюкозаның концентрациясы, сондай-ақ олардың арасындағы қатынас монофлоралы балдарды жіктеу үшін пайдалы көрсеткіштер болып табылады [80]. Балдың барлық дерлік түрлерінде фруктоза ең көп мөлшерде көмірсу болып табылады, рапс *(Brassica napus)* және бақбақ *(Taraxacum officinale)* гүлдерінен алынған

балдарды қоспағанда, глюкозаның фракциясы фруктозаның фракциясынан жоғары болуы мүмкін, демек, бұл бал, әдетте, жылдам кристалданады [48].

Балдың қант құрамын бүкіл әлем ғалымдары зерттеген. Бұл көптеген қанттардың анықталғанын көрсетеді, мысалы, фруктоза, глюкоза, сахароза, рамноза, трегалоза, нигеробиоза, изомальтоза, мальтоза, мальтотетраоза, мальтотриоза, малтулоза, мелезитоза, мелибиоза, нигероза, палатиноза, рафиноза және т.б.

Балдағы қанттар моносахаридтермен, глюкозамен және фруктозамен, одан кейін дисахаридтермен, сахарозамен, мальтозамен, туранозамен, изомалтозамен, мальтозамен, трегалозамен, нигерозамен, кожибиозамен және трисахаридтермен мальтотриоза мен мелезитоздан тұрады. Дисахаридтер мен сахароза және мальтотриоза сияқты трисахаридтер ферментативті түрде моносахаридтерге дейін гидролизденеді. Сахароза глюкозамен α-1,4 байланысы арқылы байланысқан фруктозаның бір молекуласынан тұрады. Ол инвертаза ферментімен гидролизденіп, гексозалардың эквимолярлы қоспасын береді [15], [81].

Мальтотриоза үш глюкоза бірлігінен (α-1,4 гликозидтік байланыс) тұрады, олар ферменттермен мальтозаға дейін гидролизденеді. Мальтоза да ферменттермен гидролизденеді, бірақ бұл жағдайда фермент α-глюкозидаза болып табылады, нәтижесінде екі глюкоза молекуласы пайда болады [82].

1.3.2 Ақуыздар

Балдың ақуыз мөлшері бал араларының түріне байланысты өзгереді. Балдың құрамындағы ақуыздар мен амин қышқылдары жануарлар мен өсімдік көздеріне, соның ішінде бал араларының сілекей бездері мен жұтқыншақтың сұйықтықтары мен балшырындық секрецияларына жатады, бірақ ақуыздың негізгі көзі тозаң болып табылады [12].

Амин қышқылдары бал құрамдастарының 1% (салм/салм) үшін жауап береді және олардың салыстырмалы пропорциялары балдың шығу тегіне (шырын немесе бал шырыны) байланысты өзгереді. Бал мен тозаңда ең көп кездесетін амин қышқылы пролин болып табылады [83,84]. Пролиннен басқа, балда кездесетін басқа амин қышқылдарына глутамин қышқылы, аспарагин қышқылы, глутамин, гистидин, глицин, треонин, -аланин, аргинин, α-аланин, -аминобутир қышқылы, пролин, тирозин, валин, метионин, цистеин, изолейцин, лейцин, триптофан, фенилаланин, орнитин, лизин, серин, аспарагин және аланин, тирозин, лейцин және изолейцин жатады. олардың ең көп таралғаны глютамин қышқылы болып табылады [46,85–87].

Пролин негізінен бал араларының *(Apis mellifera L.)* сілекей бөлінділерінен пайда болатын шырынының балға айналуы кезінде өндіріледі. Балда пролин жалпы 50-85% құрайды [88]. Пролин балдың пісіп-жетілуін, ал кейбір жағдайларда қантпен бұрмалануын бағалау критерийі ретінде пайдаланылады. Стандарт бойынша пролиннің шекті мәні 180 мг×кг$^{-1}$ мөлшерден аспау қажет.

Балдағы ақуыздардың аз ғана бөлігі инвертаза, α- және β-глюкозидаза, каталаза, қышқыл фосфатаза, диастаза және глюкоза оксидаза сияқты

ферменттер болып табылады [89]. Диастазалар – α- және β-амилазаларды қамтитын амилолитикалық ферменттер тобы. α-амилаза α-D-(1→4) байланыстарындағы крахмал тізбектерін гидролиздеп, декстрин түзеді. β-Амилаза соңында крахмал тізбегін гидролиздейді, бұл мальтозаның пайда болуына әкеледі. Балдың құрамындағы тағы бір фермент - глюкоза оксидазасы.

Ол глюкозаны глюкон қышқылына гидролизденетін δ-глюконолактонға айналдырады. δ-глюконолактоннан басқа, глюкоза оксидаза бактерицидтік әсері бар сутегі асқын тотығын да шығарады [90].

Сақтау және өңдеу шарттары қанттардың қалпына келтірілетін ұшына карбон тобының және аминқышқылдары мен ақуыздардың бос амин тобының реакциясы нәтижесінде жағымсыз өнімдердің түзілуіне әкелуі мүмкін (Майлард реакциясы). Майлард реакциясы бал сияқты қанттары немесе амин қышқылдары жоғары тағамдарды сақтау кезінде меланоидиндер түзетін Амадори қосылыстарының түзілуінің бастапқы сатысы ретінде орын алады. Амадори қосылыстары лизин, пролин, γ-аминобутир қышқылы және аргинин амин қышқылдарынан алынған [33]. Бұл аминқышқылдар балда бар, сондықтан Майлард реакциясын тудыруы мүмкін.

1.3.3 Органикалық қышқылдар

Көптеген авторлардың пікірінше, барлық балдарда шамамен 0,57% органикалық қышқылдардың нәтижесінде шамалы қышқылдық бар. Бұл органикалық қышқылдар бал шырындарын балға айналдырғанда немесе бал шырындарынан тікелей алынған кезде бал аралары бөлетін ферменттер арқылы қанттардан алынады [19].

Органикалық қышқылдар балдарды ботаникалық немесе географиялық шығу тегіне қарай ажырату үшін де қолданылады. Бұл қышқылдар балдың түсі мен дәміне және оның қышқылдық, pH және электр өткізгіштік сияқты химиялық қасиеттеріне байланысты [91].

Әлемнің әртүрлі аймақтарындағы кейбір органикалық қышқылдар балда қышқылдар ретінде кездеседі: аспарагин қышқылы, май қышқылы, лимон, сірке, құмырсқа, фумар, галактурон, құмырсқа, глюкон, глутамин, глутар, бутирил, глиоксил, 2-гидроксибутирил, α -гидроксиглютар, изоцитр, α - кетоглутар, сүтті, алма, малон, метилмалон, 2-оксопентан, пропион, пирожүзімдік, хиниктік, сукциндік, шайырлы, қымыздық және т.б. [54,92].

Балдағы басым қышқыл – глюкон қышқылы. Оның балда болуы бал аралары пісу кезінде беретін глюкоза оксидазасынан туындайды [19]. Балдың құрамында глюкон қышқылынан басқа лимон қышқылы да бар және осы екі заттың концентрациясы гүлді балды бал балынан ажырату үшін сенімді параметр ретінде пайдаланылады [53].

Азық-түлікті сақтау кезінде тағам қауіпсіздігін қамтамасыз ету үшін термиялық өңдеу тиімді болуы керек, өйткені ластану орын алса, қанттың ашыту нәтижесі ұшқыш қышқылдардың (C_2-C_{12}) түзілуі болып табылады, бұл кейбір өнімдердің сапасын бұзуы мүмкін. Сонымен қатар, органикалық қышқылдар

тағамның құрамдас бөлігі ретінде түс және дәм сияқты сенсорлық қасиеттерге ықпал етеді [93].

1.3.4 Дәрумендер

Балдың құрамында аз мөлшерде дәрумендер бар, әсіресе суспензиядағы тозаң дәндерінен алынған В дәрумен кешені. Балдағы дәрумендерге тиамин (B_1), рибофлавин (B_2), никотин қышқылы (B_3), пантотен қышқылы (B_5), пиридоксин (B_6), биотин (B_8 немесе Н) және фолий қышқылы (B_9) және С дәрумені де кіреді. Балдың құрамындағы дәрумендер балдың pH төмен болғандықтан сақталады [94].

С дәрумені балдың барлық дерлік түрлерінде кездеседі және негізінен оның тотығу үрдісінің әсеріне байланысты бағаланады. С дәруменін анықтау тұрақсыз көрсеткіш болып табылады, өйткені ол химиялық және ферментативті тотығуға өте әлсіз, жарық, оттегі немесе жылу сияқты әртүрлі факторлардың әсерінен жылдам өзгеру жылдамдығына ие [95].

Балдың құрамындағы дәрумендерді алғаш зерттеу биологиялық талдау әдістерімен жүргізілді. 1940 жылдан кейін ғана аскорбин қышқылын анықтаудың химиялық әдістері енгізілді. Суда еритін 5 витаминді (B_2 дәрумені: рибофлавин, B_3 дәрумені: никотин қышқылы, B_5 дәрумені: пантотен қышқылы, B_9 дәрумені) бір мезгілде анықтау үшін жоғары эффективті сұйықтық хроматографиясы-кері фазасының (HPLC-RP) жылдам және қарапайым әдісін растады.

Балдың коммерциялық фильтрациясы тозаңның толықтай дерлік жойылуына байланысты дәрумен мөлшерінің төмендеуіне әкелуі мүмкін. Балдағы дәрумендердің жоғалуына әкелетін тағы бір фактор аскорбин қышқылының глюкоза оксидазасы түзетін сутегі асқын тотығымен тотығуы болып табылады [96].

1.3.5 Минералды заттар

Балдың түрлерінде химиялық қосылыстардың әртүрлі минералды топтары анықталады. Бұл минералды топтарға калий, магний, кальций, темір, фосфор, натрий, марганец, йод, мырыш, литий, кобальт, никель, кадмий, мыс, барий, хром, селен, мышьяк және күміс сияқты макро және микроэлементтер минералдары жатады. Олар барлық балдарда кездеседі, сонымен қатар олар адамның диетасы үшін маңызды рөл атқарады [97].

Балдың минералдық құрамы ашық балдағы 0.04%-дан қара балдағы 0,2%-ға дейін ауытқиды [98,99]. Бал - бал аралары азық жинайтын өсімдіктердің химиялық құрамдастарын көрсетеді, сондықтан балдағы микроэлементтердің мөлшері өсімдік пен балшырындар табылған топырақ түріне байланысты [15, 60] және белгілі бір балдың ботаникалық шығу тегін көрсетуі мүмкін [59]. Кейбір зерттеулер балдың минералдық құрамын бағалау негізінде ботаникалық тұрғыдан жіктейді.

Калий балдағы жалпы минералды құрамның үштен біріне сәйкес келетін ең көп таралған элемент болып табылады. Аз мөлшерде балда натрий, темір, мыс,

кремний, марганец, кальций және магний бар [100]. Макроэлементтер (мысалы, калий, кальций және натрий) және микроэлементтер (темір, мыс, мырыш және марганец сияқты) биологиялық жүйелерде негізгі функцияны орындайды [101]: қалыпты физиологиялық реакцияларды сақтау, жалпы метаболизмді индукциялау, әсер ету қан айналымы жүйесі мен көбею және әртүрлі биохимиялық реакцияларда катализатор ретінде қызмет атқарады [18]. Кейбір ауыр металдар, мысалы, мышьяк, қорғасын, сынап және кадмий, егер максималды шектен асып кетсе, улы болып табылады. Дегенмен, балдағы осы ықтимал улы элементтердің максималды қалдық деңгейлері анықталмаған [102]. Бал сынамаларында микроэлементтердің концентрациясының жоғарылауы көп жағдайда өнеркәсіптік аймақтарға жақын жерде байқалды [103]. Сондықтан, балдағы микро улы минералды элементтердің санын анықтау адам денсаулығына, қауіпсіздікке және қоршаған ортаны биомониторингке әсер ету үшін маңызды болып табылады [104].

Минералды заттар - дәрумендер мен амин қышқылдарынан айырмашылығы жылу, жарық, тотықтырғыш агенттер, экстремалды pH немесе органикалық қоректік заттарға әсер ететін басқа факторлардың әсерінен ыдырауға ұшырамайды [105]. Негізінде, минералдар бұзылмайды, бұл өте маңызды факт, өйткені бұл минералдар адам ағзасындағы бірқатар метаболитикалық реакциялар үшін маңызды ферменттердің құрамдас бөлігі болып табылады. Сонымен қатар дене функцияларында маңызды рөл атқарады [106].

1.3.6 Фенолды қосылыстар

Фенолды қосылыстар – химиялық гетерогенді топ, шамамен 10 000 қосылыстары бар, олар негізгі химиялық құрылымы бойынша әртүрлі кластарға топтастырылған [107]. Оларды 4-суретте көрсетілгендей фенол қышқылы және флавоноидтар (флавондар, флавонолдар, флавондар, флаванолдар, антоцианидин, изофлавондар және халкондар) деп бөлуге болады [108]. Бұл қосылыстардың құрылымында бір немесе бірнеше гидроксил топтары, ароматты сақина бар, олар қарапайым молекуладан күрделі молекулалы полифенолға дейін өзгеруі мүмкін [109].

Фенол қышқылдары әдетте көкөніс өнімдері мен азық-түліктерде кездесетін биобелсенді функциялары бар фенолды қосылыстардың маңызды бөлігін құрайды және табиғи өсімдіктердің қалыпты жұмыс істеуі үшін қажетті қайталама метаболиттер болып табылады. Олар антиоксиданттар ретінде әрекет ететін, бос радикалдарды жоятын және липидтердің тотығуын тежейтін қосылыстар [110].

Балдың негізгі функционалдық компоненттері флавоноидтар болып табылады. Олар балдың жалпы тотығу үрдісін тежеу белсенділігіне айтарлықтай үлес қосып, адам денсаулығына пайдалы әсер ете алады [111]. Флавоноидтардың тотығу үрдісін тежеу белсенділігі көп жағдайда гидроксил топтары мен басқа алмастырғыштардың саны мен орналасуына және флавоноид молекулаларының гликозилденуіне байланысты [112]. Флавоноид сақиналарында белгілі бір гидроксил топтарының болуы тотығу үрдісін тежеу белсенділігін күшейтеді. Флавоноидтардың тотығу үрдісін тежеу белсенділігіне А және В сақинасындағы

алмастыру үлгілері және С сақинасындағы 2,3-қос байланыс (қанықпаған) және 4-оксо тобы да әсер етеді. Флавоноидтардың гликозилденуі сәйкес агликондармен салыстырғанда олардың тотығу үрдісін тежеу белсенділігін төмендетеді [113].

1.3.7 Ұшқыш органикалық қосылыстар

Балдың хош иісі ұшқыш органикалық қосылыстардың күрделі қоспалары арқылы жасалады, олар балшырынға, өңдеу жағдайларына, шығу тегі мен сақтауға байланысты әр түрлі болуы мүмкін. Біртұтас балдың бал шырындарында белгілі ұшқыш органикалық қосылыстардың болуына байланысты өсімдіктердің ерекше дәмі бар [28].

Балдағы ұшқыш органикалық қосылыстардың шығу тегі әртүрлі, мысалы, өсімдіктен ұшқыш органикалық қосылыстардың тасымалдануы, екінші жағынан, бал аралары өсімдік құрамындағы қосылыстарды ұшқыш қасиеттері бар басқа қосылыстарға айналдыра алады. Сонымен қатар, бұл қосылыстар микроорганизмдердің болуына байланысты егін жинаудан кейінгі өңдеуге әсер етуі мүмкін [27].

Балдың ұшқыш фракциясында 400-ден астам әртүрлі қосылыстар анықталған және олардың кейбіреулері коммерциялық балдың маркерлері ретінде пайдаланылады және әртүрлі химиялық құрамы бойынша ұшқыш органикалық қосылыстарының күрделі қоспалары балда өте төмен концентрацияда болады [114]. Олар, әдетте: монотерпендерге, C_{13}-норисопреноидтарға, сесквитерпендерге, бензол туындыларына және құрамында жоғары спирттер, күрделі эфирлер, май қышқылдары, кетондар, терпендер және альдегидтер [115].

Карбон қышқылдарының көміртегі тізбегінің ұзындығы ащыдан қышқылға дейін әртүрлі дәм беруі мүмкін. Сірке қышқылы сияқты қысқа тізбекті карбон қышқылдары ащы хош ииіс дәміне ие, ал сары майдағы бутан және гексан қышқылы ароматты қышқылтым ииіс береді [27].

Спирттер балдағы қосылыстардың үлкен және маңызды класы болып табылады. 3-метил-3-бутен-1-ол және 2-метил-2-бутен-1-ол сияқты спирттері бар метил топтары балға балғындық береді [116]. Линалоол туындылары бал аралары баратын гүлдерден шыққанын көрсететін зерттеулер де бар, бұл қосылыстар тек белгілі бір балда кездеседі деген қорытындыға келген [117].

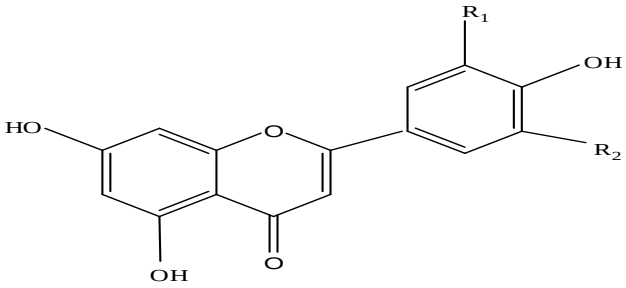
Балдағы ерекше ферменттер, жоғары температура және ұзақ сақтау уақыты сияқты процестер арқылы бал фурандар, амин қышқылдары, спирттер және фенолды қосылыстар және ұшқыш заттар сияқты жаңа өнімдерге өзгеруі және ыдырауы мүмкін . Оларға фуран туындыларының қосылыстары ұзақ уақыт бойы қызған немесе сақталған кездегі Майлард реакциясы сияқты қайталама реакциялардың өндірісі де әсер етуі мүмкін [43].

1.4 Ара өнімдерінің биологиялық белсенділіктері

Прополистің әртүрлі шығу тегінің ерекше химиясы прополис түрлерінің биологиялық қасиеттерінің әртүрлі болуына әкеледі. Дегенмен, көп жағдайда,

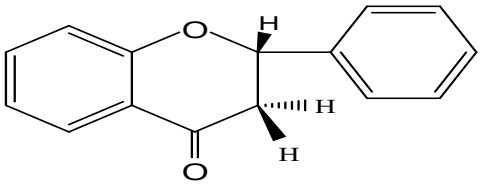
бұл болжам болып келеді. Шын мәнінде, прополис - бұл араларды инфекциялардан қорғауға арналғандықтан барлық үлгілердің бактерияға, зеңге қарсы белсенділік көрсетуі таңқаларлық емес. Көптеген басқа белсенділік түрлерінің ұқсастығы жақсы анықталмаған, бірақ бұл факт [118].

ФЛАВОНДАР

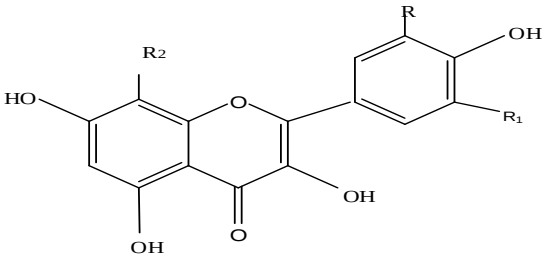


R_1=R_2= H Апигенин
R_1=OH, R_2= H Лютеолин

ФЛАВАНОНДАР



ФЛАВОНОЛДАР

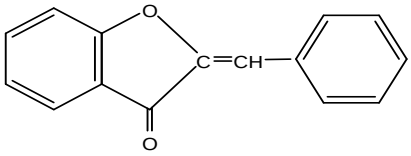


Кемпферол R=R_1= R_2 =H

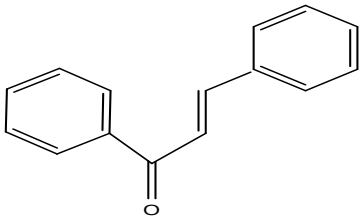
Кверцетин R=OH; R_1=R_2=H

Изорамнетин R=OCH_3; R_1= R_2=H

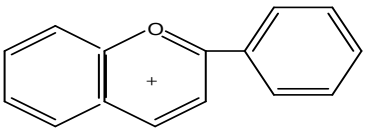
АУРОНДАР



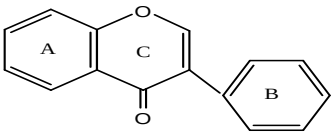
ХАЛКОНДАР



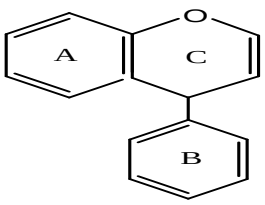
АНТОЦИАНИДИНДЕР



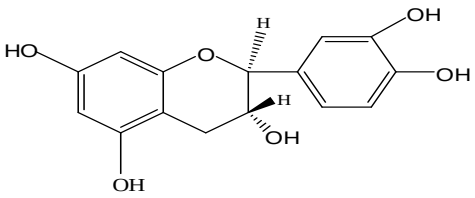
ИЗОФЛАВОНОИДТАР



НЕОФЛАВОНОИДТАР



КАТЕХИНДЕР



4-сурет. Фенолды қосылыстар

4-кестеде [119] көрсетілгендей белсенділікке әртүрлі қосылыстар жауап береді: терек типіндегі (еуропалық) прополисте флаванондар, флавондар, фенол қышқылы және олардың күрделі эфирлері, Баккарис типіндегі (бразилиялық) прополисте пренилденген п - кумар қышқылы және дитерпендер; кубалық қызыл прополистегі пренилденген бензофенондар және т.б.

4-кесте. Прополистің әртүрлі түрлерінің биологиялық белсенділігіне жауапты қосылыстар

Прополис түрі	**Бактерияға қарсы белсенділік**	**Қабынуға қарсы белсенділік**	**Ісікке қарсы белсенділік**	**Гепатопротекторлық белсенділік**	**Тотығу үрдісін тежеу белсенділігі**
Еуропалық (терек түрі)	Флаванондар, флавондар, фенол қышқылдары және олардың эфирлері	Флаванондар, флавондар, фенол қышқылдары және олардың эфирлері	Кофе қышқылы фенетил эфирі	Кофеин қышқылы, ферул қышқылдары қышқылы, кофеин қышқылы фенетил эфирі	Флавоноидтар, фенолдар және олардың күрделі эфирлері
Бразилиялық (бахарис түрі)	Пренилденген п-кумар қышқылы, лабдан дитерпендері	Белгісіз	Пренилденген п-кумар қышқылдары, клеродан дитерпендері, бензофурандар	Пренилденген п-кумар қышқылы, флавоноидтар, лигнандар, кофеолхиник қышқылдары	Пренилденген п-кумар қышқылы, флавоноидтар
Кубалық	Пренилденген бензофенондар	Тексерілмеген	Пренилденген бензофенондар	Анықталмаған Тексерілмеген	Пренилденген бензофенондар
Тайвань	Тексерілмеген	Тексерілмеген	Пренилденген флаванондар	Гепатопротекторлық белсенділік	Пренилденген флаванондар

Әртүрлі химиялық қосылыстардың бір белсенділік түріне және кейбір жағдайларда тіпті бірдей дәрежедегі белсенділікке әкелетіні таң қалдырады.

Белгілі бір прополис түрін қолданудың кейбір нақты аймақтарын қолайлы деп тұжырымдауға болатынын шешу үшін химиялық деректермен біріктірілген биологиялық белсенділіктің әрбір түрі бойынша нақты және сенімді салыстырмалы деректердің болуы маңызды. Биологиялық сараптамалар химиялық тұрғыдан жақсы сипатталған, және мүмкін болса, химиялық стандартталған прополиспен жүргізілуі керек.

Мұндай салыстырмалы зерттеулер прополис зерттеушілеріне қиындық тудырады. Прополисті зерттеудегі ең маңызды соңғы жаңалықтар осы нақты тапсырманы шешуге бағытталған [69].

1.4.1 Ара өнімдерінің тотығу үрдісін тежеу белсенділігі

Ара өнімдерінің биологиялық белсенділігінің скринингі олардың денсаулыққа пайдалы болуына байланысты көп назар аударады. Ара өнімдері, соның ішінде прополис, табиғи антиоксидант пен микробқа қарсы заттардың әлеуетті көзі болып саналады [22, 120, 121].

2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (DPPH), тролокс эквивалентті антиоксиданттық сыйымдылық (TEAC), темірді төмендететін антиоксиданттық қуат (FRAP), темір-хелаттау белсенділігі (феррозин талдауы), мыс иондарын азайту (CUPRAC) сияқты бірнеше антиоксиданттық сынақтар, антиоксиданттық күш гидроксил радикалын тазарту қабілеті, липидтердің асқын тотығуын тежеу, N,N-диметил-п-фенилендиамин (DMPD), O_2 тазарту қабілеті, H_2O_2 тазарту қабілеті, β-каротинді ағарту, супероксидті анионды жою қабілеті – ара өнімдерінің *in vitro* тотығу үрдісін тежеу белсенділігін бағалау үшін қолданылады [122]. Бұл тәжірибелердің әртүрлі механизмдері, реакция орталары, принциптері, зарядталған радикалдары және айырмашылығы бар сілтеме қосылыстары бар. Сондықтан табиғи қосылыстардың тотығу үрдісін тежеу қабілеті, әдетте, кемінде екі немесе одан да көп тотығу үрдісін тежеу әдістермен бағаланады. Бұдан басқа, алынған нәтижелерді растау үшін табиғи өнімдердің фенолды қосылыстары мен химиялық құрамы анықталады және тотығу үрдісін тежеу қабілетімен корреляцияланады .

Экстракция әдісі биобелсенді қосылыстардың түрі мен мөлшеріне айтарлықтай әсер етеді, себебі олардың ерігіштігі де еріткіш түріне және полярлығына байланысты [123]. Прополис сығындыларының (этанол және су), сондай-ақ оның фракцияларының антиоксиданттық тиімділігі бірнеше зерттеулерде хабарланған. DPPH, TEAC және β-каротинді ағарту талдауларын пайдалана отырып, Қытайдың әртүрлі аймақтарындағы прополистің этанол сығындыларының тотығу үрдісін тежеу белсенділігін бағалаған [124]. Қытайлық прополис сығындылары флавоноидтар мен фенол қышқылының күрделі эфирлері сияқты жоғары жалпы фенолдармен оң корреляциямен күшті тотығу үрдісін тежеу белсенділігін көрсетті, олар фотодиод массивімен (PDA) және масс-спектрометриямен (MC) анықтаумен біріктірілген ЖЭСХ арқылы анықталған [125]. Прополистің этанол сығындысының антиоксиданттық потенциалына қатысты басқа да көптеген есептер бар [126,127].

Сонымен қатар, прополистің су сығындыларының тотығу үрдісін тежеу қабілеті туралы кейбір есептер бар. Бразилиядан алынған прополис су сығындысының тотығу үрдісін тежеу белсенділігі супероксидті тазарту қабілетін талдау, DPPH талдауы және гидроксил радикалын тазарту қабілетін талдау арқылы жүргізілген. Экстракт сәйкесінше 50 және 100 мкг/мл супероксидті анион радикалына және гидроксил радикалына қарсы бос радикалдарды тазарту қабілетін көрсеткен.сығындысының антиоксиданттық бөлігі кофе қышқылы, ферул қышқылы, эллаг қышқылы, кверцетин, α-токоферол, пирогаллол, п-гидрокси бензой қышқылы, ванилин, п-кумар қышқылы, галл қышқылы және аскорбин қышқылы сияқты су тотығуға қарсы көп саны бар қосылыстар ЖЭСХ және СХ–МС/МС арқылы талданған [128].

Фенолды қосылыстар ара өнімдерінің биологиялық белсенділігіне жауап береді, олардың сандық және сапалық құрамы ботаникалық шығу тегімен тығыз байланысты [127]. Бұл қосылыстарға, яғни өсімдіктің қайталама метаболиттеріне фенол қышқылдары, флавоноидтар, таниндер, стилбендер, антоцианиндер және т.б. қосылыстардың кластары жатады . Сонымен қатар, кейінірек, рутин, кверцетин, изокверцетин, мирицетин, трицетин, лютеолин, селагин, нарингенин, кемпферол, гесперетин, изорамнетин, *n*-кумар қышқылы, ферул қышқылы, корич қышқылы, кофеин қышқылы, галл қышқылы және басқа фенолды қосылыстар табылған [70].

Бал - табиғи диеталық антиоксидант, оның компоненттері флавоноидтар, фенол қышқылдары, ферменттер, мыс және темір сияқты минералдар, дәрумендер тотығу-тотықсыздану қасиеттеріне жауап беруі мүмкін. Бал бір немесе бірнеше өсімдік түрінен шығады, және оның биохимиялық құрамына гүл тозаңы әсер етеді [129,130].

Бос радикал – атомдық немесе молекулалық құрылымына байланысты өте тұрақсыз атом, молекула немесе қосылыс. Бос радикалдар өте реактивті, себебі олар тұрақты қосылыс жасау үшін басқа молекулалармен, атомдармен немесе тіпті жеке электрондармен жұптасуға тырысады [131]. Сондықтан реактивті оттегі түрлері (РОТ) пайда болады және бос радикалдар организмдердің көптеген түрлерінде молекулалық өзгерістер мен гендік мутацияларды тудырады. Бұл тотығу стрессі деп аталады және көптеген ауруларды тудыратыны белгілі [132]. Бал әуел бастан адамдар үшін маңызды тағам болды. Аралар мен адамдар арасындағы қарым-қатынас тас дәуірінде-ақ басталған [133]. Сол уақыттан бері ол баламалы медицинада қолданылып келеді, және оның рөлі күйіктерді, асқазан-ішек жолдарының бұзылыстарын, демікпені, инфекцияларды және кейбір созылмалы жараларды емдеуде болып табылады [134]. Бұл бос радикалдар әдетте антиоксиданттардың әртүрлі формалары арқылы қанайналымнан шығарылады [135]. Жалпы, антиоксидант термині тотығатын субстратпен салыстырғанда төмен концентрацияларда болған кезде, *in vivo* табылған молекулалардың барлық түрін қоса алғанда, осы субстраттың тотығуын айтарлықтай кешіктіретін немесе алдын алатын кез келген зат болып табылады [136]. Табиғи антиоксиданттар фенолды қосылыстар (токоферол, флавоноидтар және фенол қышқылдары), азот қосылыстары (алкалоидтар,

хлорофил туындылары, амин қышқылдары және аминдер) немесе каротиноидтар, сондай-ақ аскорбин қышқылы болуы мүмкін [137]. Фенолдар пероксилді радикалдарды өте тиімді тазартады, себебі олардың молекулалық құрылымы, құрамында жылжымалы сутегі бар гидроксил топтары бар ароматты сақина бар. Сонымен қатар, фенолды қосылыстардың әрекеті олардың липидтердің асқын тотығуын катализдейтін темір ионын азайту және хелаттау қабілетімен байланысты болуы мүмкін [138].

Бал антиоксиданттарға, соның ішінде глюкоза оксидазасына, каталазаға, аскорбин қышқылына, фенолды қосылыстарға, каротиноидтарға, органикалық қышқылдарға, амин қышқылдарына және ақуыздарға бай екендігі белгілі болғандықтан, қоректік заттар тұрғысынан маңызды орын алады [139]. Балдың ботаникалық шығу тегі оның негізгі сапа көрсеткіштерінің бірі болып табылады және балдың құрамы мен тотығу үрдісін тежеу қабілеті бал шырындарын жинау үшін пайдаланылатын флоралық көзге, маусымдық және қоршаған орта факторларына, сондай-ақ өңдеуге байланысты әртүрлі болып келеді [140]. Бұл факторлар балдың құрамы мен тотығу үрдісін тежеу белсенділігіне де әсер етуі мүмкін. Бағасы сапаға байланысты және гүлдің шығу тегімен де байланысты. Соңғы екі онжылдықта тәжірибелік және клиникалық белгілер, реактивті оттегі түрлері (РОТ) және реактивті азот түрлері (РАТ) ретінде белгілі бос оттегі радикалдарының әсері бойынша қарқынды зерттеулер жүргізіліп жатыр [141]. Көптеген зерттеулер тотығу стресінің қатерлі ісіктің пайда болуы, қабынуы, қартаюы, қант диабетінің патогенезі мен дамуы, жүрек-қан тамырлары аурулары, әлсіреу, иммундық жүйе, жүйке жүйесінің дегенеративті аурулары, жүрек және өкпе аурулары, катаракта сияқты көптеген ауруларды тудыратынын көрсетті [142].

Технология ғасырында синтетикалық препараттар мен химиялық заттардың адам денсаулығына кері әсері дәстүрлі және табиғи әдістерді қолдануды ынталандырды [143]. Табиғи антиоксиданттарға бай қоректік заттарды тұтыну соңғы жылдары көбейген созылмалы аурулардың алдын алу және емдеуде тиімді болуы мүмкін. Бұл антиоксиданттық қосылыстар бос радикалдарға қарсы эндогендік жасушалық тотығу үрдісін тежеудің қорғанысы ретінде жұмыс істей алады [142,144]. Балдың бірнеше биологиялық белсенділіктері бар және оны дәрі ретінде қолдану ерте заманнан бері белгілі. Балдың микробқа, вирусқа, паразитке, қабынуға, ісікке қарсы антимутагендік және иммунды-депрессивті әрекеттері бар.

Иммундық жүйені қорғайтын және күшейтетін ара өнімдерін қолданатын және біріктіретін емдік әдістер апитерапия деп аталады. Осы салаға көп көңіл бөлініп, көптеген мақсаттарда ара өнімдері қолданыла бастады [143].

Әдеби шолу бойынша қорытынды

Қорытындылай келе, балдың, прополистің зерттеулері күрделі және әртүрлі химиялық құрамын анықтай алады. Химиялық зерттеулер осы заттардың құрамындағы әртүрлі қосылыстардың құрылымын түсінуде маңызды рөл атқарады, олардың әлеуетті қолданылуы мен адам денсаулығын жақсартуда зор үлесін қосады.

Химиялық тұрғыдан алғанда, осы ара өнімдеріндегі молекулалық құрылымдарды, реакцияларды және өзара әрекеттесулерді түсіну әрі қарай зерттеулер мен қолдану үшін негіз бола алады. Бұл түсініктер фармацевтика, азық-түлік және косметика сияқты әртүрлі салаларда жүйелілік пен тиімділікті қамтамасыз ету үшін стандартталған сапа көрсеткіштерін әзірлеу үшін құнды болады.

Ара шаруашылығы өнімдерінің құрамында химиялық қосылыстардың кең спектрі де бар, бұл оларды химиялық талдау және биологиялық белсенді молекулаларды қарастыру үшін қызығушылық тудырады. Мысалы, прополистің әртүрлі фармакологиялық қасиеттері, соның ішінде тотығу үрдісін тежеу, қабынуға және микробқа қарсы әсерлері бар екені дәлелденді. Ара өнімдерін зерттеу бактериялық және вирустық инфекциялар, қатерлі ісік, қант диабеті және асқазан жарасы сияқты ауруларды емдеу үшін жаңа емдік агенттердің дамуына әкеледі. Сонымен қатар, бал мен прополисті табиғи тағамдық қоспалар ретінде пайдалану, тағамның сапасын жақсартуға, сақтау мерзімін ұзартуға және тұтынушылардың денсаулығына пайдалы әсер етуге мүмкіндік береді. Ара өнімдерінің қасиеттері мен қолданылуын түсіну фармацевтикада, тамақ өңдеуде және басқа салаларда коммерциялық өнімдерді дамытуға әкеліп, экономикалық өсуге ықпал етеді.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1Балдың тозаңын талдау

Бұл зерттеуде тозаңды талдау үшін халықаралық ара шаруашылығының (Соркун және Шахин, 2000) комиссиясы қабылдаған әдіс қолданылды.

Шыны ыдыста сақталған балды алдымен араластырып, шыны багет көмегімен біртекті етіп бөледі. Осы пішіндегі 10 г бал сынамалары алынып, центрифугалық түтіктерге ауыстырылып, оған 20 мл тазартылған су құйып ерітеді. Бұл ерітінді центрифугалық құрылғыда 30 минут бойы 4000 айн/мин центрифугалап, түтіктерде ерітіндіні тозаң түбіне дейін тұндырады. Осыдан кейін балдың түбіне шөгіп қалған тозаң қалдықтарын стерильді платина иненің ұшымен шыны әйнекке алып, 1-2 тамшы негізгі фуксин қосылған глицерин желатинді қоспаның біраз мөлшерін алады. Содан кейін шыны әйнекті қыздыру үстелінде 30-40°C дейін қыздырып, желатин ерігеннен кейін тозаңды ине ұшының көмегімен негізгі фуксин глицерин желатиніне біртекті түрде таратады. Бұл шыны әйнекке тағы бір 24х24 мм^2 жабын жабылып, әйнектің ұшына үлгінің кодтық нөмірі жазылып, Olympus CX-31 микроскоппен зерттеуге дайындалады.

Препараттарды микроскопиялық зерттеу және тозаңды диагностикалау: әрбір үлгіні зерттеу үшін 2 препарат дайындалады. Алдымен дайындалған препараттардағы тозаң түрлері зерттеліп, өсімдіктер анықталады, содан кейін жоғарғы сол жақ бұрыштан бастап тозаң саны жүргізіліп, әрбір препараттың жалпы тозаң пайызы есептеледі. Тозаңдар доминантты (45% және одан жоғары), екіншілік (16-44% диапазон), аз (3-15% диапазоны) және іздік (3-2%-дан аз) мөлшердегі тозаңдар анықталады.

Фотосуретке түсірілген тозаңдарды диагностикалау кезінде препаратта тозаңның түрі, тозаңның пішіні мен мөлшері, экзинаның қалыңдығы мен эксинорнементациясы, саңылаулардың саны, тозаңдағы саңылаулардың орналасуы, саңылаулардың пішіні мен түрлері, кеуектер және корпустардың шеттері, мембраналардың ерекшеліктері мен құрылымдары зерттеліп, тозаңдардың тұқымдастары, түрлері анықталады.

2.2 Балдың физика - химиялық талдауы

Жиналған бал үлгілерінің физика-химиялық қасиеттері (электр өткізгіштік, ылғалдылығы, pH, бос қышқылдық, ГМФ, пролин және қалпына келтіретін көмірсу, фруктоза мен глюкоза қатынасы) әрбір параметр төменде келтірілген тиісті стандартты хаттамаларға сәйкес бағаланды. Тиісті стандарт Соркун және Шархин ұсынған Алиментрус кодексінің негізінде анықталды.

2.2.1 Ылғалдылық мәнін анықтау

Бал үлгісі гомогенизацияланғаннан кейін бірден призманың беті үлгімен толығымен біркелкі жабылған. Сыну көрсеткішінің мәні 20°C температурада рефрактометрде өлшеніп, жазылды. Алынған сыну көрсеткішіне сәйкес ылғалдылық мәні кестеден оқылып, екі параллель талдаудың орташа мәнін алу арқылы % ылғалдылық есептелінеді (IHC 2002).

2.2.2 Электрөткізгіш көрсеткішін анықтау

Балдың өткізгіштігіне талдау кондуктометрмен жүргізіледі. Қолданар алдында кондуктометр арнайы калибрлеу сұйықтығы (1413 мкС.см$^{-1}$) арқылы калибрленеді. Бал үлгісі (20 г) тазартылған суда (100 мл) ерітілді. Ерітіндінің бір бөлігі стақанға жіберіліп, өткізгіштік зонд үлгі ерітіндісінің қалған бөлігімен жуылады. Өткізгіштік зонд үлгі ерітіндісіне батырылды және электрөткізгіштік мS.см$^{-1}$ (IHC 2002) арқылы оқылды.

2.2.3 Бос қышқылдық пен pH көрсеткіштерін анықтау әдісі

10 г бал үлгісі стақанға өлшенеді. Бал стаканға көмірқышқыл газы жоқ суды 75 мл қосу арқылы ерітіледі. Балдың pH мәні, pH зондын ерітіндіге батыру арқылы жазылады. Балдың бос қышқылдығын анықтау үшін ерітіндінің pH-ы анықталып, NaOH ерітіндісімен (0,1M) pH 8.3-ке дейін титрленеді (IHC, 2002). Титрлеу процесі басталғаннан кейін 120 секунд ішінде аяқталды. Балдың бос қышқылдығының (А) мәні мына формула арқылы есептелді.

$$\text{А(ммоль/кг)} = \frac{V_t - V_o \times 1000 \times \text{m} \times f}{M}$$

Мұндағы: M - стандартты NaOH ерітіндісінің молярлығы (ммоль/мл), - тәжірибеге жұмсалған NaOH ерітіндісінің көлемі (мл), - дайындамаға жұмсалған NaOH ерітіндісінің көлемі (мл), f - NaOH ерітіндісінің коэффициенті және m - тәжірибеде қолданылған бал үлгісінің массасын (г) көрсетеді.

2.2.4 Пролин көрсеткішін талдау

Балдағы пролиннің мөлшерін анықтау үшін (5 г) бал колбаға (100 мл) өлшеніп, тазартылған сумен ерітілді. 0.5 мл ерітінді шыны пробиркаға құйылды. Дәл сол мөлшерде тазартылған суды басқа түтікке құйып, пролин ерітіндісін (32 ppm) үш бөлек түтікте дайындалды. Пробиркаларға 1 мл құмырсқа қышқылы және 1 мл нингидрин ерітіндісі қосып, қақпақтарды мықтап жабу арқылы вортексте араластырылды. Содан кейін оны су моншасында ұстайды (70^{o}C, 15 мин). Қайнаған су моншасынан шыққан түтіктерді дереу 70^{o}C су моншасына салып, 15 минут ұстайды. Су моншасынан алынған түтіктерге 50% 2-пропанол ерітіндісі (5 мл) қосылып, араластырылады. 45 минуттан кейін ерітінділердің жұтылуы 1 см кюветалар арқылы 510 нм-де UV-Vis спектрофотометрінде (ICH, 2002) өлшенді. Балдағы пролиннің мөлшері келесі теңдеу арқылы есептелді.

$$\text{Пролин (мг/кг)} = \frac{\text{E}s}{\text{E}a} \times \frac{\text{E}_1}{\text{E}_2} \times 80$$

Мұндағы:E_S - үлгі ерітіндісін сіңіру; E_a - пролиннің стандартты ерітіндісінің сіңірілуі, E_1 - стандартты пролин ерітіндісі үшін қабылданған пролиннің мг мөлшері, E_2 - балдың өлшенген мөлшері (г); 80 - сұйылту коэффициентін көрсетеді.

2.2.5 Диастаза мөлшерін анықтау

1 г балды 100 мл колбаға өлшеніп, ацетатты буфер ерітіндісімен ерітілді. 5.0 мл ерітінді пробиркаға құйылып, су моншасына қойылды. Ацетат буфері (pH=5.2) бал ерітіндісімен бірдей өңделген. Әрбір ерітіндіге бір *Phadebas* таблеткасы қосылды. Ерітінділер араластырғышта таблеткалар ерігенше араласып, су моншасында (40^{o}C, 15 мин) ұсталды. Су моншасынан алынған ерітінділерге 1 мл натрий гидроксиді ерітіндісі қосылып, араластырылды. Ерітінділер 0.45 мкм шприц сүзгілерімен сүзіліп, сіңіру спектрофотометрде 620 нм толқын ұзындығындағы тазартылған суға сілтеме арқылы өлшенді (IHC 2002). Диастаза саны келесі формуламен есептеледі.

$$DN = (28.2 \times \Delta A620) + 2.64$$

мұндағы, 28.2 және 2.64 - ΔA620 (x осі) оның сызықтық регрессия DN (y осі) корреляциясымен анықталатын ең жақсы сызықтың ені мен кесіндісі болып табылады. ΔA620 - үлгі ерітіндісінің сіңіру қабілетінен дайындаманың жұтылуын алып тастау арқылы алынады.

2.2.6 Балдағы қант құрамын анықтау әдісі

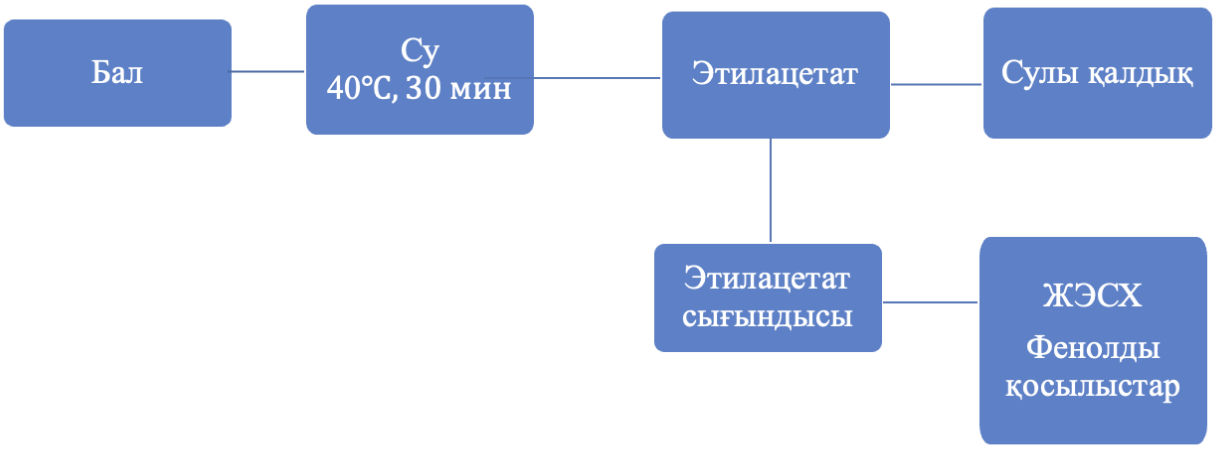
5 г бал үлгісі 50 мл колбаға өлшенді. Өлшеу лентасы арқылы колбаға 25 мл таза су қосылды. Қоспа құйынды көмегімен 5 минут бойы толығымен ерітілді. Пастер тамшуырының көмегімен көлем ацетонитрилмен толтырылды және құюлану арқылы гомогенизацияланды. Үлгі ерітіндісі 0.45 мкм мембраналық сүзгімен сүзілді. Балдың қант профильдері қанттың стандартты ерітіндісі мен үлгі ерітіндісін бөлек құтыларға салу арқылы ЖЭСХ-да анықталды (AOAC 977.20, 2005).

2.3 Ара өнімдерінен экстракт алу жолдары

Ара өнімдерін зерттеу үшін бал, прополис сынамалары алынды. Алынған сынамалардың химиялық құрамын анықтау мақсатында әртүрлі органикалық еріткіштермен экстракттар алынып, олардың құрамы физико-химиялық әдістермен зерттелді.

2.3.1. Бал сынамаларынан экстракт алу

Зерттеуге алынған бал сынамаларынан биологиялық белсенді заттарды анықтау мақсатында 5-суретте көрсетілген сызбанұсқа бойынша бал сынамаларынан экстракт алынды.



5-сурет. Бал сынамаларынан экстракт алу сызбанұсқасы

Жоғарыдағы сызбанұсқа (5-сурет) бойынша балдағы фенолды қосылыстарды анықтау мақсатында сынамаларды алдымен сумен өңдеп, этилацетат еріткішімен сұйытық-сұйықтық экстракциясы жүргізіліп, этилацетат экстрактысы алынды.

Этилацетат экстрактысын алу

Бал үлгісі (100 ± 1 г) 500 мл сумен сұйылтылған және 1.5 л сүзгіге ауыстырылған. Содан кейін бөлгіш сүзгі арқылы 500 мл этилацетат қосылды. Сұйықтық-сұйықтық экстракция 3 рет қайталанды. Содан кейін этилацетатты сығынды алу үшін айналмалы буландырғышты пайдаланып вакуумда буландырылып, өлшеніп, талдауға дейін +4°C сақталды. Содан кейін этилацетат сығындысы фенолды қосылыстар құрамын анықтау үшін HPLC-DAD әдісі арқылы талданды.

2.3.2 Прополис сынамаларынан экстракт алу жолы

Прополис сынамаларынан биологиялық белсенді заттарды бөліп алу үшін 6-суретте көрсетілген сызбанұсқа бойынша экстракттар бөлініп алынды.



6-сурет. Прополис сынамаларынан экстракт алу сызбанұсқасы

Петролейн эфирінің экстрактысын алу

Прополиске (1:5) петролейн эфирі құйылып, 24 сағатқа қалдырылды. Бұл жағдай 5 рет қайталанды. Алынған экстракттан органикалық бөлікті сүзгі қағазымен сүзіп, айналмалы сулы роторлы буландырғышта айдап, лиофильді вакуумда кептірілді. Өлшеніп, талдауға дейін +4°C сақталды. Содан кейін петролейн эфирінің экстрактысына силилдеу жүргізіліп, ГХ-МС арқылы талданды.

Этанол экстрактысын алу

Прополис қалдығына этанол (1:10) құйылып, 24 сағатқа қалдырылды. Бұл жағдай 5 рет қайталанды. Алынған сығынды сүзгі қағазымен сүзіліп, роторлы сулы буландырғышта айдалып, алынған экстракт лиофильді вакуумды кептіргіште кептіріліп, өлшенді және талдауға дейінгі экстракт +4°C - та сақталды. Содан кейін этанол экстрактысы 1 мл метанолда ерітіліп, ЖЭСХ арқылы талданды.

2.4 Ара өнімдерінің құрамын хроматографиялық әдістермен зерттеу

2.4.1 ЖЭСХ әдісі арқылы фенолды қосылыстар құрамын талдау

Этилацеттатты сығынды (8 мг) метанолда ерітілді. 0.45 мкм PTFE сүзгілері арқылы сүзілгеннен кейін үлгінің 20 мкл HPLC-DAD құрылғысына енгізілді. Алдыңғы зерттеулерге сәйкес, бал сынамаларынан алынатын этилацетат сығындыларының фенолды компоненттері мен органикалық қышқылдық құрамы HPLC-DAD көмегімен Tokul-Olmez және т.б. (2020) әдісі бойынша шамалы өзгертулермен талданды[145].. Қысқаша айтқанда, 35°C температурада бөлу үшін Inertsil ODS-3 (5 мкм, 4.6 мм × 250 мм) бағанасы және Inertsil ODS-3 қорғаныш колонкасы пайдаланылды. Жылжымалы фазалар судағы 0.1% сірке қышқылы (A) және метанолдағы 0.1% сірке қышқылы (B) болды. Элюирлеу профилі келесідей болды: 2% B 3 мин ішінде, 2-5% B 3мин, 5-6% B 2мин, 6-10% B 4мин, 10% B 1мин, 10-25% B 5мин, 25-30% B 7мин, 30-40% B 5мин, 40-42% B 6мин, 42-54% B 5 мин, 54-55% B 1 мин, 55-56% B 10 мин, 56-65% B 4мин, 65-75% B 3мин, 75-85% B 2мин, 85–95% B 5мин, 95% B 2мин, 95-100% B 1мин, 100% B 5мин, 100-80% B 2 мин, 80-50% B 2 мин, 50–2% B 3 мин. Ағын жылдамдығы 1,0 мл/мин болды. Инъекция көлемі 20 мкл болды. 254 нм толқын ұзындығында фенолдық қосылыстарды бақылау үшін диодтық массив детекторы (DAD) пайдаланылды. Химиялық ингредиенттер сақтау уақыттары мен УК деректерін эталондық стандарттармен салыстыру арқылы танылды. Калибрлеу қисығы стандартты қосылыстарды (мысалы, фумар қышқылы, галл қышқылы, п-бензохинон, протокатех қышқылы, катехин, *п*-гидроксибензой қышқылы, 6,7-дигидрокси кумарин, метил-1,4-бензохинон, ванилин қышқылы, кофеин қышқылы, ванилин, хлороген қышқылы, *п*-кумар қышқылы, ферул қышқылы, цинарин, кумарин, пропилгаллат, рутин, *транс*-2-гидрокси корич қышқылы, эллаг қышқылы, мирицетин, физетин, кверцетин, *транс*-корич қышқылы, лютеолин, розмарин қышқылы, кемпферол, апигенин, хризин, нарингенин, гесперетин, гесперидин) әртүрлі концентрацияларда. Нәтижелер сығындының құрғақ салмағының (DW) граммына мкг ретінде көрсетіледі. Ұстау уақыттары,

калибрлеу қисықтары, регрессия коэффициенттері (R2), сызықтық диапазондар, LODs, LOQ және фенолдық эталондардың 254 нм қалпына келтірулері қолданылған әдіс үшін 5 - кестесінде келтірілген. Балдағы қосылыстардың мөлшері (мкг/100 г бал) келесі теңдеу бойынша есептелді:

мкг қосылыс мөлшері / 100 г бал = HPLC нәтижелері (мкг/г сығындысы) х шығымы (г/100 г бал).

5-кесте. Ұстау уақыттары, калибрлеу қисықтары, регрессия коэффициенттері (R^2), сызықтық диапазондар, LODs, LOQ және фенолдық стандарттарды 254 нм қалпына келтіру.

№	Қосылыстар	Калибрлеу теңдеуі	$R^{2\,b}$	RT [a] (мин)	Сызықтық диапазон (мкг/мл)	$l_{max.}$ нм	LOD [c] (мкг/мл)	LOQ [c] (мкг/мл)	Қалпына келтіру	RSD %
1	Фумар қышқылы	y = 1988.9x – 4655.8	0.9998	14.014	5.00-162.5	254	3.08	9.34	101.36	4.25
2	Галл қышқылы	y = 45540x - 84708	0.9950	15.225	5.00-62.5	254	4.64	14.06	108.00	2.35
3	Протокатех қышқылы	y = 65753x – 6932.1	0.9999	24.683	0.57-290	254	0.26	0.79	100.22	1.22
4	Катехин	y = 2611.2x + 74392	0.9972	30.238	3.80-1950	254	1.20	3.63	96.14	3.78
5	4-ОН-бензой қышқылы	y = 123758x + 75779	0.9997	31.691	0.32-162.5	254	0.29	0.88	96.75	4.01
6	6,7-дигидрокси кумарин	y = 27607x + 208788	0.9963	33.435	1.00-60	254	1.02	3.08	98.16	3.88
7	Метил-1,4-бензохинон	y = 37060x - 637474	0.9934	33.999	6.05-387.5	254	1.58	4.78	103.37	4.86
8	Ванилин қышқылы	y = 66764x + 46508	0.9998	34.688	0.39-200	254	0.29	0.88	100.16	5.06
9	Кофеин қышқылы	y = 49533x + 213471	0.9987	35.198	0.46-235	254	0.36	1.08	103.83	4.01
10	Ванилин	y = 24213x + 20744	0.9995	37.120	5.00-145	254	5.37	16.27	95.93	1.75
11	Хлороген қышқылы	y = 46920x - 36953	0.9993	38.880	2.00-180	254	1.56	4.74	98.62	4.74
12	п-Кумар қышқылы	y = 23423x + 39818	0.9951	40.819	2.50-80.0	254	2.28	6.90	96.98	3.05
13	Ферул қышқылы	y = 44908x + 29138	0.9992	42.921	0.80-102	254	0.39	1.18	95.19	3.21
14	Цинарин	y = 42559x - 2E+06	0.9959	43.853	32.0-512	254	24.52	74.30	94.91	3.52
15	Кумарин	y = 95160x - 34748	0.9997	44.913	1.42-45.5	254	1.02	3.09	96.30	3.59
16	Пропил галлат	y = 29731x - 12781	1.0000	46.984	1.86-952.5	254	1.46	4.44	95.44	3.83
17	Рутин	y = 47899x + 56096	0.9997	47.527	0.46-235	254	0.43	1.29	99.28	3.01
18	транс-2-ОН корич қышқылы	y = 53442x + 104662	0.9996	48.072	0.35-355	254	0.38	1.16	94.71	2.85
19	Эллаг қышқылы	y = 235073x - 7E+06	0.9808	50.005	15-250	254	5.08	15.39	95.49	7.54

5-кестенің жалғасы

20	Мирицетин	y = 136859x + 71185	0.9950	50.368	0.35-22.5	254	0.35	1.07	97.41	3.16
21	Физетин	y = 100784x + 16688	0.9984	51.243	0.28-72.5	254	0.34	1.04	96.84	5.02
22	Кверцетин	y = 89397x - 80467	0.9997	55.424	0.20-200	254	0.19	0.59	104.35	4.96
23	*транс*-Корич қышқылы	y = 88190x + 158733	0.9997	55.920	0.78-375	254	0.76	2.29	95.57	5.78
24	Лютеолин	y = 89569x - 62198	0.9995	57.872	0.59-150	254	0.41	1.23	99.82	0.78
25	Розмарин қышқылы	y = 99136x + 191230	0.9995	60.813	5.00-185	254	0.31	0.94	98.22	4.92
26	Кемпферол	y = 92669x + 58328	0.9995	62.485	0.50-200	254	0.50	1.53	97.73	1.02
27	Апигенин	y = 71990x + 62472	0.9996	64.071	0.66-170	254	0.65	1.96	98.80	1.36
28	Хризин	y = 28771x + 260867	0.9997	72.779	0.24-62.5	254	0.39	1.17	96.80	2.74
29	Нарингенин	y = 5906.1x + 8703	0.9992	55.518	1.00-130	254	0.99	3.00	97.34	2.88
30	Гесперетин	y = 4543.1x + 8645.2	0.9995	57.470	2.00-120	254	1.81	5.48	99.09	3.14

[a] RT: Қосылысты ұстау уақыты, [b] R^2: калибрлеу графигінің сызықтылығы, [c] LOD: анықтау шегі мкг/мл, LOQ: сандық шектеу мкг/мл, [d] RSD: пайыздық салыстырмалы стандартты ауытқу.

2.4.2 Петролейн эфир экстракциясын силилдеу

Алынған петролеин эфир экстракттылары талдаудан бұрын силилденеді, сосын ГХ-ГХ/МС арқылы талдау жасалады. Экстракттылардың әрқайсысынан 10 мг алып, 100 мкл BTSFA (N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид) және 100 мкл пиридин қосып, оларды 20 минут бойы 80°C температурада инкубациялау арқылы алкил туындыларына айналдырылды және 0.45 мкм сүзгілерден өткізіп, талдауға дайындалды.

2.4.3 ГХ-МС көмегімен органикалық қосылыстар құрамын зерттеу

Прополис үлгілерінің мацерация әдісімен алынған экстракциясы петролеин эфир сығындыларын силиляциялау арқылы дайындалған үлгілерінен қалдықтардан тазарту үшін ГХ және ГХ-МС көмегімен талданды.

NIST07 кітапханасының деректері, стандартты құрамдастарды салыстыру, ең жоғары аумақты анықтау, сақтау уақыттары қосылыстардың құрылымдарын түсіндіру үшін пайдаланылады.

ГХ-МС жұмыс параметрлері:

ГХ бағанасы: 30м×250мкм×0.25мкм пленка қалыңдығы, 5% фенилметил-силоксан, HP 5MS, капиллярлық бағаң бөлінбейтін шыны төсемі бар, сызығы өшірілген шыны мақта.

Тасымалдаушы газ: Ультра таза гелий, 99.999%, 1 мл/мин

Енгізу түрі: бөлінген

Енгізу портының температурасы: 280°C

Пеш температурасы: 70°C (4 мин), 7°C/мин - 250°C (5 мин), 5°C/мин - 300°C (8 мин)

Енгізу көлемі: 0.2 мкл

Масс-спектрометр Электрондық әсер: 70 эВ

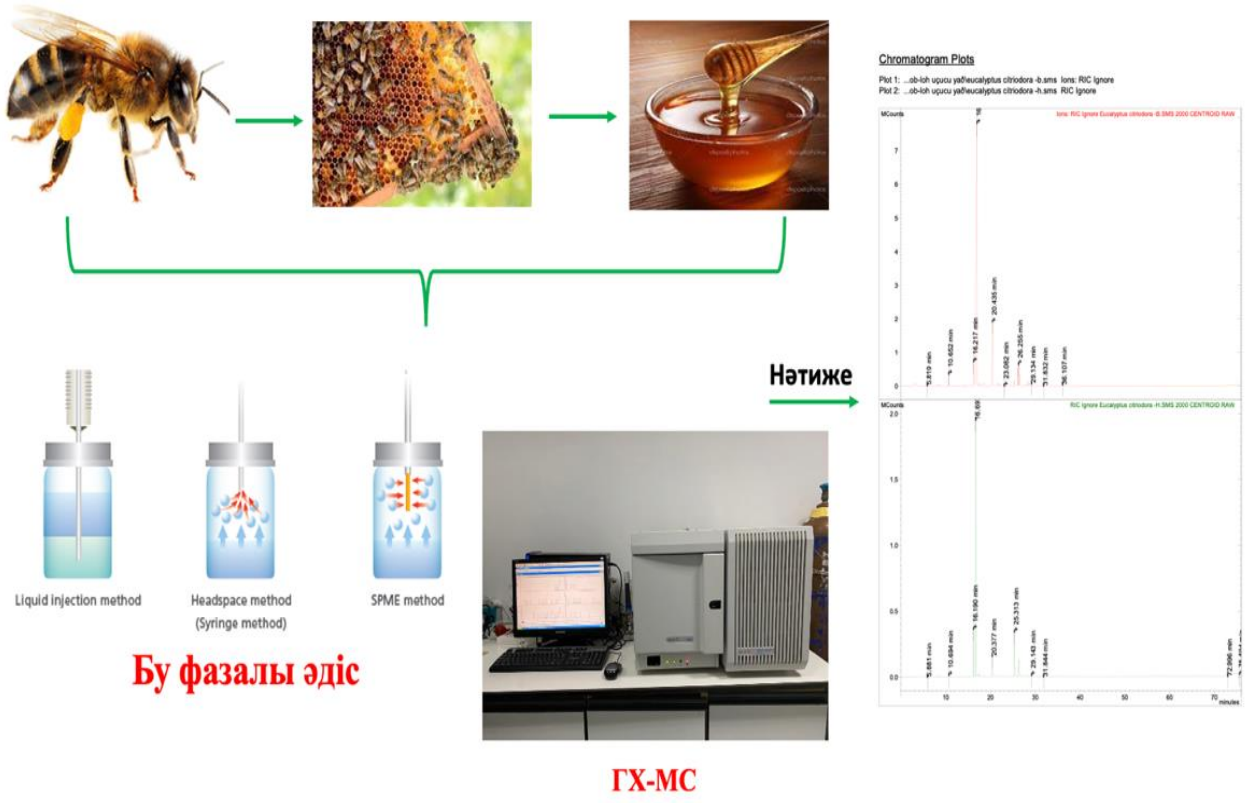
Масс-спектрометрді тасымалдау сызығының температурасы: 180°C

Масс-спектрометрдің ион-тұтқышының температурасы: 220°C

Масс-спектрометр коллекторының температурасы: 180°C

2.4.4 Ароматты қосылыстар құрамын зерттеу

Ара өнімдерінің құрамындағы ароматты қосылыстарды анықтау үшін бу-қатты фазалық микроэкстракция арқылы ГХ-МС әдісі пайдаланылды (7-сурет).



7-сурет. БФ-ҚФМЭ-ГХ/МС әдісі арқылы ароматты қосылыстарды анықтау

Ароматты қосылыстар құрамын анықтау мақсатында 10г бал үлгісі 50 мл қақпағы бар түтікке алынып, қақпағын жабып, қатты фазалық микроэкстракциялық үлгімен жанаспайтындай етіп орналастырылды. Үлгіні су моншасында қыздырып, ароматты қосылыстарды 30 минут бойы сіңіруге мүмкіндік берді. Осы процестен кейін ароматты қосылыс жылдам ГХ-МС қондырғысына енгізу орындалды. Дивинилбензол/ Карбоксен/

Полидиметилсилоксан (ДВБ/КАР/ПДМС) қатты фазалық микро экстракцияда (SPME) адсорбент ретінде пайдаланылды.

6-кесте. ГХ-МС шарттары

Бағана	HP-5 MS капсулалық бағана (30м×250мкм×0,25 мкм)
Тасымалдаушы газ	Гелий
Енгізу температураы	250ºC
Бағана температурасы	Пеш температурасы 5 минут бойы 60° C температурада ұсталды. Ол 4°C/мин жылдамдықпен 280°C дейін көтеріліп, 280°C температурада 5 минут ұсталды.
Бөлу жылдамдығы	1:10
Ион көзінің температурасы	150°C
Электрон энергиясы	70 эВ
Масса диапазоны	28-450 m/z
Сканерлеу диапазоны	0.01

2.5 Тотығу үрдісін тежеу белсенділігін анықтау әдістері

2.5.1 Жалпы тотығу үрдісін тежеу белсенділігін анықтау (*β*-каротин-линол қышқылы әдісі)

Талдау үлгілерінің тотығу үрдісін тежеу белсенділігі *β*-каротинді түссіздендіру әдісіне сәйкес анықталды. Бұл процесс үшін үлгілердің бастапқы ерітінділері дайындалғаннан кейін, сәйкес буфер ерітіндісімен бірдей көлемде β-каротин-линол қышқылы эмульсиясы қосылып, 50°C-та инкубацияланды. Бақылау ретінде буферлік ерітінді мен *β*-каротин-линол қышқылының тең қоспалары пайдаланылды. Стандартты үлгіге қатысты әр 30 минут сайын 470 нм спектрофотометр көмегімен анықталып отырды. Бақылау минималды сіңіру қабілетіне жеткенде инкубация тоқтатылды.

2.5.2 DPPH бос радикалдарды жою белсенділігі

Талдау үлгілерінің радикалға қарсы әсері DPPH радикалды тазарту белсенділігіне сәйкес анықталды. Бұл процесс үшін үлгілердің бастапқы ерітінділері дайындалғаннан кейін оларды бірдей концентрацияда DPPH радикал ерітіндісімен өңделді. Қараңғы жерде 30 минут ұсталған қоспаның сіңіру қабілеті 517 нм спектрофотометрмен абсорбентке байланысты оқылды. DPPH 517 нм-де радикалды түрінде сіңіреді және бөлме температурасында бұл пішінде тұрақты. Сондықтан, 0.1 мМ DPPH этанолда ерітілді және осы ерітіндінің 160 мкл 96 ұңғыма пластинасындағы әртүрлі концентрациядағы судағы 40 мкл сынақ үлгілеріне ауыстырылды. Бөлме температурасында қараңғы жерде 30 минут инкубациялаудан кейін сіңіру 517 нм-де өлшенді. Теріс бақылау ретінде этанол пайдаланылды, ал *α*-ТОК (токоферол) және БГТ (бутилгидрокситолуол) бос радикалды тежеу белсенділігін салыстыру үшін оң антиоксиданттық бақылау

ретінде пайдаланылды. Нәтижелер үлгі концентрациясына қарсы тежелу (%) графигінен есептелген 50% тежелу концентрациясы (IC_{50}) ретінде берілді. Әрбір ұңғыма үшін тежелу келесі теңдеу бойынша есептелді.

$$\text{DPPH бос радикалдарды жою белсенділігі (\%)} = \frac{A_{\text{бақылау}} - A_{\text{үлгі}}}{A_{\text{бақылау}}} \times 100$$

2.5.3 ABTS катионының радикалды түссіздену белсенділігін талдау

ABTS+ калий персульфатымен өңдеуден тұратын талдау үлгілерінің ABTS катионының радикалды жою белсенділігі көмегімен анықталды. Осы процеске үлгілердің қор ерітінділерін дайындағаннан кейін ABTS+ тең концентрацияда барлық үлгілер ерітіндімен өңделді. Бақылау үлгісін стандарты ерітіндіге қатысты сіңіру 734 нм спектрофотометрмен оқылды.

ABTS•+ бөлме температурасында 2.45 мМ калий персульфаты бар суда ерітілген 7 мМ ABTS тотығуы арқылы түзілді. Реакция қараңғы жерде 12 сағат бойы жалғасады. Дайындалған катиондық радикал этанолдың көмегімен сұйылтылып, 1 см жолда 734 нм-де 0,700 ± 0.025 абсорбция алынды. Бұл сұйылтылған катионды радикалды қоспасы 160 мкл 96 ұңғыма пластиналарында әртүрлі концентрациядағы судағы 40 мкл сынақ үлгілеріне ауыстырылды. Бөлме температурасында 10 минут инкубациялаудан кейін сіңіру 734 нм-де өлшенді. Теріс бақылау ретінде этанол, ал катион радикалының тежеу белсенділігін салыстыру үшін оң антиоксиданттық бақылау ретінде α-ТОК және БГТ пайдаланылды. Нәтижелер үлгі концентрациясына қарсы тежелу (%) графигінен есептелген 50% тежелу концентрациясы (IC_{50}) ретінде берілді. Әрбір ұңғыма үшін тежелу келесі теңдеу бойынша есептелді.

$$\text{ABTS•+(\%)} = \frac{A_{\text{бақылау}} - A_{\text{үлгі}}}{A_{\text{бақылау}}} \times 100$$

2.5.4 Мыстың тотығу үрдісін тежеу қабілетін төмендету (CUPRAC)

Лиганд ретінде неокупроинді қолдану арқылы мысты төмендететін тотығу үрдісін тежеу қабілеті орындалды. Әрбір ұңғымаға қысқаша 96 ұңғыма тақтасы, 60 мкл 0.1 М, NH_4Ac буфері (pH 7.0), 50 мкл 7.5 мМ неокуприн, әртүрлі концентрациялардағы судағы 40 мкл сынақ үлгілері және 50 мкл 10 мм (II) тиісінше қосылды. Бөлме температурасында 60 минут инкубациядан кейін сіңіру 450 нм-де өлшенді. Теріс бақылау ретінде этанол пайдаланылды, ал α-ТОК және БГТ антиоксиданттардың төмендететін күшін салыстыру үшін оң антиоксидантты бақылау ретінде пайдаланылды. Нәтижелер 0.500 жұтылу концентрациясы ($A_{0,5}$) ретінде берілді, ол үлгі концентрациясына қарсы сіңіру графигі бойынша есептелді.

2.6 Ферменттерді тежеу белсенділігін анықтау әдістері

2.6.1 Ацетилхолинэстераза (AChE) және бутирилхолинэстеразаны (BChE) тежеу белсенділігі

Антихолинэстеразаның тежеу белсенділігін анықтау

Ара өнімдерінің сынамаларын AChE (ацетилхолинэстераза) және BChE (бутирилхолинэстераза) тежеу белсенділігі спектрофотометриялық әдіспен өлшенді. Электрлік жыланбалықтан алынған AChE ферменті (EC.3.1.1.7, 425,84 МЕ/мг, IV тип) және жылқы сарысуынан алынған BChE ферменті (EC.3.1.1.8, 11.4 МЕ/мг), ал ацетилтиохолин йодиді және бутирилтихолин хлориді субстраттар ретінде қолданылды. Антихолинэстераза белсенділігін өлшеу үшін ДТНБ (5,5-дитиобис-2-нитробензой қышқылы) пайдаланылды [38]. Этанол сынақ қосылыстары мен бақылау элементтерін еріту үшін еріткіш ретінде қолданылды. Қысқаша, әрбір ұңғымаға 96 шұңқыр тақтасы 150 мкл 0.1 М натрий фосфат буфері (pH=8.0), әртүрлі концентрациядағы суда ерітілген 10 мкл үлгі ерітіндісі және 20 мкл AChE (5.32×10^{-3} МЕ) немесе BChE (6.85×10^{-3} МЕ) ерітіндісі араласып, 25°C температурада 15 минут бойы инкубацияланды. Бояғыш ретінде 10 мкл 0.5 мм ДТНБ қосылды. Содан кейін реакция 0.71 мМ 10 мкл ацетилтиохолин йодидін немесе 0.2 м бутилтиохолин хлоридін қосу арқылы басталды. Бұл субстраттардың гидролиздері 96 ұңғылы микропластинаны оқу құралының (SpectraMax PC340, Molecular Devices, АҚШ) көмегімен спектрофотометриялық түрде 412 нм диапазонында бақыланды. Тәжірибелер үш көшірмеде жүргізілді. Галантамин AChE және BChE талдаулары тежегіш белсенділігін салыстыру үшін оң бақылау ретінде пайдаланылды:

$$\text{AChE⁄BChE тежеу белсенділігі (\%)} = \frac{A_{\text{бақылау}} - A_{\text{үлгі}}}{A_{\text{бақылау}}} \times 100$$

2.6.2 Уреазаны тежеу белсенділігін анықтау

Бал үлгілерінің уреаза ферментін тежеу белсенділігі индефенол әдісін қолдану арқылы реакция нәтижесінде түзілген аммиакты өлшеу арқылы спектроскопиялық жолмен анықталды. Қысқаша айтқанда, әртүрлі концентрацияларда этанолда ерітілген 10 мкл үлгі ерітіндісі, буфердегі 25 мкл Jack Beans уреза ферменті (EC.3.5.1.5, 21,0 U/mg, III тип) және буфердегі 50 мкл мочевина араласып, 30°C температурада 15 минут инкубацияланды. Содан кейін әрбір ұңғымаға 45 мкл фенол реагент (1% фенол және 0,005% салмақ/көлемдік натрий нитропруссид) және 70 мкл сілтілі реагент (0,5% натрий гидроксиді және 0,1% натрий гипохлориді) қосылды (соңғы реакция көлемі 200 мкл). 630 нм-де ұлғайған сіңіру 50 минуттан кейін микропластинаны оқу құрылғысы (SpectraMax PC340, Molecular Devices, АҚШ) арқылы өлшенді. Барлық реакциялар үш көшірмеде орындалды. Тежеу белсенділігі келесі теңдеу арқылы есептелді:

$$\text{Уреаза ингибиторлық белсенділігі (\%)} = \frac{A_{\text{бақылау}} - A_{\text{үлгі}}}{A_{\text{бақылау}}} \times 100$$

2.6.3 Тирозиназаны тежеу белсенділігін анықтау

Бал үлгілерінің сығындыларының тирозиназаны тежеу белсенділігі спектрофотометриялық әдістермен анықталды. Саңырауқұлақ тирозиназасы (EC1.14.18.1, U> 1000 U/mg) ингибиторлық белсенділікті шамалы өзгертулермен сынау үшін пайдаланылды. Субстрат ретінде L-ДОФА (3,4-дигидрокси-L-

фенилаланин), ал кожик қышқылы ингибиторлық белсенділікті салыстыру үшін оң стандарт ретінде пайдаланылды. Қысқаша айтқанда, 96 шұңқырлы пластинаның әрбір ұңғымасына 150 мкл 0.05 М натрий фосфаты буфері (pH=6.8), әртүрлі концентрациядағы суда ерітілген 10 мкл үлгі ерітіндісі және 20 мкл тирозиназа ферменті ($5{,}32 \times 10^{-3}$ МЕ) ерітіндісі, фосфат буфері араласып, 37°C температурада 10 минут инкубацияланды. Содан кейін реакция 20 мкл 8.5 мМ L-ДОФА қосу арқылы басталды. Бұл субстраттардың гидролиздері спектрофотометриялық түрде 475 нм диапазонында 96 шұңқырлы микропластинаны оқу құралының (SpectraMax PC340, Molecular Devices, АҚШ) көмегімен бақыланды. Тәжірибелер үш данада жүргізілді. Кожик қышқылы тирозиназа ферментінің тежегіш белсенділігін салыстыру үшін оң бақылау ретінде пайдаланылды. Бал сынамаларын ферментті тежеу пайызы және IC_{50} мәндері үлгі концентрацияларына қатысты тирозиназаны тежеу белсенділік пайыздарының (тежеу %) графигінен жасалған бағдарлама арқылы есептелді [3].

$$\text{Тирозиназаны тежеу белсенділігі (\%)} = \frac{A_{\text{бақылау}} - A_{\text{үлгі}}}{A_{\text{бақылау}}} \times 100$$

3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Қарақұмық балы

3.1.1 Мелиссопалинологиялық және физика-химиялық талдау

Қарақұмық балының үлгілеріне тозаң талдауы [146] жүргізілді. Халықаралық бал комиссия (ХБК) мәліметтері бойынша, тозаң тығыздығы 45%-дан асатын бал үлгілерін монофлоралды балға жатқызуға болады. Қарақұмық балының ботаникалық шығу тегі мелисопалинологиялық талдауды қолдану арқылы анықталды [147] (IHC, 2009). Қарақұмық балы ретінде Қазақстанның үш түрлі аймағынан жиырма бес бал сынамасы алынды. Дегенмен, олардың алтауында (KB2, KB11, KB16, KB17, KB18 және KB19) қарақұмық тозаңының аз пайызы (<20%) болды; сондықтан аталған бал үлгілері бұл зерттеуде қарастырылмады. Қалған 19 бал үлгісінде 50% және 68% аралығында қарақұмықтың бастапқы тозаңы *(Fagopyrum esculentum)* болды (7-кесте). Қысқаша айтқанда, Алматыдан алынған үлгілерде қарақұмық тозаңының максималды мөлшері 60%, ал ең азында 50% болды. Сол сияқты, Ақмоладан алынған үлгілердің қарақұмық тозаңы 65%-дан 68%-ға дейін, ал Өскеменнен алынған сынамалар 57%-дан 62%-ға дейін болды. Екінші реттік тозаңдар бес түрлі ботаникалық тұқымдастар болды, атап айтқанда *Asteraceae, Rosaceae, Fagaceae, Fabaceae және Apiaceae* (7-кесте) [148].

7-кесте. Зерттелетін қарақұмық балының үлгі коды, жиналған аймағы, уақыты және тозаң құрамының талдауы

Үлгілер	Аймағы	Жиналған уақыты	Тозаң құрамы (%)
KB3	Алматы	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (57%), Asteraceae (11%), Fagaceae (3%), Apiaceae (1%)
KB4	Алматы	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (52%), Asteraceae (14%), Fagaceae (4%), Apiaceae (2%)
KB6	Алматы	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (50%), Asteraceae (13%), Fagaceae (5%), Apiaceae (3%)
KB7	Алматы	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (58%), Asteraceae (10%), Fagaceae (4%), Apiaceae (1%)
KB9	Алматы	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (60%), Asteraceae (9%), Fagaceae (2%), Apiaceae (1%)
KB10	Алматы	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (55%), Asteraceae (13%), Fagaceae (3%), Apiaceae (1%)
KB12	Алматы	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (54%), Asteraceae (11%), Fagaceae (3%), Apiaceae (2%)

7-кестенің жалғасы

KB1	Ақмола	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (65%), Rosaceae (5%), Fabaceae (3%)
KB5	Ақмола	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (68%), Rosaceae (4%), Fabaceae (2%)
KB8	Ақмола	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (67%), Rosaceae (4%), Fabaceae (3%)
KB13	Ақмола	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (65%), Rosaceae (5%), Fabaceae (2%)
KB14	Ақмола	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (67%), Rosaceae (4%), Fabaceae (1%)
KB15	Ақмола	Шілде	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (68%), Rosaceae (3%), Fabaceae (1%)
KB20	Өскемен	Тамыз	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (60%), Asteraceae (11%), Fagaceae (3%)
KB21	Өскемен	Тамыз	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (58%), Asteraceae (12%), Fagaceae (4%)
KB22	Өскемен	Тамыз	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (62%), Asteraceae (10%), Fagaceae (3%)
KB23	Өскемен	Тамыз	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (59%), Asteraceae (11%), Fagaceae (4%)
KB24	Өскемен	Тамыз	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (62%), Asteraceae (10%), Fagaceae (2%)
KB25	Өскемен	Тамыз	*Fagopyrum esculentum* (Polygonaceae) (57%), Asteraceae (12%), Fagaceae (4%)

Физика-химиялық сипаттамалардың нәтижелері 8-кестеде келтірілген. Барлық бал үлгілері мемлекеттік, түрік және еуропалық бал кодексіне сәйкес болды. Атап айтқанда, барлық бал үлгілерінің құрамында 20%-дан аз су болған. pH микробтардың өсуінің құнды көрсеткіші болып саналады, мұнда көптеген бактериялар қышқыл ортада зеңнің өсуін бейтараптандыру үшін аздап сілтілі жерде жақсы өседі [149]. Талданған 19 үлгінің орташа pH мәні халықаралық стандарттар бойынша рұқсат етілген диапазонда 3.53±0.17 болды [150].

Барлық бал үлгілерінің бос қышқылдығы 50 мэкв/кг-нан төмен болды [151], бұл үлгілерде ашыту болмағанын көрсетеді. Қарақұмық балының үлгілеріндегі пролин мөлшері 360.2-ден 450.5 мг/кг-ға дейін өзгерді. Гидроксиметилфурфурол (ГМФ) мазмұнына әртүрлі факторлар әсер етеді, соның ішінде сақтау кезіндегі температура және нектар көзі [152]; сол сияқты, жинау кезінде балды қыздыру кезінде гексозалардың сусыздануы да ГМФ көрсеткішіне әсер етеді [153]. Орташа алғанда ГМФ мөлшері балдың балғындығына сәйкес 4.71 мг/кг құрады. ГМФ көрсеткіші еуропалық, мемлекеттік стандарттың ауқымында болды (40 мг/кг төмен). Қарақұмық балының үлгілерінде фруктозаның және глюкозаның айтарлықтай мөлшері (жалпы ~ 70%) табылды. Сонымен қатар, дисахарид (сахароза және мальтоза) ешбір үлгіде анықталған жоқ. Талданған үлгілердің барлық физика-химиялық көрсеткіштері қарақұмық балының тазалығы мен балғындығын растады. Сондықтан біз одан әрі зерттеу үшін 19 қарақұмық үлгілерін қарастырдық. Бұл зерттеудің нәтижелері басқа сараптама нәтижелерімен тығыз сәйкес болды [1,154].

8-кесте. Қарақұмық балының физика-химиялық талдау нәтижелері

Жиналған аймақ	**Ақмола үлгілері (*n*:6)**				**Өскемен үлгілері (*n*:6)**				**Алматы үлгілері (*n*:7)**				**Барлық қарақұмық балы (*n*: 19)**
Физика-химиялық талдау	**Орт.**	**Мин.**	**Мах.**		**Орт.**	**Мин.**	**Мах.**		**Орт.**	**Мин.**	**Мах.**		**Орт ± S.E.M**
Ылғалдылық (%)	19.00	18.71	19.21		16.83	15.91	17.95		15.23	13.24	16.77		17.02±0.57
pH	3.240	3.112	3.612		3.740	31.120	3.612		3.600	3.112	3.912		3.53±0.17
Өткізгіштігі (мкСм/см)	0.280	0.270	0.290		0.270	0.250	0.280		0.270	0.250	0.290		0.27±0.03
Бос қышқылдығы (ммоль/кг)	31.84	31.11	32.01		31.94	30.11	32.81		32.85	31.11	33.44		33.20±0.95
Пролин (мг/кг)	380.1	360.2	450.5		380.2	360.2	430.5		438.8	390.5	445.5		399.7±1.94
Диастаза	13.44	11.45	14.45		14.38	12.45	16.45		14.45	11.45	17.79		14.09±0.61
ГМФ (мг/кг)	8.18	0.99	9.56		5.950	0.99	7.56		0.000	0.000	0.000		4.71±0.69
Фруктоза	39.91	38.11	40.34		39.07	38.00	40.36		38.82	38.67	40.44		39.27±0.36
Глюкоза	34.55	33.67	35.92		34.00	33.50	35.88		34.46	33.67	35.92		34.34±0.58

8-кестенің жалғасы

Ф + Г (г/100г)	66.00	65.00	67.00		73.07	72.00	75.00		73.28	67.00	74.00		70.78±0.68
Ф/Г	1.16	1.13	1.12		1.140	1.13	1.12		1.12	1.13	1.12		1.14±0.09
Сахароза (г/100г)	*N.D.*	*N.D.*	*N.D.*		*N.D.*	*N.D.*	*N.D.*		*N.D.*	*N.D.*	*N.D.*		-

N.D.: Not detected (анықталмаған)

3.1.2 Фумар қышқылы және фенол қосылыстарының нәтижелері

HPLC-DAD талдауы қарақұмық бал үлгілерінің фенолды және органикалық қышқылдар құрамы туралы түсінік берді және нәтижелер 9-кестеде ұсынылған. 32 стандарттық қосылыстардың ішінен, он үші, атап айтқанда: фумар қышқылы, протокатех қышқылы, п-гидроксибензой қышқылы, ванилин қышқылы, хлороген қышқылы, п-кумар қышқылы, пропилгаллат, *транс*-2-гидроксикорич қышқылы, эллаг қышқылы, мирицетин, наринген, *транс*-корич қышқылы, хризин барлық бал сығындыларында жоғары мөлшерде анықталды. КВ1 этилацетатты сығындысының HPLC-DAD хроматограммасы мысал ретінде 8-суретте келтірілген. Ақмола (КВ1, КВ5, КВ8, КВ13, КВ14, КВ15), Өскемен (КВ20, КВ21, КВ22, КВ23, КВ24, КВ25) және Алматы (КВ3, КВ6, КВ7, КВ9, КВ10, КВ12) этилацетатты сығындыларының HPLC-DAD саусақ ізі хроматограммалары қарақұмық балының үлгілері сәйкесінше 9, 10 және 11-суреттерінде берілген. 9 және 10-кестеде қарақұмық бал үлгілерінің этилацетаты сығындысының фумар қышқылы мен фенол қосылыстары (мг/кг сығындысы) және 100 г қарақұмық бал үлгілеріндегі қосылыстар (мкг/100г бал) көрсетілген. HPLC нәтижелері 9 және 10-кестелерінде берілген деректерді пайдалана отырып, алдыңғы зерттеулермен нәтижелерді салыстыру үшін мг/кг (мкг/г) өлшемдеріне айналдырылды (11-кесте).

Ақмола сынамаларында (n:6) фумар қышқылының, п-гидроксибензой қышқылының және п-кумар қышқылының ең көп мөлшері (тиісінше 199±48 мг/кг, 178±50 мг/кг және 44.4±19 мг/кг), Алматы сынамалары (63.2±26 мг/кг, 19.2±8.2 мг/кг және 2.01±0.1 мг/кг; n:7) және Өскемен сынамалары (19.7±12 мг/кг, 10.6±8.2 мг/кг, 1.28±0.1 мг/кг n:6); Басқа екі негізгі қосылыстарға келетін болсақ, Алматы сынамаларында (n:7) ең жоғары *транс*-2-гидроксикорич қышқылы мен хризин (тиісінше 8.06±3.9 мг/кг және 18.9±9.4 мг/кг), Өскемен үлгілері (4.06±1.8 мг/кг және 6.20±3.8 мг/кг n:6) және Ақмола сынамалары (5.98±2.4 мг/кг және 5.23±2.8 мг/кг; n:6). Сонымен қатар, зерттеушілер Қытайдан жиналған қарақұмық балының биомаркерлері ретінде п-гидроксибензой қышқылы мен п-кумар қышқылын анықтаған [155]. Өскемен және Алматы үлгілеріне қарағанда Ақмола сынамаларында (n:6) басқа қарақұмық бал үлгілерінде эллаг қышқылы (26.5±9.9

мг/кг), мирицетин (19.6±11 мг/кг) және протокатех қышқылы (2.01±0.9 мг/кг) көбірек болды. Екінші жағынан, Алматы бал үлгілерінде басқа үлгілерге қарағанда нарингенин (16.2±4.4 мг/кг), пропилгаллат (2.15±0.1 мг/кг) және ванилин қышқылы (0.93±0.1 мг/кг) көп болды.

9-кесте. Қарақұмық балының этилацетат сығындысындағы фумар қышқылы және фенолды қосылыстар (мкг/г)

Фенолды қосылыстар	**KB1**	**KB5**	**KB8**	**KB13**	**KB14**	**KB15**	**KB20**	**KB21**	**KB22**	**KB23**	**KB24**	**KB25**	**KB3**	**KB4**	**KB6**	**KB7**	**KB9**	**KB10**	**KB12**
Жиналған аймақ	**Ақмола үлгілері** (мкг/г)						**Өскемен үлгілері** (мкг/г)						**Алматы үлгілері** (мкг/г)						
100 г балдағы сығындының шығымы (г).	0.68	0.61	0.59	0.71	0.68	0.67	0.39	0.41	0.37	0.36	0.39	0.33	0.48	0.51	0.48	0.46	0.49	0.53	0.47
Фумар қышқылы	30200	26750	32235	39650	31125	21240	4890	10600	3850	4250	2250	5205	10670	9650	10180	15170	10600	22650	10850
Протокатех қышқылы	300	190	105	380	415	410	-	-	120	80	-	-	-	100	-	-	-	-	-
п-Гидроксибензой қышқылы	27210	30100	20350	17090	35800	32710	2290	6500	2530	2300	850	2050	4530	5200	3750	5150	300	4010	4630
Ванилин қышқылы	-	45	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	190	165	200	180	230	175	190
Хлороген қышқылы	-	-	315	-	360	-	490	390	1020	525	2020	550	1330	1420	2600	1800	1280	1290	1300
п-Кумар қышқылы	6730	9870	2850	7580	3570	9780	*tr*	-	385	370	-	-	410	380	405	445	410	400	420
Пропилгаллат	-	385	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	440	450	440	450	460	430	410
транс-2-Гидрокси корич қышқылы	910	1120	715	1085	335	1295	990	450	960	1100	980	2210	1220	3050	1220	1100	1210	1215	2500
Эллаг қышқылы	4250	3500	3080	2410	6380	4470	-	-	-	1125	1250	-	-	-	785	-	-	-	-
Мирицетин	2900	1160	770	4500	3920	4150	-	-	-	280	-	-	-	360	-	-	-	100	-
Нарингенин	-	-	-	250	-	-	-	-	315	265	450	-	3630	4020	3650	3720	3580	1250	3500
транс-корич қышқылы	3740	2940	3560	3960	4290	3950	-	860	-	-	1010	-	*tr*	205	-	1450	230	-	-
Хризин	800	930	550	130	1150	1240	890	970	2850	3205	905	1250	2850	2450	4040	8560	2980	3600	2920

tr: LOQ-ға өте жақын ($p<0,05$); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

10-кесте. Қарақұмық балының этилацетат сығындысындағы фумар қышқылы және фенолды қосылыстар (мкг/100 г бал)

Фенолды қосылыстар	**KB1**	**KB5**	**KB8**	**KB13**	**KB14**	**KB15**	**KB20**	**KB21**	**KB22**	**KB23**	**KB24**	**KB25**	**KB3**	**KB4**	**KB6**	**KB7**	**KB9**	**KB10**	**KB12**
Жиналған аймақ	**Ақмола үлгілері**						**Өскемен үлгілері**						**Алматы үлгілері**						
100 г балдағы сығындының шығымы (г).	0.68	0.61	0.59	0.71	0.68	0.67	0.39	0.41	0.37	0.36	0.39	0.33	0.48	0.51	0.48	0.46	0.49	0.53	0.47
Фумар қышқылы	20536	16318	19019	28152	21165	14231	1907	4346	1425	1530	878	1718	5122	4922	4886	6978	5194	12005	5100
Протокатех қышқылы	204	129	62	270	282	275	-	-	44	29	-	-	-	51	-	-	-	-	-
п-Гидроксибензой қышқылы	18503	18361	12006	12134	24344	21916	893	2665	936	828	332	677	2174	5200	180	2369	147	2125	2176
Ванилин қышқылы	-	27	-	-	-	-	-	41	-	-	-	-	91	2652	96	83	113	93	89
Хлороген қышқылы	-	-	186	-	245	-	191	160	377	189	788	182	638	724	1248	828	627	684	611
п-Кумар қышқылы	4576	6021	1682	5382	2428	6553	*tr*	-	142	133	-	-	197	194	194	205	201	212	197
Пропилгаллат	-	235	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	211	230	211	207	225	228	193
транс-2-Гидрокси корич қышқылы	619	683	422	770	228	868	386	185	355	396	382	729	586	1556	586	506	593	644	1175
Эллаг қышқылы	2890	2135	1817	1711	4338	2995	-	-	-	405	488	-	-	-	377	-	-	-	-
Мирицетин	1972	708	454	3195	2666	2781	-	-	-	101	-	-	-	184	-	-	-	53	-
Нарингенин	-	-	-	178	-	-	-	-	117	95	176	-	1742	2050	1752	1711	1754	663	1645
транс-корич қышқылы	2543	1793	2100	2812	2917	2647	-	353	-	-	394	-	*tr*	104	-	667	113	-	-
Хризин	544	567	325	92	782	831	347	398	1055	1154	353	413	1368	1250	1939	3938	1460	1908	1372

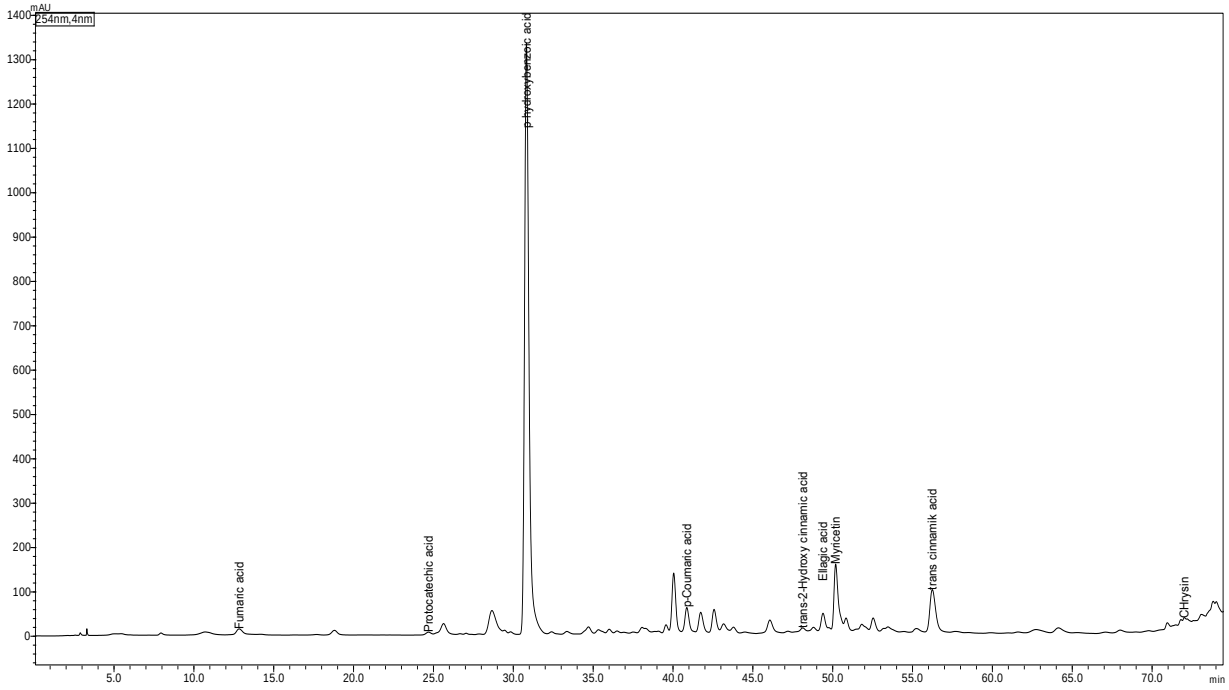
tr: LOQ-ға өте жақын ($p<0,05$); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

11-кесте. Қарақұмық бал үлгілерінің құрамындағы фумар қышқылы және фенолды қосылыстар (мг/кг бал)

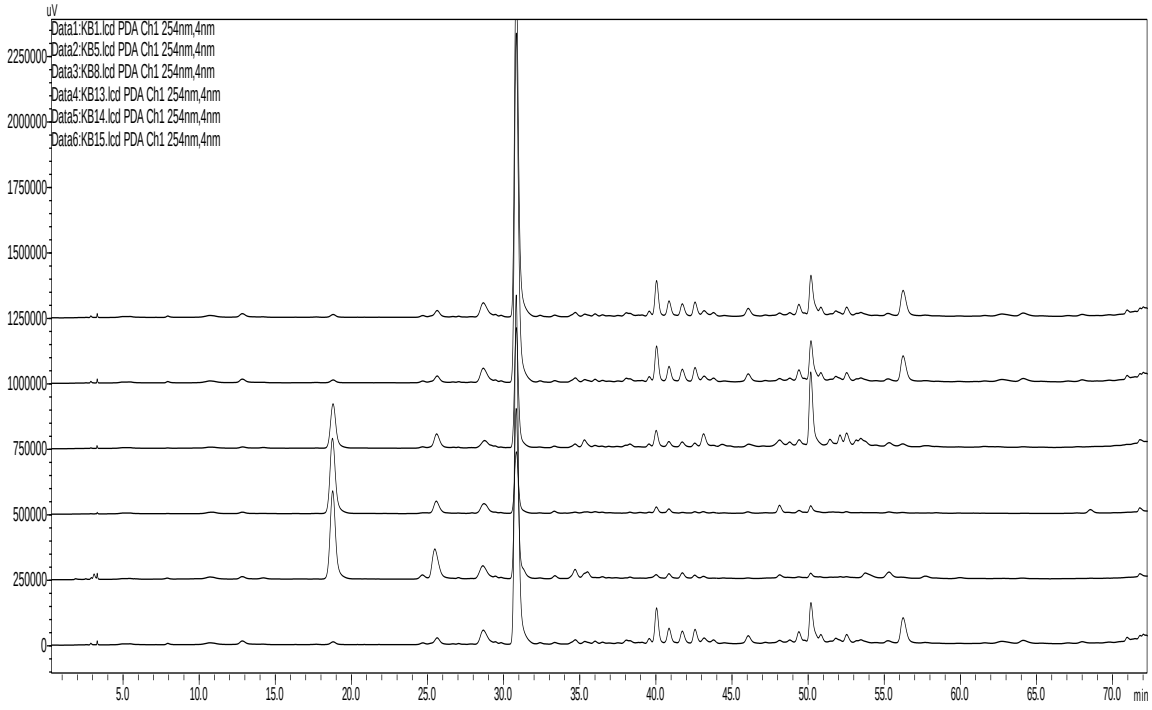
Фенолды қосылыстар	**КВ 1**	**КВ 5**	**КВ 8**	**КВ 13**	**КВ 14**	**КВ 15**	**Mean±SD**	**КВ 20**	**КВ 21**	**КВ 22**	**КВ 23**	**КВ 24**	**КВ 25**	**Mean±SD**	**КВ3**	**КВ 4**	**КВ 6**	**КВ 7**	**КВ 9**	**КВ 10**	**КВ 12**	**Mean±SD**
Жиналған аймақ	**Ақмола үлгілері**						***n=6***	**Өскемен үлгілері**						***n=6***	**Алматы үлгілері**							***n=7***
100 г балдағы сығындының шығымы (г).	0.68	0.61	0.59	0.71	0.68	0.67	0.66±0.1	0.39	0.41	0.37	0.36	0.39	0.33	0.38±0.03	0.48	0.51	0.48	0.46	0.49	0.53	0.47	0.49±0.02
Фумар қышқылы	205	163	190	282	212	142	199±48	19.1	43.5	14.2	15.3	8.78	17.2	19.7±12	51.2	49.2	48.9	69.8	51.9	120	51.0	63.2±26
Протокатех қышқылы	2.04	1.16	0.62	2.70	2.82	2.75	2.01±0.9	-	-	0.44	0.29	-	-	0.37±0.1	-	0.51	-	-	-	0.03	-	0.27±0.3
п-Гидрокси-бензой қышқылы	185	184	120	121	243	219	178±50	8.93	26.65	9.36	8.28	3.32	6.77	10.6±8.2	21.7	26.5	18.0	23.7	1.47	21.2	21.8	19.2±8.2
Ванилин қышқылы	-	0.27	-	-	*tr*	-	0.15±0.1	-	0.41	-	-	*tr*	-	0.22±0.3	0.91	0.84	0.96	0.83	1.13	0.93	0.89	0.93±0.1
Хлороген қышқылы	-	-	1.86	-	2.45	-	2.15±0.4	1.91	1.60	3.77	1.89	7.88	1.82	3.14±2.4	6.38	7.24	12.5	8.28	6.27	6.84	6.11	7.66±2.2
п-Кумар қышқылы	45.8	60.2	16.8	53.8	24.3	65.5	44.4±19	-	-	1.42	1.33	-	-	1.38±0.1	1.97	1.94	1.94	2.05	2.01	2.12	1.97	2.00±0.1
Пропилгаллат	-	2.35	-	-	*tr*	-	1.19±1.6	-	-	-	-	-	-	-	2.11	2.30	2.11	2.07	2.25	2.28	1.93	2.15±0.1
транс-2-гидрокси корич қышқылы	6.19	6.83	4.22	7.70	2.28	8.68	5.98±2.4	3.86	1.85	3.55	3.96	3.82	7.29	4.06±1.8	5.86	15.6	5.86	5.06	5.93	6.44	11.8	8.06±3.9
Эллаг қышқылы	28.9	21.4	18.2	17.1	43.4	29.9	26.5±9.9	-	-	-	4.05	4.88	-	4.46±0.6	-	-	3.77	-	-	0.06	-	1.91±2.6
Мирицетин	19.7	7.08	4.54	31.9	26.7	27.8	19.6±11	-	-	-	1.01	*tr*	-	0.53±0.7	-	1.84	-	-	-	0.53	-	1.18±0.9
Нарингенин	-	-	-	1.78	-	*tr*	0.91±1.2	-	-	1.17	0.95	1.76	-	1.29±0.4	17.4	20.5	17.5	17.1	17.5	6.63	16.4	16.2±4.4
транс-корич қышқылы	25.43	17.93	21.00	28.1	29.2	26.5	24.7±4.4	-	3.53	-	-	3.94	-	3.73±0.3	*tr*	1.05	-	6.67	1.13	-	-	2.22±3.0
Хризин	5.44	5.67	3.25	0.92	7.82	8.31	5.23±2.8	3.47	3.98	10.55	11.54	3.53	4.13	6.20±3.8	13.7	12.5	19.4	39.4	14.6	19.1	13.7	18.9±9.4

tr: LOQ-ға өте жақын ($p<0,05$); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

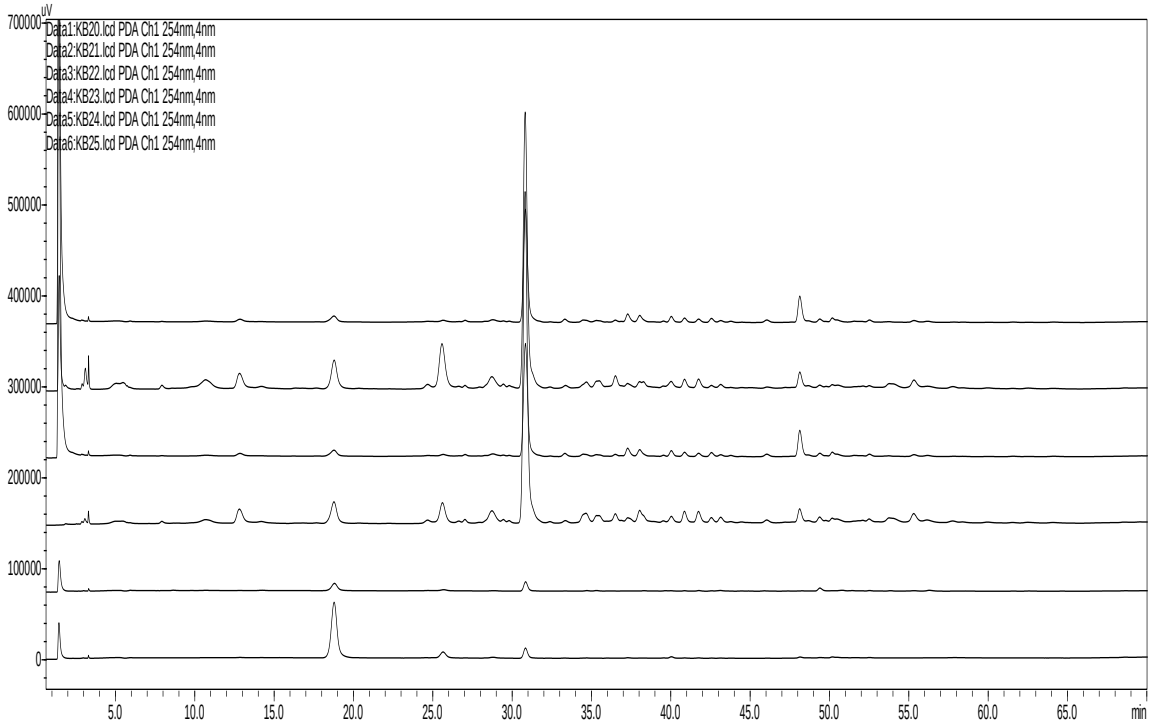
Қарақұмық бал үлгілерінің HPLC-DAD хроматограммалары әр аймаққа байланысты 9, 10, 11 – суреттерде келтірілген. 8-суретте, қарақұмық балының Ақмола облысынан алынған бір үлгінің хроматограммасы көрсетілген.



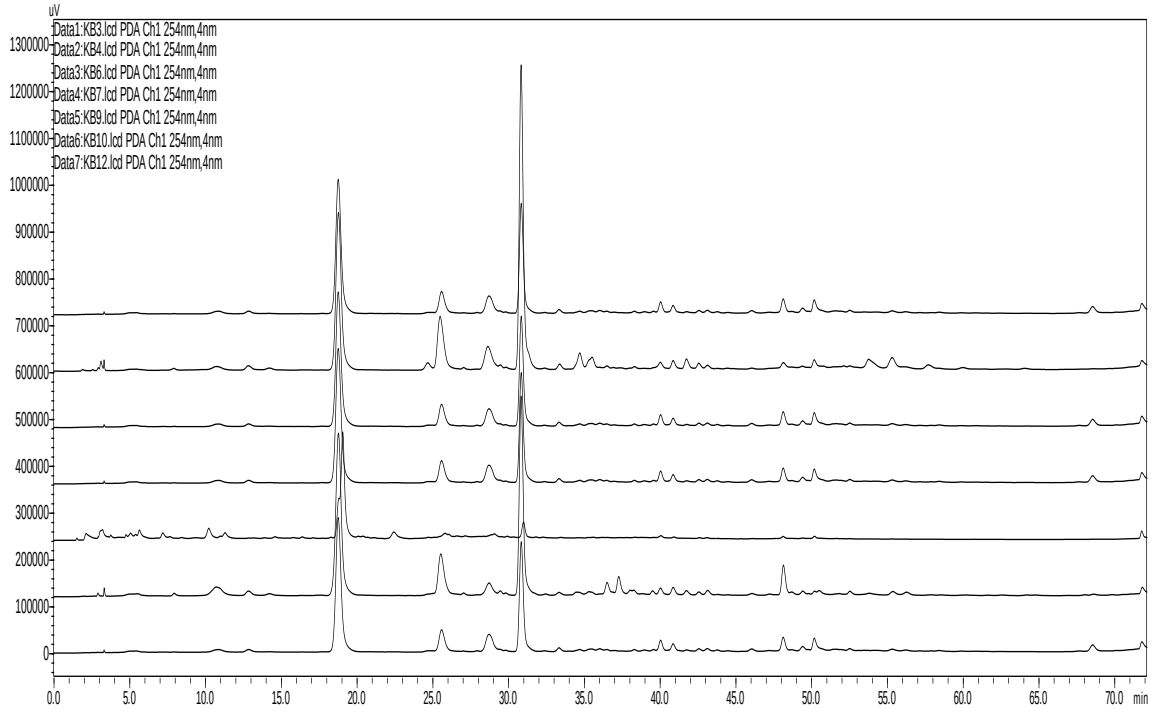
8-сурет. Ақмоладан алынған КВ1 этилацетаты сығындысының HPLC-DAD хроматограммасы



9-сурет. Ақмолалық қарақұмық бал үлгілерінің этилацетат сығындысының HPLC-DAD хроматограммалары (КВ1, КВ5, КВ8, КВ13, КВ14, КВ15)



10-сурет. Өскемен қарақұмық бал үлгілерінің этилацетат сығындысының HPLC-DAD хроматограммалары (KB20, KB21, KB22, KB23, KB24, KB25)



11-сурет. Алматы қарақұмық бал үлгілерінің этилацетат сығындысының HPLC-DAD хроматограммалары (KB3, KB4, KB6, KB7, KB9, KB10, KB12)

Қытайлық қарақұмық балының басым қосылыстары ретінде п-гидроксибензой қышқылы (50.3±1.12 мкг/г), хлороген қышқылы (29.5±0.97 мкг/г) және п-кумар қышқылы (11.0±0.09 мкг/г) анықталды [156]. Алматы мен

Өскемен сынамалары осы үш қосылыс бойынша қытайлық қарақұмық балы үлгілеріне көбірек ұқсайды, Алматы мен Өскеменнің Қытаймен географиялық орналасуы жақын болғандықтан сәйкес келуі мүмкін.

Басқа зерттеуде галл қышқылы (9.14±3.8 мкг/г бал), кофеин қышқылы (7.07±3.2 мкг/г бал) және п-кумар қышқылы (3.60±0.1 мкг/г бал) поляктың қарақұмық балы негізгі фенолды қосылыстары болып табылды [157]. Бұл зерттеуде HPLC-DAD арқылы скринингтен өткен қосылыстарға қарамастан, галл қышқылы мен кофеин қышқылы анықталмады. Бұл қосылыстардың қазақстандық қарақұмық балында анықталмағаны географиялық әсерді көрсетеді.

Зерттеушілер [158] алты қарақұмық балын зерттеген, оның төртеуі Қытайдан, екеуі Канададан жиналған. LC-MS/MS нәтижелері бойынша п-гидроксибензой қышқылы, хлороген қышқылы және протокатех қышқылы қарақұмық балының негізгі фенолдары екенін көрсетті [1].

п-Гидроксибензой қышқылы және *п*-кумар қышқылы италияндық және шығыс еуропалық омарташылардан сатып алынған зерттелген он қарақұмық балының негізгі фенолдары екенін жазған [159]. Puscion-Jakubik, Karpinska, Moskwa және Socha (2022) 15 қарақұмық балының құрамын зерттеп, п-гидроксибензой қышқылы, протокатех қышқылы және п-кумар қышқылы негізгі фенолды қосылыстар екенін анықтады. Сонымен қатар, [160] Kędzierska-Matysek және т.б. (2021) Польша қарақұмық балының негізгі 8 қосылыстары ретінде п-гидроксибензой қышқылы мен п-кумар қышқылын көрсетті. Литва қарақұмық балында негізгі фенолды қосылыстар ретінде п-кумар қышқылы мен ферул қышқылы да бар [161]. Еуропа мен Азияның әртүрлі аймақтарынан жиналған қарақұмық бойынша зерттеулерге сәйкес, п-гидроксибензой қышқылы, протокатех қышқылы және п-кумар қышқылы барлық дерлік қарақұмық балын анықтайтын негізгі қосылыстар болды. Демек, қарақұмық балы үшін п-гидроксибензой қышқылы, протокатех қышқылы және п-кумар қышқылы хемотаксономиялық маңызды болуы мүмкін деген қорытынды жасауға болады.

Кейбір мақалаларда Қазақстанда емес, қарақұмық балынан өндірілетін розмарин қышқылы, ферул қышқылы, кверцетин, галл қышқылы, апигенин, кемпферол, лютеолин, гесперидин бар деп айтуға болады [1,158–160]. Алайда HPLC-DAD олардың ешқайсысын анықтаған жоқ. Еліміздің қарақұмық балында аталған қосылыстардың ешқайсысы анықталмады.

3.1.3 Тотығуға қарсы белсенділік

Бес түрлі талдаумен анықталған қарақұмық бал үлгілерінің тотығуға белсенділігі барлық 19 қарақұмық үлгісінің айтарлықтай антиоксиданттық белсенділігін растады. Белсенділік нәтижелері, IC_{50} мәндері (мг/мл) әр аймақ үшін орташа ± стандартты қате мәні ретінде берілді, мысалы, Алматыдан алынған 7, Ақмоладан 6 және Өскеменнен 6 сынамалары алынды (12-кесте). Ең төменгі IC_{50} жоғары белсенділікті көрсетеді. β-каротин линол қышқылын талдауда Ақмоладан алынған үлгілер 8.65±0.50 мг/мл орташа IC_{50} мәнімен ең жоғары липидтердің асқын тотығуын тежеу белсенділігін көрсетті, одан кейін

Алматылық үлгілердің көмегімен (IC_{50}: 11.27±1.05 мг/мл) болды, және Өскемен үлгілері (IC50: 27.30±0.98 мг/мл). β-каротин линол қышқылының талдауы радикалды тазарту, оттегінің синглетті тазарту және липидтердің асқын тотығуын тежеу мүмкіндіктері бар тотығуға қарсы қосылыстарды түсіндіреді. Сондықтан, бұл талдауда антиоксидант ыдырауды тоқтату үшін электронды және H радикалдарын ортаға тасымалдайды. Ақмола сынамаларында басқаларға қарағанда *п*-гидроксибензой және п-кумар қышқылы көбірек болды. Сонымен қатар, Ақмола сынамаларында протокатех қышқылы, эллаг қышқылы және мирицетин жеткілікті мөлшерде болды. Аталған бес фенолды қосылыстар липидтердің тотығу белсенділігіне жоғары әсер етті, себебі олардың бесеуі электрондар мен олардың H радикалдарын беруге дайын. Алматыдан алынған сынамаларда аталған фенолды қосылыстар анықталды, бірақ аз мөлшерде болды. Сондай-ақ, алматылық үлгілерді басқа Ақмола және Өскемен бал үлгілерімен салыстырғанда *транс*-2-гидроксикорич қышқылы және хризин ең жоғары мөлшерде болды. Оның үстіне Алматылық үлгілерде басқа аймақтардан алынған бал үлгілеріне қарағанда ванилин қышқылы, пропилгаллат және нарингенин көп болды. Осылайша, соңғы екі және үш фенолды қосылыстары Ақмола үлгілерінен кейін, Алматы үлгілері неліктен липидтердің асқын тотығуын тежеу белсенділігін көрсеткенін түсіндіреді.

DPPH радикалы мен ABTS катионының радикалды жою әрекеттерінде Ақмола сынамалары ең жоғары орташа радикалды белсенділікті көрсетті (IC50: 17.07±1.49 және 8.90±0.65 мг/мл сәйкесінше), одан кейін Алматы және Өскемен үлгілері. DPPH және ABTS талдаулары Ақмолалық үлгілер липидтердің асқын тотығуын тежеу белсенділігін және жоғары потенциалды тотығуға қарсы белсенділігін растайды. DPPH және ABTS талдаулары антиоксиданттың электрон беру қабілетін тексереді. Олардың арасындағы айырмашылық үлкен көлемдегі қосылыстарды DPPH талдауы арқылы сынауға болмайды, өйткені қосылыс DPPH радикалына жақындай алмайды. Екінші жағынан, ABTS талдауы полярсыз немесе полярлы еріткіштерде еритін көлемді антиоксиданттарды сынай алады [162]. Демек, тотығуға қарсы белсенділіктің себебі негізінен үлкен емес антиоксидант қосылыстарынан электронды тасымалдауға байланысты екені түсіндіріледі. Демек, бал үлгілерінде анықталған қосылыстар тотығуға қарсы белсенділікті көрсететін негізгі қосылыстар болып табылады деп қорытынды жасауға болады. R. Apak және оның тобы [163], мысты қалпына келтіретін тотығуға қарсы белсенділігін, сонымен қатар тотықсыздандырғыштардың электрон беру қабілетін тексереді. Оның нәтижелері үйлесімді болып, алдыңғы тотығуға қарсы белсенділік талдауларын түсінуге көмектесті. Қысқаша айтқанда, Ақмола сынамалары ең жоғары белсенділікті ($A_{0,5}$: 7.51±0.30 мг/мл), одан кейін Алматы сынамалары ($A_{0,5}$: 9.59±0.56 мг/мл) және Өскемен сынамалары ($A_{0,5}$: 10.55±0.28 мг/мл) көрсетті.

Екінші тотығуға қарсы белсенділік талдауы темір ионының хелаттауы бойынша жүргізілді. Себебі, радикалдық ыдырау Фентон реакциясы арқылы металл иондарымен қарастырылды [164,165].

Металлды хелаттау белсенділігіне сәйкес, Ақмола үлгілері сәйкесінше 10.39±0.71 мг/мл IC_{50} орташа мәнімен ең жоғары белсенділікті көрсетті. Алматы және Өскемен үлгілері де (IC_{50}: 12.73±0.85 және 17.23±0.96 мг/мл) тиісінше, Ақмола үлгілеріне жақын белсенділікті көрсетті. О-гидроксиді бөлігі бар фенолды қосылыстар темір иондарын хелаттай алады. Осылайша, протокатех қышқылы, эллаг қышқылы және мирицетин сияқты фенолды қосылыстар металды хелаттайтын белсенділікке ие.

12-кесте. Қарақұмық бал үлгілерінің тотығуға қарсы және ферментті тежеу белсенділіктерінің нәтижелері

Қарақұмық бал үлгілерінің биобелсенділіктері	***β*-каротин-линолен қышқылының талдауы** [a]	**DPPH˙ талдауы** [a]	**ABTS$^{\bullet+}$ талдауы** [a]	**Металды хелаттау талдауы** [a]		**CUPRAC талдауы** [b]		**AChE тежеу талдауы** [c]	**BChE тежеу талдауы** [c]	**Уреаза тежеу талдауы** [c]	**Тирозиназа тежеу талдауы** [c]
	(IC_{50} мг/мл)					*($A_{0.50}$мг/мл)*		*Ингибитор (%)t 20 мг/мл*			
Ақмола үлгілері (*n*:6)	8.65±0.50	17.07±1.49	8.90±0.65	10.39±0.71		7.51±0.30		35.56±0.79	40.72±0.46	24.13±0.37	33.36±1.19
Өскемен үлгілері (*n*:6)	27.30±0.98	39.60±1.83	11.13±0.86	17.23±0.96		10.55±0.28		35.23±0.80	33.30±0.27	25.51±0.74	34.45±0.90
Алматы үлгілері (n:7)	11.27±1.05	44.13±1.68	12.28±0.59	12.73±0.85		9.59±0.56		55.57±0.83	49.59±1.09	24.57±0.33	44.40±1.21
α-Токоферол [d]	2.55±0.69 [e]	13.35 ± 0.17 [e]	8.19 ± 0.28 [e]	*NT*		22.06 ± 2.11 [e]		*NT*	*NT*	*NT*	*NT*
ЭДТА [d]	*NT*	*NT*	*NT*	8.42 ± 1.28 [e]		*NT*		*NT*	*NT*	*NT*	*NT*
Галантамин [d]	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*		*NT*		88.16 ± 1.11 [f]	44.12 ± 0.88 [f]	*NT*	*NT*
Тиокарбамид [d]	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*		*NT*		*NT*	*NT*	68.25 ± 0.54 [f]	*NT*
5-Гидрокси-2-(гидроксиметил)-4Н-пиран-4-он [d]	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*		*NT*		*NT*	*NT*	*NT*	52.90 ± 0.36 [f]

[a] IC50 мәндері үш параллель өлшеудің ± SEM ортасын білдіреді ($p < 0,05$).

[b] 0,500 абсорбенция беретін концентрацияға сәйкес келетін $A_{0,50}$ мәндері үш параллель өлшеудің ± SEM ортасын білдіреді ($p < 0,05$)

[c] 20 мг/мл концентрациядағы бал үлгілерінің тежелу (%) белсенділігі.

[d] Әрбір сынақ үшін оң стандарттар, ЭДТА: этилендиаминтетрасірке қышқылы.

[e] IC_{50} стандарттар мәндері *мкг/мл* болды.

[f] 25 *мкг/мл* кезіндегі стандарттарды тежеу (%).

NT: анықталмаған

Сонымен қатар, флавоноидтар металл иондарын 3 және 4 немесе 4 және 5 позициялар үшін хелаттай алады. Сондықтан флавоноидтар, атап айтқанда, мирицетин, хризин және наринген темір иондарын хелаттай алады. Ақмола және Алматы сынамаларының металды хелаттау белсенділігі бір-біріне жақын, сол себепті Ақмола сынамаларында протокатех, эллаг қышқылы және мирицетин көп, ал хризин, пропилгаллат пен наринген Алматы сынамаларында жоғарырақ.

Польша қарақұмық балының зерттеулері бойынша тотығуға қарсы белсенділігі, FRAP және DPPH әдістерінде сәйкесінше 5,7 ммоль Fe^{2+}/кг және 1,2 ммоль TEAC/кг екені анықтады [166]. Польша ғалымдарымен жүргізілген басқа зерттеуде қарақұмық балы FRAP, DPPH және ABTS талдауларында 644.39±5.03, 311.01±23.76 және 2560.50±26.99 TEAC/кг көрсетті [167]. Тотығуға қарсы белсенділіктің нәтижелері басқа зерттеушілер ұсынған зерттеулерге сәйкес келеді [154,168]. Әртүрлі бал үлгілерінің тотығуға қарсы белсенділігі арасындағы байланыс биомолекулалардың, соның ішінде фенолды қосылыстар мен географиялық шығу тегінің әртүрлілігімен түсіндіріледі [169,170].

3.1.4 Ферменттердің тежеу белсенділігі

Арнайы фермент тежеулері әртүрлі физиологиялық бұзылуларды емдеудегі маңызды терапиялық әрекеттерге байланысты үлкен қызығушылық тудырады. Ацетилхолинэстераза және бутирилхолинэстераза ингибиторлық қосылыстар Альцгеймер ауруында жүйке зақымдануының алдын алу үшін қарастырылады. Бұл ферменттер ацетилхолинді холин мен ацетатқа гидролиздейді, нәтижесінде жүйке импульстері тоқтайды [171], бұл егде жастағы Альцгеймер ауруына әкелуі мүмкін. Сондықтан Альцгеймер ауруына қарсы қолданылатын препараттар ацетилхолинэстеразаны тежеуге негізделген. Альцгеймер ауруына қарсы тағамдық потенциал адам үшін артықшылық болып табылады. Сондықтан қарақұмық балы үлгілерінің AChE және BChE тежеу потенциалы 12-кестеде келтірілген. Алматыдан алынған үлгілер 20 мг/мл балда 45.57% AChE тежеу белсенділігін көрсетті, одан кейін 20 мг/мл бал мөлшерінде бір-біріне жақын орналасқан Ақмола (35.56%) және Өскемен (35.23%) үлгілері. BChE тежеу белсенділігіне келетін болсақ, Алматы үлгілері де жоғары белсенділікті (49.59%), одан кейін Ақмола (40.72%) және Өскемен (33.30%) үлгілері көрсетті. Алдыңғы зерттеуде қарақұмық бал үлгілері арқылы 39.51% AChE тежелуі туралы хабарлады [172]. Күніне 20 г қарақұмық балын тұтынатын адам үшін бұл нәтижелер өте тиімді, себебі қарақұмық балын тұтыну ауруды кешіктіреді және Альцгеймер ауруымен ауыратын адамдардың өмірін ұзартады.

Оны меланин пигменті биосинтезінде маңызды рөл атқаратын тирозиназа ферментін тежеу арқылы гиперпигментация және меланома сияқты тері ауруларын емдеу үшін қолдануға болатыны белгілі [173]. Ежелгі заманнан бері бал тері ауруларына әлеуетті түрде қолданылған. Сондықтан қарақұмық үлгілерінің тирозиназаны тежеу белсенділігі меланинді гиперпигментацияға қарсы қолдану мүмкіндігіне сыналған. Үш аймақтан алынған сынамаларының ішінде Алматылық бал үлгілері (44.4%) 20 мг/мл деңгейінде ең жоғары тирозиназаны тежеу белсенділігін көрсетті. Сол концентрацияда Ақмола және

Өскемен үлгілері (33.36% және 34.45%) жақын ингибиторлық белсенділікті көрсетті.

Мочевинаның көмірқышқыл газы мен аммиакқа гидролиз реакциясын катализдейтін фермент - уреаза. Уреаза ингибиторларын кейбір патологиялық бұзылулардың, мысалы, асқазанның және асқазанның ойық жарасы сияқты алдын алу және емдеуде медициналық агенттер ретінде қолдануға болады деп саналады [174]. Барлық бал үлгілерінің уреаза ингибиторлық белсенділігі салыстырмалы түрде 24.13-25.51% аралығында қалыпты белсенділікті қамтамасыз етті. Зерттеушілер, Манука балы арқылы құрамында метилглиоксал және дигидроксиацетон бар дозаға тәуелді және тиімді уреазаны тежеу туралы анықтады [175]. Осы зерттеу арқылы қарақұмық балының уреаза және тирозиназа ферменттерін тежеу потенциалдары алғаш рет зерттеліп, қарастырылды.

3.1.5 Қарақұмық бал сынамаларының хемометриялық талдауларының нәтижелері

Негізгі компоненттік талдаудың (НКТ), корреляциялық талдаудың және иерархиялық кластерлік талдаудың (ИКТ) көп талдау статистикалық әдістері Қазақстанның Алматы, Ақмола және Өскемен облыстарынан жиналған 19 түрлі қарақұмық бал үлгілерінің он үш қосылыстары арқылы жүргізілді. Талдау нәтижесінде меншікті мәндері біреуден жоғары екі негізгі компонент қарастырылды (13-кесте).

13-кесте. Негізгі компоненттік талдаулардағы 19 қарақұмық бал үлгісінің жүктемесі, меншікті мәні, дисперсиясы (%) және жиынтық дисперсия (%) мәндері.

Фенолды қосылыстар	**PC1**	**PC2**	**PC3**	**PC4**
Фумар қышқылы	**0.266**	**0.312**	-0.101	-0.383
Протокатех қышқылы	**0.318**	0.173	0.092	0.359
п-Гидроксибензой қышқылы	**0.316**	0.225	-0.019	-0.020
Ванилин қышқылы	-0.259	**0.397**	-0.056	-0.282
Хлороген қышқылы	-0.283	0.151	-0.227	0.415
п-Кумар қышқылы	**0.294**	0.221	0.169	-0.134
Пропилгаллат	-0.222	**0.474**	0.044	-0.312
транс-2-Гидроксикорич қышқылы	-0.159	0.151	**0.839**	0.230
Эллаг қышқылы	**0.318**	0.151	-0.115	0.193
Мирицетин	**0.311**	0.193	0.077	0.305
Нарингенин	-0.258	**0.415**	0.063	0.123
транс-корич қышқылы	**0.324**	0.191	-0.121	0.028
Хризин	-0.223	0.277	-0.392	0.397
Меншікті мән	8.0429	2.2694	0.9692	0.5026
Дисперсия	61.9	17.5	7.50	3.90
Кумулятивтік дисперсия	61.9	**79.3**	86.8	90.6

Бірінші негізгі құрамдас деректер дисперсиясының 61.9%-ын, ал алғашқы екі негізгі құрамдас дисперсияның жиынтық 79.3%-ын түсіндіреді. Басқа негізгі құрамдастардың дисперсиясы мәндерді көрсету үшін төменірек деректерді береді.

12 - суретте негізгі компонентті талдау бағалау графигі, ал 13-суретте жүктеу графигі көрсетілген. Бағалау графигі 19 қарақұмық бал үлгісі үш түрлі аймаққа топтастырылғанын көрсетеді. KB20, KB25, KB21, KB22, KB22, KB24 және KB23 үлгілері бағалау графигінің төменгі сол жағында топтастырылған. Мұнда топтастырылған үлгілер Өскемен облысынан жинақталған және бағалау графигінде жасыл түспен көрсетілген. Көк түсті және жоғарғы сол жақта топтастырылған барлық үлгілер Алматы облысынан (KB7, KB6, KB4, KB9, KB3, KB10 және KB12) жиналды. Ақмола облысынан жиналған KB8, KB5, KB1, KB13, KB14 және KB15 үлгілері қызыл түске боялған және бағалау графигінің жоғарғы оң жақ бөлігінде орналасқан. Жүктеме және бағалау графиктерді бірге қарастыратын болсақ, PC1 үшін, Ақмола облысынан жиналған бал үлгілерінің негізгі компоненттері фумар, протокатех, п-гидроксибензой, п-кумар, эллаг қышқылы, мирицетин, *транс*-корич қышқылдары. Аталған қосылыстар осы топтың барлық үлгілерінде PC1 үшін басым болады, дегенмен KB8-де аз.

14-кесте. Қазақстанда өндірілген 19 қарақұмық бал үлгісінің бағалау нәтижелері

Үлгілер	**PC1**	**PC2**	**PC3**	**PC4**
KB1	**3.964**	0.414	0.017	-0.024
KB5	**2.822**	**1.137**	0.441	-1.276
KB8	**2.419**	-0.528	-0.596	-0.899
KB13	**4.215**	0.707	0.577	-0.100
KB14	**4.820**	0.861	-1.097	0.791
KB15	**4.571**	0.936	0.735	0.902
KB20	-0.590	-2.458	0.115	-0.321
KB21	-0.322	-1.872	-0.745	-1.009
KB22	-0.835	-1.899	-0.392	0.685
KB23	-0.577	-1.857	-0.216	0.574
KB24	-0.982	-1.963	-0.477	0.793
KB25	-0.974	-2.134	**1.548**	0.211
KB3	-2.483	**0.922**	-0.204	-0.509
KB4	-2.657	**1.432**	**2.277**	0.504
KB6	-3.092	**1.401**	-0.857	0.491
KB7	-2.926	**2.084**	-1.772	0.774
KB9	-2.718	**1.064**	-0.245	-0.666
KB10	-1.890	0.651	-0.520	-0.877
KB12	-2.766	**1.102**	**1.412**	-0.043

13 - кестесінде қою түстермен көрсетілген, 1-ші негізгі компонент (PC1) үшін басым болатын қосылыстар 14-кестеде қою түстермен көрсетілген бал үлгілерінде басым.

14-кестеде келтірілген үлгілердің РС2 бал мәндерінде КВ3, КВ4, КВ6, КВ7, КВ9, КВ12 және КВ5-тің басым компоненттері фумар, п-гидроксибензой, ванилин қышқылдары, пропилгаллат, нарингенин, хризин. Мұндағы барлық бал үлгілері КВ5-тен басқа Алматы облысынан алынған.

15-кестеде фенолды заттардың корреляциялық талдауы және белсенділік нәтижелері көрсетілген. Тотығуға қарсы белсенділік нәтижелері IC_{50} және $A_{0,5}$ мәндері ретінде берілгендіктен, осы белсенділіктің басқалармен корреляциясын бағалау кезінде теріс мәндерді оң деп санау керек. 15-кесте DPPH, ABTS және CUPRAC талдаулары протокатех, п-гидроксибензой, п-кумар, эллаг қышқылдары, мирицетин және *транс*-корич қышқылы сияқты фенолды қосылыстармен өте жоғары корреляцияны (80%-дан жоғары) көрсетті.

Сонымен қатар, фумар қышқылының DPPH, CUPRAC және металл хелатының талдауларымен корреляциясы өте жоғары. Бұл фумар, протокатех, п-гидроксибензой, п-кумар, эллаг қышқылдары, мирицетин және *транс*-корич қышқылы тотығуға қарсы белсенділікке көбірек ықпал ететінін дәлелдейді.

15-кесте. Қазақстанда өндірілген қарақұмық балының 19 үлгісінің корреляциялық талдауы

Айнымалы	Фумар қышқылы	Протокатех қышқылы	*п*-Гидроксибензой қышқылы	Ванилин қышқылы	Хлороген қышқылы	*п*-Кумар қышқылы	Пропилгаллат	*транс*-2-гидроксикорич қышқылы	Эллаг қышқылы	Мирицетин	Нарингенин	*транс*-Корич қышқылы	Хризин	β-каротин-линолен қышқылының талдауы	DPPH• талдауы (IC_{50})	ABTS•+ талдауы (IC_{50})	Металды хелаттау талдауы (IC_{50})	CUPRAC талдауы ($A_{0.50}$)	AChE тежеу талдауы	BChE тежеу талдауы	Уреаза тежеу талдауы
Протокатех қышқылы	0.72																				
п-Гидроксибензой қышқылы	0.78	0.87																			
Ванилин қышқылы	-0.23	-0.54	-0.46																		
Хлороген қышқылы	-0.54	-0.63	-0.65	0.67																	
п-Кумар қышқылы	0.73	0.82	0.86	-0.44	-0.65																
Пропилгаллат	-0.12	-0.44	-0.30	0.91	0.61	-0.22															
транс-2-гидроксикорич қышқылы	-0.32	-0.26	-0.34	0.37	0.27	-0.20	0.44														

15-кестенің жалғасы

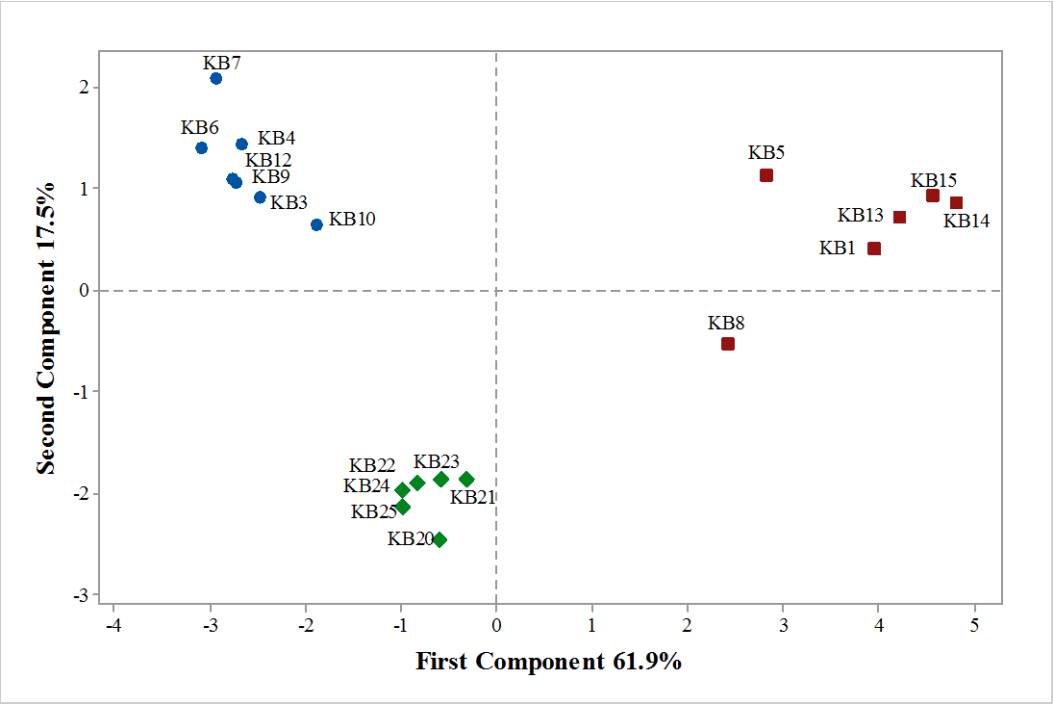
Эллаг қышқылы	*0.72*	0.87	0.95	-0.55	-0.57	*0.76*	-0.42	-0.42													
Мирицетин	*0.76*	0.97	0.83	-0.48	-0.60	*0.80*	-0.42	-0.26	*0.83*												
Нарингенин	-0.30	-0.46	-0.46	0.91	0.74	-0.44	0.87	0.52	-0.51	-0.42											
транс-Корич қышқылы	0.86	0.87	0.92	-0.51	-0.62	*0.83*	-0.41	-0.43	0.91	0.87	-0.48										
Хризин	-0.30	-0.44	-0.42	0.63	0.63	-0.43	0.62	0.15	-0.45	-0.43	0.67	-0.42									
β-каротин-линолен қышқылының талдауы (IC_{50})**	*-0.74*	-0.46	-0.58	-0.34	0.06	-0.53	-0.47	-0.07	-0.48	-0.49	-0.35	-0.55	-0.10								
DPPH• талдауы (IC_{50})**	***-0.82***	**-0.86**	**-0.92**	0.65	0.75	**-0.87**	0.50	0.40	**-0.91**	**-0.84**	0.63	**-0.95**	0.59	0.44							
ABTS•+ талдауы (IC_{50})**	*-0.73*	**-0.83**	**-0.86**	0.78	0.80	**-0.83**	0.64	0.44	**-0.86**	**-0.80**	0.76	**-0.90**	0.65	0.26	0.98						
Металды хелаттау талдауы (IC_{50})**	**-0.84**	-0.61	*-0.72*	-0.14	0.23	*-0.68*	-0.29	0.03	-0.64	-0.63	-0.15	*-0.71*	0.05	0.98	0.63	0.47					
CUPRAC талдауы ($A_{0.50}$)**	**-0.92**	**-0.80**	**-0.90**	0.25	0.52	**-0.85**	0.09	0.22	**-0.84**	**-0.81**	0.24	**-0.91**	0.34	0.81	0.89	0.78	0.92				
AChE тежеу талдауы	-0.20	-0.48	-0.44	**0.96**	0.71	-0.43	**0.92**	0.47	-0.51	-0.43	**0.94**	-0.49	0.68	-0.41	0.64	0.77	-0.20	0.21			
BChE тежеу талдауы	0.20	-0.13	-0.05	**0.85**	0.48	-0.06	**0.88**	0.37	-0.14	-0.07	**0.84**	-0.09	0.54	*-0.76*	0.25	0.43	*-0.60*	-0.23	0.91		
Уреаза тежеу талдауы	-0.83	-0.59	-0.71	-0.16	0.21	-0.66	-0.31	0.02	-0.62	-0.62	-0.17	-0.69	0.04	0.98	0.61	0.44	1.00	0.91	-0.23	-0.62	
Тирозиназа тежеу талдауы	-0.29	-0.55	-0.53	**0.96**	0.75	-0.51	**0.90**	0.48	-0.59	-0.50	**0.94**	-0.58	0.70	-0.31	0.71	0.83	-0.10	0.31	**1.00**	**0.86**	-0.12

** Антиоксиданттық белсенділік нәтижелері IC50 немесе A0,500 ретінде берілгендіктен, теріс белгілері бар мәндерді кестедегі басқалармен осы белсенділіктердің корреляциясын бағалау кезінде оң мәндерді қарастыру керек. Екінші жағынан, ферменттерді тежейтін белсенділікке пайыздық тежеу берілді және оларды қалыпты түрде қарастыру керек.

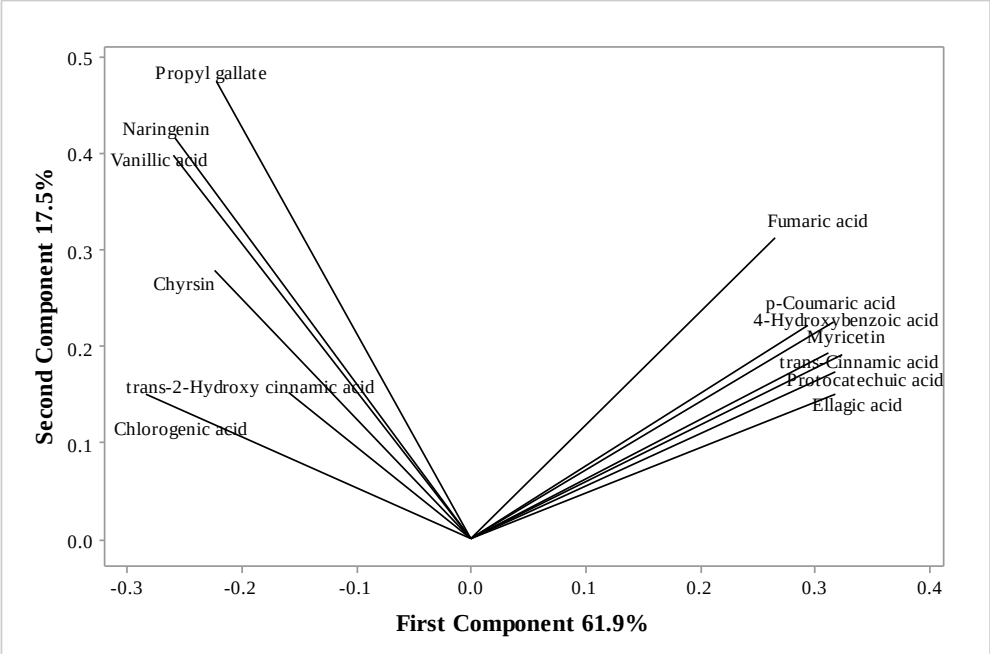
Қара таңбалар жоғары корреляцияны, ал курсив орташа корреляцияны білдіреді, ал асты сызылған фенол қосылыстары арасындағы жоғары корреляцияны білдіреді.

AChE, BChE және тирозиназаны тежеу талдаулары ванилин қышқылы, пропилгаллат және нарингенинмен өте жоғары (84%-дан жоғары) корреляцияны (қою сандар) көрсетті. Демек, бұл үш қосылыс AChE, BChE және тирозиназа ферментінің тежегіш белсенділігіне көбірек үлес қосады деген қорытынды жасауға болады. Екінші жағынан, уреаза ингибиторлық талдауы қосылыстармен маңызды корреляцияны көрсетпеді, ал β-каротин-линол қышқылының талдауы фумар қышқылымен (74%) тек орташа корреляцияны көрсетті. ABTS талдауы фумар қышқылымен, ал металды хелаттау талдауы п-гидроксибензой, п-кумар және *транс*-корич қышқылдарымен орташа корреляцияға ие болды (15-кесте). Орташа корреляциялық қосылыстарға арналған деректер 15-кестесінде курсивпен берілген. Сонымен қатар, ABTS

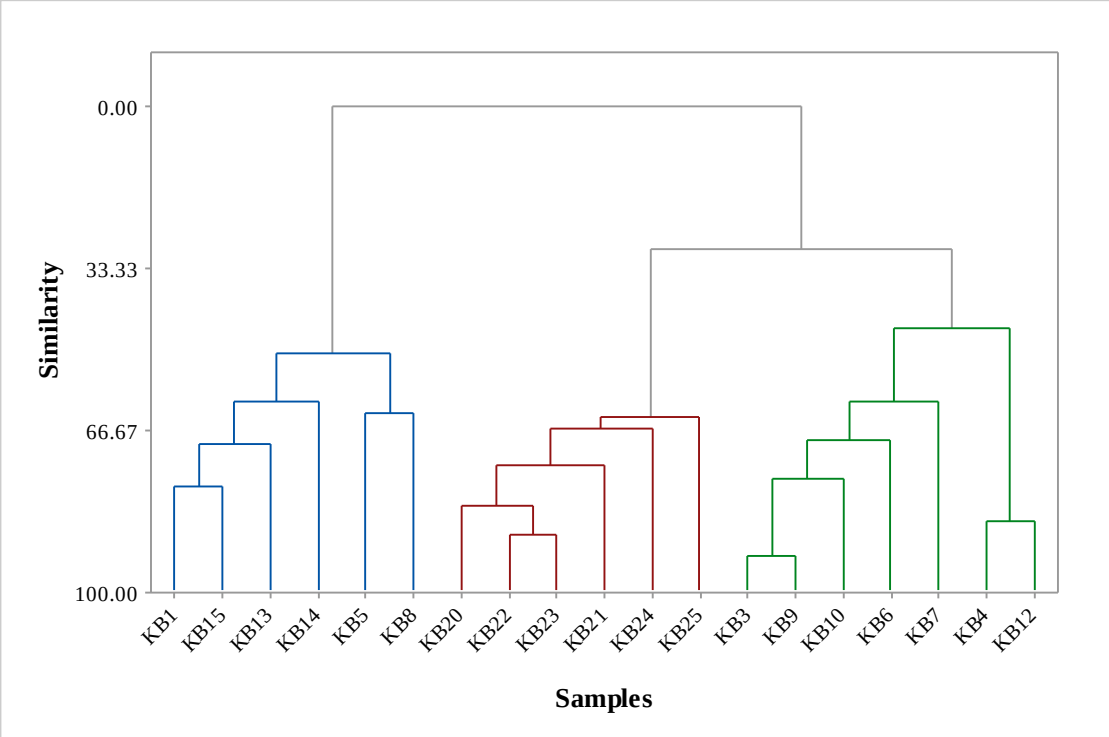
талдауы DPPH талдауымен және AChE тежеу талдауымен тирозиназа тежеу талдауымен өте жоғары корреляцияны көрсетті. Сонымен қатар, BChE ингибиторлық талдау β-каротин линол қышқылының талдауымен және металды хелаттау талдауымен орташа корреляцияға ие.



12-сурет. Қазақстанның 19 қарақұмық бал үлгілерінің бағалау графигі
♦Өскемен аймағы, ■ Ақмола аймағы, ● Алматы аймағы



13-сурет. Қазақстанның қарақұмық бал үлгілерінің фумар қышқылы мен фенолды қосылыстарының жүктеме графигі
♦Өскемен аймағы, ■ Ақмола аймағы, ● Алматы аймағы



14-сурет. Эвклидтік қашықтық және Уорд байланыс әдістерімен алынған қарақұмық бал үлгілерінің дендрограммасы.

Кейбір фенолды қосылыстар да бір-бірімен өте жоғары корреляция көрсетті. Мысалы, ванилин қышқылымен пропилгаллат (91%), п-гидроксибензой қышқылымен эллаг қышқылы (95%), протокатех қышқылымен мирицетин (97%), ванилин қышқылымен наринген (91%), п- гидроксибензой қышқылы (92%) және эллаг қышқылы (91%) бір-бірімен корреляцияланады (бұл корреляциялар 15-кестеде көрсетілген).

НКТ талдау нәтижелері Ақмола облысының үлгілерінде басқа үлгілерге қарағанда фумар, протокатех қышқылы, п-гидроксибензой, п-кумар, эллаг қышқылдары, мирицетин және *транс*-корич қышқылы бар екенін көрсетті. Осы деректердің барлығын ескере отырып, Ақмола облысындағы бал үлгілерінің DPPH, ABTS және CUPRAC талдауларындағы тотығуға қарсы белсенділігі басқа үлгілерге қарағанда жоғары көрсеткені байқалады. Себебі, аталған фенолды қосылыстар DPPH, ABTS және CUPRAC талдауларымен өте жоғары корреляция береді. Сол сияқты, 12-кестеден де, НКТ және корреляциялық талдаудан алынған деректер біріктірілгенде, ванилин қышқылы, пропилгаллат және наринген қосылыстарының AChE, BChE және тирозиназа тежеу талдауларына қосқан үлесі әлдеқайда жоғары екендігі байқалды, және бұл компоненттер негізінен Алматы облысынан алынған сынамаларда анықталды.

Иерархиялық кластерлік талдау (ИКТ), бал үлгілерін жинау аумақтарындағы ұқсастықтарды анықтау және оларды НКТ нәтижелерімен салыстыру үшін орындалды. Өлшемдерде эвклидтік қашықтық, ал жүктеме талдауы ретінде Уорд әдісі қолданылды. Қарақұмық балының үлгілерінің ұқсастығын бағалау үшін жүргізілген иерархиялық кластерлік талдаудың

дендрограммасы 14-суретте келтірілген. Дендрограммада жалпы қосылыстар (фумар қышқылы, протокатех қышқылы, п-гидроксибензой қышқылы, п-кумар қышқылы, эллаг қышқылы, мирицетин, *транс*-корич қышқылы, ванилин қышқылы, пропилгаллат, нарингенин, хризин) қарақұмық балының үлгілері.

1-ші топ: KB1, KB13, KB14, KB15, KB5, KB8

2-ші топ: KB20, KB22, KB23, KB21, KB24, KB25

3-ші топ: KB3, KB9, KB10, KB6, KB7, KB4, KB12

Дендрограммадағы қарақұмық балының үлгілеріне кластерлік талдау жүргізу нәтижесінде құрылған үш топ (14-сурет). 1-топтағы үлгілер Ақмола облысына, 2-топтағы үлгілер Өскемен облысына, 3-ші топтағы үлгілер Алматы облысына жатады. НКТ талдауының нәтижесінде үш түрлі аймақ ИКТ талдауындағыдай графикте топтастырылып, бөлінген. Бір аймаққа жататын барлық үлгілер ұқсас сипаттарды көрсетті.

3.2 Жыңғыл және Ошаған бал сынамалары

3.2.1 Мелиссопалинологиялық талдау

Тозаң талдауының нәтижелері және тозаңның басым пайызы 16-кестеде келтірілген. Бал үлгілері Қазақстанның әр аймағынан алынып, қарастырылды: Шығыс Қазақстан - 8, Оңтүстік Қазақстан - 11, Солтүстік Қазақстан - 7. Барлық гүл бал сынамалары жиырма бес болды. Мелиссопалинологиялық талдау нәтижесінде жиналған бал үлгілерінің он бесі *Tamarix subs.*, ал қалған оны *Agrimonia sub. sp.* өсімдік гүлдерінен алынғаны анықталды. Тозаң құрамы 45%-дан кем, тек 4.Tamarix.30 үлгісі көп гүлді, ал басқа тозаңдар монофлоралды бал үлгілері болды. Шығыс Қазақстан аймағынан жиналған тек бір бал үлгісінің құрамында *Tamarix* тозаңы (30%) және *Fabacea* тозаңдары (11%) бар көп гүлді бал бар екенін көрсетеді. Бал үлгілерінің тозаңдық құрамына сәйкес әр сынамаларға 16-кестедегідей код берілді.

Жамбыл облысынан алынған монофлоралды бал үлгілері, атап айтқанда, T1,T2, T11, T12, T13, T14 және Шығыс Қазақстан облысынан жиналған T3, T5, T6, T7, T8, T9,T10, Ақмола облысынан T15, T16 бал сынамаларында *Tamarix* түрлерінің тозаң пайызы жоғары болды. Бұл зерттеуде 45%-дан астам тозаң құрамы бар үлгілерге, басым гүлдік атаулары берілді. Себебі жақында жүргізілген зерттеуде 34.6% *Tamarix* тозаңы бар бал үлгісі жыңғыл балы деп аталған [176].

Agrimonia sub. sp. өсімдігінен алынған монофлоралды бал үлгілері: Оңтүстік Қазақстан аймағынан A1, A6, A7, A8, A9 және Солтүстік Қазақстан аймағынан A3, A5, A10 сынамалары жоғары мөлшерде бар екендігі анықталды.

Алынған жиырма бес үлгінің тек, біреуі T4 қана мультифлоралды, жиырма төрт бал сынамалары монофлоралды гүл балдары екендігі айқындалды. Гүл балдарының ішінде тозаңдық құрам көрсеткішін жыңғыл және ошаған өсімдіктері бойынша Жамбыл облысынан жиналған бал үлгілері басқа аймақтардан алынған сынамаларға қарағанда басымырақ көрсетті. Бұл жағдайға өсімдіктердің географиялық орнында өсу ерекшелігі себеп болуы мүмкін.

3.2.2 Гүл балының физика-химиялық талдауы

Барлық жиырма бес гүл балының физика-химиялық талдауы 17-кестеде берілген. Балдың ылғалдылығы оның ашытуға, сондай-ақ микробтық ластануға төзімділігі үшін жауапты маңызды фактор болып саналады [75]. Зерттелген бал үлгілерінің ылғалдылығының ең төменгі мөлшері (13.6%), Ақмола және Жамбыл облысынан жиналған ошаған балда болды, ал қалған үлгілердің ылғалдылығы бірдей дерлік (<20%) болды. Балдың электр өткізгіштігінің өзгеруі әртүрлі флоралық шығу тегін көрсетеді [177]. Бұл, сонымен қатар, минералды иондардың, әртүрлі органикалық қышқылдардың және құрамындағы ақуыздардың болуына байланысты [178]. Зерттелген бал үлгілерінің электр өткізгіштігі 0.13 мкС/см-ден 0.79 мкСм/см-ге дейін өзгерді. Осы зерттеуде алынған электр өткізгіштік нәтижелері бал стандарттарына сәйкес келеді [179].

16-кесте. Гүл балының тозаң талдау нәтижелері

Үлгілер	Код	Жиналған аймақ	Жиналған уақыт	Тозаң түрлері
1. Tamarix.72	(T1)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Маусым-шілде	72% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 7% Rosaceae; 3% Asteraceae 1% Apiaceae
2. Tamarix.48	(T2)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Маусым	48% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 5% Asteraceae
3. Tamarix.55	(T3)	Шығыс Қазақстан облысы (Шығыс Қазақстан аймағы)	Тамыз	55% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 4% Fabaceae 3% Fagaceae; 1% Apiaceae
4. Tamarix.30	(T4)	Шығыс Қазақстан облысы (Шығыс Қазақстан аймағы)	Тамыз	30% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 11% Fabaceae; 4% Apiaceae
5. Tamarix.55	(T5)	Шығыс Қазақстан облысы (Шығыс Қазақстан аймағы)	Тамыз	55% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 5% Fabaceae; 1% Apiaceae
6. Tamarix.57	(T6)	Шығыс Қазақстан облысы (Шығыс Қазақстан аймағы)	Тамыз	57% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 5% Rosaceae; 3% Fabaceae
7. Tamarix.50	(T7)	Шығыс Қазақстан облысы (Шығыс Қазақстан аймағы)	Тамыз	50% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 3% Rosaceae; 2% Apiaceae
8. Tamarix.48	(T8)	Шығыс Қазақстан облысы (Шығыс Қазақстан аймағы)	Тамыз	48% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 2% Fabaceae; 2% Apiaceae
9. Tamarix.45	(T9)	Шығыс Қазақстан облысы (Шығыс Қазақстан аймағы)	Тамыз	45% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 4% Rosaceae; 3% Fabaceae
10. Tamarix.46	(T10)	Шығыс Қазақстан облысы (Шығыс Қазақстан аймағы)	Тамыз	46% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae); 5% Rosaceae 3% Fabaceae; 1% Apiaceae
11. Tamarix.59	(T11)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Тамыз	55% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 4% Rosaceae; 2% Apiaceae
12. Tamarix.59	(T12)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Тамыз	59% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 5% Rosaceae; 1% Apiaceae

16-кестенің жалғасы

13. Tamarix.67	(T13)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Тамыз	67% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 4% Rosaceae; 3% Fabaceae 2% Apiaceae
14. Tamarix.54	(T14)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Маусым	54% *Tamarix subs (Tamariceae)* 8% *Thymus subs (Lamiaceae)* 4% *Helianthus annus* *3% Apiaceae; 3% Asteraceae* *2% Fabaceae; 1% Rosaceae*
15. Tamarix.45	(T15)	Ақмола облысы (Солтүстік Қазақстан аймағы)	Шілде	45% *Tamarix subs (Tamariceae)* *7% Agrimonia subs (Rosaceae)* *5% Apiaceae* *4% Rosa subs. (Rosaceae)* 3% *Fabaceae;* 1% *Rosaceae*
16. Tamarix.50	(T16)	Ақмола облысы (Солтүстік Қазақстан аймағы)	Шілде	50% *Tamarix subs (Tamariceae)* *5% Agrimonia subs (Rosaceae)* *3% Apiaceae; 3% Rosaceae* 2% *Fabaceae*
17. Agrimonia.60	(A1)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Маусым-шілде	60% *Agrimania eupatoria* (Rosaceae) 8% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 5% Asteraceae
18. Agrimonia.47	(A2)	Ақмола облысы (Солтүстік Қазақстан аймағы)	Шілде	47% *Agrimonia* subsp. (Rosaceae) 19% *Tamarix* subs. 10% Asteraceae; 3% Apiaceae 1% Lamiaceae
19. Agrimonia.50	(A3)	Ақмола облысы (Солтүстік Қазақстан аймағы)	Шілде	50% *Agrimonia* subsp. (Rosaceae) 20% *Tamarix* subs. 13% Asteraceae; 3% Lamiaceae
20. Agrimonia.47	(A4)	Ақмола облысы (Солтүстік Қазақстан аймағы)	Шілде	47% *Agrimonia* subsp. (Rosaceae) 21% *Tamarix* subs. 7% Asteraceae 2% Apiaceae; 2% Lamiaceae
21. Agrimonia.53	(A5)	Ақмола облысы (Солтүстік Қазақстан аймағы)	Шілде-тамыз	53% *Agrimonia* subsp. (Rosaceae) 15% *Tamarix* subs. 11% Asteraceae; 4% Apiaceae
22. Agrimonia.62	(A6)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Шілде-тамыз	62% *Agrimania eupatoria* 12% *Tamarix* subs. 3% Asteraceae
23. Agrimonia.65	(A7)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Шілде-тамыз	65% *Agrimania eupatoria* (Rosaceae) 7% *Tamarix* subs. 6% Asteraceae
24. Agrimonia.58	(A8)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Тамыз	58% *Agrimonia* subsp. (Rosaceae) 18% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 14% Lamiaceae 5% Apiaceae
25. Agrimonia.61	(A9)	Жамбыл облысы (Оңтүстік Қазақстан аймағы)	Тамыз	61% *Agrimonia* subsp. (Rosaceae) 12% *Tamarix* subs. 11% Asteraceae; 3% Apiaceae
26. Agrimonia.52	(A10)	Ақмола облысы (Солтүстік Қазақстан аймағы)	Тамыз	52% *Agrimonia* subsp. (Rosaceae) 18% *Tamarix* subs. 16% Asteraceae; 6% Lamiaceae

Балдың қышқылдығы глюкон қышқылына және оның туынды күрделі эфирлері мен лактондарына, сондай-ақ хлорид пен фосфат иондарына жатады [180]. Бұл зерттеуде барлық үлгілер 11.85 пен 21.90 ммоль/кг аралығындағы

еуропалық қауіпсіз шегінде (50 мекв/кг төмен) қышқылдықты көрсетті. 20.8 мэкв/кг, бұл барлық үлгілерде ашытудың жоқтығын растайды [178]. Балдың pH мәні микробтардың өсуіне жауапты маңызды фактор болып табылады, мұнда балдың pH мәні 4.00-ден төмен қолайлы болып саналады [150]. Барлық үлгілердің pH мәні 3.32-4.00 диапазонда жақсы нәтижелер көрсетті.

Балдың пролинінің құрамы бос амин қышқылдарының болуын көрсетеді және қанттың фальсификациясын және олардың пісіп-жетілуін анықтаудың көрсеткіші болып табылады [150]. Пролиннің мөлшері 251.9-дан 650.8 мг/кг-ға дейін өзгерді, мұнда ең жоғары пролин мөлшері Ақмола және Жамбыл облыстарынан жиналған жыңғыл, ошаған бал үлгілерінде, ал төмен нәтиже Шығыс Қазақстан облысынан алынған жыңғыл бал сынамаларында байқалды.

17-кесте. Гүл бал сынамаларының физика-химиялық талдауы[a]

Жиналған аймақтар	**Шығыс Қазақстан Жыңғыл бал сынамалары (*n*:8)**			**Ақмола Жыңғыл бал сынамалары (*n*:2)**			**Ақмола Ошаған бал сынамалары (*n*:5)**			**Жамбыл Жыңғыл бал сынамалары (*n*:6)**			**Жамбыл Ошаған бал сынамалары (*n*:5)**			**Барлық жыңғыл бал сынамалары (*n*: 16)**	**Барлық ошаған бал сынамалары (*n*: 10)**
Физика-химялық талдаулар	**Mean[a]**	**Min.**	**Max.**	**Mean[a]**	**Min.**	**Max.**	**Mean[a]**	**Min.**	**Max.**	**Mean[a]**	**Min.**	**Max.**	**Mean[a]**	**Min.**	**Max.**	**Mean ± S.E.M**	**Mean ± S.E.M**
Ылғалдылық (%)	17.14	16.56	17.60	17.05	15.80	18.30	16.36	13.60	18.30	17.06	15.80	18.30	16.57	13.60	18.30	17.08±0.05	16.46±0.15
pH	3.63	3.32	3.97	3.53	3.42	3.63	3.66	3.42	4.00	3.71	3.42	4.00	3.65	3.42	4.00	3.62±0.09	3.66±0.01
Өткізгіштік (мкСм/см)	0.50	0.26	0.79	0.25	0.18	0.33	0.24	0.13	0.33	0.42	0.18	0.79	0.31	0.13	0.62	0.39±0.12	0.27±0.04
Бос қышқылдық (ммоль/кг)	20.13	18.89	20.88	20.85	19.80	21.90	18.66	11.85	21.90	20.05	18.89	21.90	18.70	11.85	21.90	20.34±0.44	18.68±0.03
Пролин (мг/кг)	320.0	304.4	338.1	451.4	251.9	650.8	385.8	251.9	650.8	371.2	251.9	650.8	372.2	251.9	650.8	380.9±66.2	378.9±9.59
Диастаза	8.88	8.39	10.13	19.79	11.69	27.88	13.95	9.26	27.88	12.66	8.46	27.88	13.03	8.46	27.88	13.78±5.54	13.49±0.65
ГМФ (мг/кг)	14.04	2.89	27.37	13.31	6.14	20.48	12.58	6.14	20.48	11.94	2.89	20.48	12.70	6.14	20.48	13.10±1.07	12.64±0.08
Фруктоза (г/100г)	35.42	33.60	38.92	38.42	37.92	38.92	38.20	35.68	39.57	36.58	33.60	38.92	37.44	33.60	39.57	36.81±1.51	37.82±0.54
Глюкоза (г/100г)	32.23	30.24	34.78	30.86	30.46	31.26	32.13	30.46	34.78	32.02	30.24	34.78	32.32	30.46	34.78	31.70±0.74	32.22±0.14
Ф + Г (г/100г)	67.65	64.68	73.70	69.28	69.18	69.38	70.33	67.79	73.70	68.60	64.68	73.70	69.76	66.88	73.70	68.51±0.82	70.04±0.41
Ф/ Г	1.09	1.00	1.13	1.25	1.22	1.28	1.19	1.11	1.28	1.14	1.00	1.28	1.16	1.00	1.28	1.16±0.08	1.17±0.02
Сахароза (г/100г)	2.10	1.11	3.17	*ND*	*ND*	*ND*	1.28	1.28	1.28	1.47	1.11	2.01	1.65	1.28	2.01	1.78±0.45	1.46±0.26

[a] Мәндер үш параллель өлшемнің орташа мәні болып табылады. (p<0.05)

Балдың балғындығы оның қыздыру кезінде альдо- немесе кетогексозалардың сусыздануынан пайда болатын гидроксиметилфурфурол (ГМФ) құрамымен анықталады. Барлық үлгілердің ГМФ мазмұны мемлекеттік, еуропалық заңнамаға сәйкес келеді (40 мг/кг төмен). Балдың тәттілігі негізінен моносахаридтердің (глюкоза мен фруктоза) мазмұнына және олардың үлестік қатынасына байланысты, сонымен бірге оның құрамында 5 г/100 г балға дейін сахарозаның аз ғана бөлігі болуы мүмкін. Барлық үлгілерде фруктозаның глюкозадан сәл жоғары екені анықталды; фруктоза 33.60 г/100 г пен 39.57 г/100 г аралығында болды. Сонымен қатар, барлық үлгілердегі глюкозаның максималды мөлшері 34.78 г/100 г құрады. Көптеген стандарттар, соның ішінде мемлекеттік, Codex Alimentarius [181] және Turkish Food Codex [182] таза балдағы ең көбі 5% сахарозаны қабылдайды [183]. Барлық бал үлгілерінде сахароза мөлшері 5% -дан төмен болды. Бұл көрсеткіш бал құрамындағы сахарозаның стандарт талаптарына сәйкестігін көрсетеді.

3.2.3 Гүл бал үлгілерінің HPLC-DAD әдісімен талдау нәтижелері

Гүл бал үлгілерінің этилацетатты сығындыларын HPLC-DAD талдауы арқылы 35 анықтамалық стандарттарға қарсы талданды. Соның ішінен, жыңғыл және ошаған бал сынамаларынан фумар қышқылы және фенолды қосылыстарды қоса алғанда жиырма компонент анықталып, мг/г мөлшерінде сандық түрде 20, 21 – кестелерде көрсетілген. Талдау барысында фумар, галл, протокатех, п-гидроксибензой, ванилин, п-гидроксифенилсірке, кофеин, хлороген, кумар, ферул, эллаг, транс-2-гидроксикорич, *транс*-корич қышқылдары, сонымен қатар, ванилин кумарин, мирицетин, наринген, гесперетин, апигенин, хризин компоненттері анықталды. Гүл бал үлгілерінің этилацетатты сығындыларынан анықталған органикалық қышқылдар мен фенолды қосылыстары (мг/г сығындысы) және 100г жыңғыл, ошаған бал үлгілеріндегі компоненттер (мг/100г бал) 22, 23 – кестелерде көрсетілген. 22, 23 – кестелерде берілген ЖЭСХ нәтижелері берілген көрсеткіштерді қолдана отырып, алдыңғы зерттеулермен нәтижелерді салыстыру үшін мг/кг (мг/г) өлшемдеріне айналдырылды (18,19 - кестелер).

Нәтижелерді қарастыру барысында жыңғыл бал үлгілерінің барлығында галл қышқылы, ферул қышқылы, мирицетин көп мөлшерде анықталды. Шығыс Қазақстан аймағынан алынған бал үлгілерінде галл қышқылы 1024.7±76.4 мг/кг, ферул қышқылы 47.93±17.28 мг/кг аралығында болса, Жамбыл облысынан жиналған бал сынамаларында галл қышқылы 834.2±100.6мг/кг, *п*-гидроксифенилсірке қышқылы 213.3±102.6 мг/кг, фумар қышқылы 46.83±27.48 мг/кг, *п*-гидроксибензой қышқылы 42.67±24.44 мг/кг, наринген 38.24±28.97 мг/кг, мирицетин 32.33±9.11 мг/кг аралығында болды. Ал, Ақмола аймағындағы бал үлгілерінде галл қышқылы 793.6±63.5 мг/кг, мирицетин 27.15±10.54 мг/кг аралығында нәтижелерін көрсетті (18-кесте).

18-кесте. Жыңғыл бал үлгілерінің HPLC-DAD талдауымен анықталған фенолды қосылыстар нәтижелері (мг/кг)[a]

Фенолды қосылыстар	**Жыңғыл бал үлгілері (*n*=16)**																		
	T3	**T4**	**T5**	**T6**	**T7**	**T8**	**T9**	**T10**	**Mean±SD *n*=8**	**T15**	**T16**	**Mean±SD *n*=2**	**T1**	**T2**	**T11**	**T12**	**T13**	**T14**	**Mean±SD *n*=6**
Жиналған аймақ	**Шығыс Қазақстан үлгілері**									**Ақмола үлгілері**			**Жамбыл үлгілері**						
100 г балдағы сығындының шығымы (г).	**0.7**	**0.64**	**0.68**	**0.66**	**0.74**	**0.72**	**0.73**	**0.70**		**0.69**	**0.71**		**0.75**	**0.68**	**0.76**	**0.73**	**0.68**	**0.66**	
Фумар қышқылы	17.6	*tr*	15.80	14.70	*tr*	23.40	7.70	6.00	12.37±6.46	*tr*	*tr*	*tr*	67.10	2.00	69.60	56.10	62.10	24.10	46.83±27.48
Галл қышқылы	1075.0	944.6	908.5	860.0	1053.0	1018.0	1042.0	1014.0	1024.7±76.4	748.7	838.5	793.6±63.5	923.3	688.2	955.3	804.5	765.7	867.9	834.2±100.6
Протокатех қышқылы	-	-	0.70	-	-	2.00	1.10	0.8	1.30±0.59	*tr*	*tr*	*tr*	1.70	-	4.70	7.20	6.00	1.70	4.26±2.50
n-Гидроксибензой қышқылы	1.40	0.10	17.80	6.70	23.10	11.40	7.00	10.60	9.67±7.80	24.70	0.40	12.55±17.18	71.70	26.70	47.40	69.70	28.30	12.20	42.67±24.44
Ванилин қышқылы	6.40	4.10	3.10	13.30	7.50	7.60	2.60	9.50	6.57±3.57	6.30	4.10	5.20±1.56	3.50	9.90	11.50	13.70	5.50	4.80	8.15±4.12
n- Гидроксифенилсірке қышқылы	1.50	0.10	17.10	23.90	23.40	4.00	13.40	2.50	6.63±9.95	0.10	24.40	12.25±17.18	371.6	76.40	169.9	163.2	279.3	219.3	213.3±102.6
Кофеин қышқылы	6.20	3.50	4.50	1.10	7.50	1.90	1.10	4.80	2.60±2.37	1.90	0.80	1.35±0.78	8.20	12.00	11.20	12.10	15.40	6.40	10.88±3.18
Ванилин	0.80	-	0.10	-	-	3.70	0.10	0.8	1.53±1.49	0.30	0.10	0.20±0.14	2.50	1.80	6.80	7.40	4.80	-	4.66±2.50
Хлороген қышқылы	1.10	12.90	19.70	25.60	23.40	20.50	15.80	8.10	14.80±8.24	12.30	2.30	7.30±7.07	25.70	20.50	43.40	22.80	13.50	18.00	23.98±10.38
n-Кумар қышқылы	9.30	6.50	1.00	7.00	7.50	8.50	1.60	4.60	4.90±3.08	2.10	5.50	3.80±2.40	9.50	7.50	14.30	6.10	10.10	6.70	9.03±3.02
Ферул қышқылы	2.70	23.50	40.00	42.70	23.00	43.60	59.00	41.2	47.93±17.28	21.00	18.40	19.70±1.84	44.30	33.70	50.40	42.50	28.2	35.80	39.15±8.06
Кумарин	-	-	1.20	-	1.30	9.10	-	-	9,10±4.53	*tr*	23.00	23.00±	51.50	-	38.90	27.80	8.60	-	31.70±18.19
транс-2-гидроксикорич қышқылы	13.70	12.90	13.90	16.00	15.40	13.50	6.20	11.40	10.37±3.05	15.20	7.50	11.35±5.44	15.20	-	11.00	9.60	*tr*	10.00	11.45±2.57
Эллаг қышқылы	*tr*	*tr*	21.50	*tr*	23.50	30.10	0.01	0.01	10.04±14.07	*tr*	*tr*	*tr*	31.10	-	*tr*	1.50	1.10	7.10	10.20±14.20
Мирицетин	31.80	12.50	14.60	25.20	32.00	21.30	14.70	20.00	18.67±7.63	34.60	19.70	27.15±10.54	38.30	31.70	46.90	30.10	21.80	25.20	32.33±9.11
Нарингенин	-	-	19.40	-	8.20	*tr*	28.40	0.01	14.21±12.46	*tr*	*tr*	*tr*	85.80	-	45.80	23.10	20.50	16.00	38.24±28.97
транс- корич қышқылы	-	-	1.50	-	1.00	2.60	7.00	7.60	5.73±3.13	0.50	0.20	0.35±0.21	2.70	-	8.00	1.50	1.20	2.30	3.14±2.78
Гесперетин	-	-	-	-	28.40	-	23.50	-	23.50±3.46	29.50	8.20	18.85±15.06	44.10	-	-	28.00	39.10	18.00	32.30±11.67
Апигенин	-	-	0.10	0.10	-	-	-	-	0.02±0.01	0.80	1.30	1.05±0.35	0.10	-	-	-	0.10	0.10	0.10±0.0001
Хризин	3.20	3.10	12.80	3.40	2.40	6.70	8.30	12.00	9.00±4.18	28.40	6.20	17.30±15.70	30.80	2.30	6.90	26.50	35.00	11.00	18.75±13.71

[tr]: LOQ-ға өте жақын ($p<0,05$); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

19-кесте. Ошаған бал үлгілерінің HPLC-DAD талдауымен анықталған фенолды қосылыстар нәтижелері (мг/кг)[a]

Фенолды қосылыстар		**Ошаған бал үлгілері (*n*=10)**												
		A2	**A3**	**A4**	**A5**	**A10**	**Mean±SD *n*=10**		**A1**	**A6**	**A7**	**A8**	**A9**	**Mean±SD *n*=10**
Жиналған аймақ		**Ақмола үлгілері**							**Жамбыл үлгілері**					
100 г балдағы сығындының шығымы (г).		**0.73**	**0.75**	**0.77**	**0.73**	**0.68**			**0.7**	**0.72**	**0.74**	**0.7**	**0.71**	
Фумар қышқылы		*tr*	0.80	7.90	0.01	12.40	5.28±5.93		5.50	14.50	23.40	7.80	18.70	13.98±7.44
Галл қышқылы		846.1	842.3	805.4	868.0	813.0	834.96±25.62		821.8	875.5	908.7	800.8	857.7	852.9±42.8
Протокатех қышқылы		-	-	-	-	0.10	*tr*		-	-	-	-	0.01	*tr*
n-Гидроксибензой қышқылы		0.90	0.90	1.60	1.80	1.00	1.24±0.43		0.80	1.20	0.40	0.80	1.60	0.96±0.46
Ванилин қышқылы		*tr*	0.80	-	0.70	0.70	0.73±0.06		*tr*	-	-	*tr*	*tr*	*tr*
n- Гидроксифенилсірке қышқылы		1.40	0.30	1.40	1.20	0.50	0.96±0.52		0.10	0.80	0.40	0.90	0.90	1.06±1.14
Кофеин қышқылы		*tr*	*tr*	*tr*	1.60	2.10	1.85±0.35		*tr*	3.00	3.80	2.00	2.30	2.70±0.96
Ванилин		-	-	-	-	-	*tr*		-	-	-	-	-	*tr*
Хлороген қышқылы		6.50	8.60	10.20	9.10	8.30	8.54±1.35		7.10	10.20	7.50	4.30	7.70	7.36±2.10
n-Кумар қышқылы		*tr*	-	0.80	6.20	4.60	3.87±2.77		*tr*	0.80	5.30	7.10	-	4.40±3.24
Ферул қышқылы		22.30	15.20	30.20	26.70	18.90	22.66±5.98		28.10	36.90	28.20	29.60	28.00	30.16±3.82
Кумарин		49.80	46.70	50.40	53.40	54.10	50.88±2.98		61.70	57.20	68.50	52.90	47.10	57.48±8.19
транс-2-гидроксикорич қышқылы		*tr*	7.70	15.60	7.80	0.90	8.00±6.01		*tr*	8.00	12.20	0.60	*tr*	6.93±5.87
Эллаг қышқылы		-	-	-	0.90	1.00	0.95±0.07		*tr*	0.80	0.01	-	-	0.41±0.56
Мирицетин		13.80	15.10	8.30	13.80	8.20	11.84±3.32		*tr*	0.10	6.30	13.60	11.10	7.78±5.95
Нарингенин		-	-	-	-	-	*tr*		*tr*	-	-	-	-	*tr*
транс-корич қышқылы		-	-	-	-	*tr*	*tr*		*tr*	-	0.80	*tr*	-	0.80±
Гесперетин		-	-	-	15.50	12.80	14.15±1.91		*tr*	2.60	-	-	-	2.60±
Апигенин		-	-	-	0.01	-	*tr*		*tr*	-	-	-	-	*tr*
Хризин		56.00	0.80	4.00	5.00	1.60	13.48±23.83		1.90	3.40	2.70	3.60	3.10	2.94±0.67

[tr]: LOQ-ға өте жақын (p<0,05); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

Ошаған бал сынамалары бойынша HPLC-DAD нәтижелерінде Ақмола облысынан *n=5* және Жамбыл облысынан *n=5* қарастырылып, органикалық қышқылдары мен фенолды қосылыстардың ішінен, галл қышқылы 834.96±25.62 және 852.9±42.8 мг/кг, кумарин 50.88 ±2.98 және 57.48±8.19 мг/кг, ферул қышқылы 22.66±5.98 мен 30.16±3.82 мг/кг аралығында

болып жоғарғы көрсеткіштерді көрсетті. Сонымен қатар, барлық гүл балының үлгілерінен мирицетин, хризин, транс-2-гидроксикорич қышқылы, фумар қышқылы, хлороген қышқылы, кофеин қышқылы, п-гидроксифенилсірке қышқылы, п-гидроксибензой қышқылы компоненттері анықталды.

Бұл алынған көрсеткіштер, өсімдік тегі, түсі, дәмі, және биобелсенділігі үшін маңызды болып саналады. Сондай-ақ, фенолды компоненттердің құрамы бал үлгілерінің жиналған географиялық орындарына байланысты өзгеріп отырады. Мәселен, хризин, белгілі флавон, антикарциногендік, антиангиогендік, иммуномодуляциялық және тотығуға қарсы белсенділікті қоса, әртүрлі фармакологиялық потенциалға ие маңызды қайталама метаболит болып табылады [184].

Португалия зерттеушілерінің нәтижелері бойынша балдың тотығуға қарсы белсенділігіне ықпал ететін фенолды қосылыстарға фенол қышқылдары мен флавоноидтар жатады. п-гидроксибензой қышқылы, корич қышқылы және кофеин қышқылы сияқты фенол қышқылдары антиоксиданттық қасиеттерімен белгілі. Флавоноидтар, соның ішінде нарингенин, пиноцембрин және хризин де балдың тотығуға қарсы белсенділігіне әсерінде маңызды рөл атқарады. Бұл қосылыстар бос радикалдарды тазарту және ағзадағы тотығу стрессін азайту арқылы антиоксиданттар ретінде әрекет етеді [185]. Алдыңғы зерттеуде Колумбиядағы кофе фермаларынан жиналған 67 бал үлгісі әртүрлі фенолды және флавоноидтарға, соның ішінде лютеолин, кверцетин, изорамнетин, кумар қышқылы, кофеин қышқылы және корич қышқылына арналған HPLC көмегімен талданды. Осы қосылыстарды бал үлгілері үшін хемотаксономиялық маркер ретінде де қарастыруға болады.

20-кесте. Жыңғыл бал үлгілерінің HPLC-DAD талдауымен анықталған фенолды қосылыстар нәтижелері (мг/г)[a]

Фенолды қосылыстар	**Жыңғыл бал үлгілері (*n*=16)**																		
	Т3	**Т4**	**Т5**	**Т6**	**Т7**	**Т8**	**Т9**	**Т10**	**Mean±SD *n*=8**		**Т15**	**Т16**	**Mean±SD *n*=2**		**Т1**	**Т2**	**Т11**	**Т12**	**Т13**	**Т14**	**Mean±SD *n*=6**
Жиналған аймақ	**Шығыс Қазақстан үлгілері**										**Ақмола үлгілері**				**Жамбыл үлгілері**						
100 г балдағы сығындының шығымы (г)	**0.7**	**0.64**	**0.68**	**0.66**	**0.74**	**0.72**	**0.73**	**0.70**			**0.69**	**0.71**			**0.75**	**0.68**	**0.76**	**0.73**	**0.68**	**0.66**	
Фумар қышқылы	2.52	*tr*	2.33	2.22	*tr*	3.25	1.06	0.85	2.04±0.92		*tr*	*tr*	*tr*		8.94	0.29	9.16	7.69	9.13	3.65	6.48±3.69
Галл қышқылы	153.6	147.6	133.6	130.3	142.3	141.4	142.8	144.8	142.05±7.39		108.5	118.1	113.3±6.79		123.1	101.2	125.7	110.2	112.6	131.5	117.38±11.29
Протокатех қышқылы	-	-	0.11	-	-	0.28	0.15	0.12	0.17±0.08		*tr*	*tr*	*tr*		0.23	-	0.62	0.98	0.88	0.26	0.59±0.34
n-Гидроксибензой қышқылы	0.2	0.01	2.62	1.01	3.12	1.58	0.96	1.52	1.38±1.08		3.58	0.05	1.82±2.50		9.56	3.92	6.24	9.55	4.16	1.85	5.88±3.17
Ванилин қышқылы	0.91	0.64	0.45	2.02	1.02	1.06	0.36	1.36	0.98±0.54		0.92	0.58	0.75±0.24		0.47	1.45	1.52	1.87	0.81	0.72	1.14±0.55

20-кестенің жалғасы

n- Гидроксифенилсірке қышқылы	0.21	0.01	2.52	3.62	3.33	0.56	1.84	0.36	1.56±1.47		0.01	3.44	1.73±2.43		49.55	11.23	22.36	22.36	41.08	33.22	29.97±14.03
Кофеин қышқылы	0.89	0.55	0.66	0.16	1.01	0.27	0.15	0.69	0.55±0.33		0.28	0.11	0.20±0.12		1.1	1.77	1.47	1.66	2.27	0.97	1.54±0.47
Ванилин	0.12	-	0.01	-	-	0.52	0.01	0.12	0.16±0.21		0.05	0.02	0.04±0.02		0.33	0.27	0.89	1.02	0.71	-	0.64±0.33
Хлороген қышқылы	0.16	2.02	2.89	3.88	3.16	2.85	2.16	1.16	2.29±1.19		1.78	0.33	1.06±1.03		3.42	3.01	5.71	3.12	1.98	2.73	3.33±1.27
n-Кумар қышқылы	1.33	1.01	0.15	1.06	1.01	1.18	0.22	0.65	0.83±0.44		0.31	0.78	0.55±0.33		1.27	1.11	1.88	0.84	1.48	1.01	1.27±0.37
Ферул қышқылы	3.85	3.67	5.88	6.47	3.11	6.05	8.08	5.88	5.37±1.68		3.04	2.59	2.82±0.32		5.9	4.95	6.63	5.82	4.15	5.42	5.48±0.86
Кумарин	-	-	0.16	-	0.18	1.26	-	-	0.53±0.63		*tr*	3.24	3.24±		6.87	-	5.12	3.81	1.26	-	4.27±2.36
транс-2-гидроксикорич қышқылы	1.95	2.01	2.05	2.42	2.08	1.88	0.85	1.63	1.86±0.46		2.21	1.05	1.63±0.82		2.03	-	1.45	1.32	*tr*	1.51	1.58±0.31
Эллаг қышқылы	*tr*	*tr*	2.15	*tr*	3.18	4.18	0.001	0.001	1.90±1.88		*tr*	*tr*	*tr*		4.15	-	*tr*	0.21	0.16	1.08	1.40±1.88
Мирицетин	4.51	1.96	3.96	3.82	4.32	2.96	2.02	2.86	3.30±1.00		5.01	2.78	3.90±1.58		5.1	4.66	6.17	4.12	3.21	3.82	4.51±1.04
Нарингенин	-	-	2.86	-	1.11	*tr*	3.89	0.001	1.97±1.74		*tr*	*tr*	*tr*		11.44	-	6.02	3.16	3.02	2.42	5.21±3.75
транс-корич қышқылы	-	-	0.22	-	0.13	0.36	0.96	1.08	0.55±0.44		0.07	0.03	0.05±0.03		0.36	-	1.05	0.2	0.18	0.35	0.43±0.36
Гесперетин	-	-	-	-	3.84	-	3.22	-	3.53±0.44		4.27	1.15	2.71±2.21		5.88	-	-	3.84	5.75	2.73	4.55±1.53
Апигенин	-	-	0.02	0.01	-	-	-	-	0.02±0.01		0.11	0.19	0.15±0.06		0.01	-	-	-	0.02	0.02	0.02±0.01
Хризин	0.45	0.49	1.88	0.52	0.32	0.93	1.14	1.72	0.93±0.60		4.11	0.88	2.50±2.28		4.11	0.34	0.91	3.63	5.14	1.66	2.63±1.93

tr: LOQ-ға өте жақын ($p<0,05$); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

21-кесте. Ошаған бал үлгілерінің HPLC-DAD талдауымен анықталған фенолды қосылыстар нәтижелері (мг/г)[a]

Фенолды қосылыстар		**Ошаған бал үлгілері (*n*=10)**											
		A2	**A3**	**A4**	**A5**	**A10**	**Mean±SD *n*=10**		**A1**	**A6**	**A7**	**A8**	**A9**	**Mean±SD *n*=10**
Жиналған аймақ		**Ақмола үлгілері**							**Жамбыл үлгілері**					
100 г балдағы сығындының шығымы (г)		**0.73**	**0.75**	**0.77**	**0.73**	**0.68**			**0.7**	**0.72**	**0.74**	**0.7**	**0.71**	
Фумар қышқылы		*tr*	0.11	1.02	0.001	1.82	0.74±0.85		0.79	2.01	3.16	1.11	2.64	1.94±1.00
Галл қышқылы		115.9	112.3	104.6	118.9	119.6	114.3±6.12		117.4	121.6	122.8	114.4	120.8	119.4±3.44
Протокатех қышқылы		-	-	-	-	0.01	*tr*		-	-	-	-	0.001	*tr*
n-Гидроксибензой қышқылы		0.13	0.12	0.21	0.25	0.15	0.17±0.06		0.12	0.16	0.18	0.11	0.22	0.16±0.04
Ванилин қышқылы		*tr*	0.11	-	0.1	0.1	0.10±0.01		*tr*	-	-	*tr*	*tr*	*tr*

21-кестенің жалғасы

n- Гидроксифенилсірке қышқылы		0.19	0.04	0.18	0.17	0.08	0.13±0.07		0.01	0.11	0.05	0.13	0.13	0.09±0.05
Кофеин қышқылы		*tr*	*tr*	*tr*	0.22	0.31	0.27±0.06		*tr*	0.42	0.51	0.29	0.33	0.39±0.10
Ванилин		-	-	-	-	-	*tr*		-	-	-	-	-	*tr*
Хлороген қышқылы		0.89	1.15	1.33	1.25	1.22	1.17±0.17		1.01	1.41	1.02	0.62	1.09	1.03±0.28
n-Кумар қышқылы		*tr*	-	0.11	0.85	0.68	0.55±0.39		*tr*	0.11	0.71	1.01	-	0.61±0.46
Ферул қышқылы		3.05	2.02	3.92	3.66	2.78	3.09±0.75		4.01	5.12	3.81	4.23	3.94	4.22±0.52
Кумарин		6.82	6.22	6.55	7.32	7.95	6.97±0.68		8.82	7.95	9.25	7.56	6.63	8.04±1.04
транс-2-гидроксикорич қышқылы		*tr*	1.02	2.02	1.07	1.33	1.36±0.46		*tr*	1.11	1.65	0.09	*tr*	0.95±0.79
Эллаг қышқылы		-	-	-	0.12	0.15	0.14±0.02		*tr*	0.11	0.001	-	-	0.06±0.08
Мирицетин		1.89	2.01	1.08	1.89	1.21	1.62±0.44		*tr*	0.02	0.85	1.94	1.56	1.09±0.85
Нарингенин		-	-	-	-	-	*tr*		*tr*	-	-	-	-	*tr*
транс-корич қышқылы		-	-	-	-	*tr*	*tr*		*tr*	-	0.11	*tr*	-	0.11±
Гесперетин		-	-	-	2.12	1.88	2.00±0.17		*tr*	0.36	-	-	-	0.36±
Апигенин		-	-	-	0.01	-	*tr*		*tr*	-	-	-	-	*tr*
Хризин		0.77	0.11	0.52	0.69	0.23	0.46±0.29		0.27	0.47	0.36	0.52	0.44	0.41±0.10

[tr]: LOQ-ға өте жақын (p<0,05); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

22-кесте. Жыңғыл бал үлгілерінің HPLC-DAD талдауымен анықталған фенолды қосылыстар нәтижелері (мг/100г)[a]

Фенолды қосылыстар	**Жыңғыл бал үлгілері (*n*=16)**																		
	T3	**T4**	**T5**	**T6**	**T7**	**T8**	**T9**	**T10**	**Mean±SD *n*=8**		**T15**	**T16**	**Mean±SD *n*=2**		**T1**	**T2**	**T11**	**T12**	**T13**	**T14**	**Mean±SD *n*=6**
Жиналған аймақ	**Шығыс Қазақстан үлгілері**										**Ақмола үлгілері**				**Жамбыл үлгілері**						
100 г балдағы сығындының шығымы (г)	**0.7**	**0.64**	**0.68**	**0.66**	**0.74**	**0.72**	**0.73**	**0.70**			**0.69**	**0.71**			**0.75**	**0.68**	**0.76**	**0.73**	**0.68**	**0.66**	
Фумар қышқылы	1.76	*tr*	1.58	1.47	*tr*	2.34	0.77	0.60	1.42±0.65		*tr*	*tr*	*tr*		6.71	0.20	6.96	5.61	6.21	2.41	4.68±2.75
Галл қышқылы	107.5	94.46	90.85	86.00	105.3	101.8	104.2	101.4	98.94±7.64		74.87	83.85	79.36±6.35		92.33	68.82	95.53	80.45	76.57	86.79	83.42±10.06
Протокатех қышқылы	-	-	0.07	-	-	0.20	0.11	0.08	0.12±0.06		*tr*	*tr*	*Tr*		0.17	-	0.47	0.72	0.60	0.17	0.43±0.25

22-кестенің жалғасы

n-Гидроксибензой қышқылы	0.14	0.006	1.78	0.67	2.31	1.14	0.70	1.06	0.98±0.78		2.47	0.04	1.26±1.72		7.17	2.67	4.74	6.97	2.83	1.22	4.27±2.44
Ванилин қышқылы	0.64	0.41	0.31	1.33	0.75	0.76	0.26	0.95	0.68±0.36		0.63	0.41	0.52±0.16		0.35	0.99	1.15	1.37	0.55	0.48	0.82±0.41
n- Гидроксифенил-сірке қышқылы	0.15	0.006	1.71	2.39	2.46	0.40	1.34	0.25	1.09±1.02		0.01	2.44	1.23±1.72		37.16	7.64	16.99	16.32	27.93	21.93	21.33±10.26
Кофеин қышқылы	0.62	0.35	0.45	0.11	0.75	0.19	0.11	0.48	0.38±0.24		0.19	0.08	0.14±0.08		0.82	1.20	1.12	1.21	1.54	0.64	1.09±0.32
Ванилин	0.08	-	0.007	-	-	0.37	0.01	0.08	0.11±0.15		0.03	0.01	0.02±0.01		0.25	0.18	0.68	0.74	0.48	-	0.47±0.25
Хлороген қышқылы	0.11	1.29	1.97	2.56	2.34	2.05	1.58	0.81	1.59±0.82		1.23	0.23	0.73±0.71		2.57	2.05	4.34	2.28	1.35	1.80	2.40±1.04
n-Кумар қышқылы	0.93	0.65	0.10	0.70	0.75	0.85	0.16	0.46	0.58±0.31		0.21	0.55	0.38±0.24		0.95	0.75	1.43	0.61	1.01	0.67	0.90±0.30
Ферул қышқылы	2.70	2.35	4.00	4.27	2.30	4.36	5.90	4.12	3.75±1.23		2.10	1.84	1.97±0.18		4.43	3.37	5.04	4.25	2.82	3.58	3.92±0.81
Кумарин	-	-	0.12	-	0.13	0.91	-	-	0.39±0.45		*tr*	2.30	2.30±		5.15	-	3.89	2.78	0.86	-	3.17±1.82
транс-2-гидроксикорич қышқылы	1.37	1.29	1.39	1.60	1.54	1.35	0.62	1.14	1.29±0.30		1.52	0.75	1.14±0.54		1.52	-	1.10	0.96	*tr*	1.00	1.15±0.26
Эллаг қышқылы	*tr*	*tr*	2.15	*tr*	2.35	3.01	0.001	0.001	1.50±1.41		*tr*	*tr*	*tr*		3.11	-	*tr*	0.15	0.11	0.71	1.02±1.42
Мирицетин	3.18	1.25	1.46	2.52	3.20	2.13	1.47	2.00	2.15±0.76		3.46	1.97	2.72±1.05		3.83	3.17	4.69	3.01	2.18	2.52	3.23±0.91
Нарингенин	-	-	1.94	-	0.82	*tr*	2.84	0.001	1.40±1.25		*tr*	*tr*	*tr*		8.58	-	4.58	2.31	2.05	1.60	3.82±2.90
транс-корич қышқылы	-	-	0.15	-	0.10	0.26	0.70	0.76	0.39±0.31		0.05	0.02	0.04±0.02		0.27	-	0.80	0.15	0.12	0.23	0.31±0.28
Гесперетин	-	-	-	-	2.84	-	2.35	-	2.60±0.35		2.95	0.82	1,89±1.51		4.41	-	-	2.80	3.91	1.80	3.23±1.17
Апигенин	-	-	0.01	0.007	-	-	-	-	0.01±0.002		0.08	0.13	0.11±0.04		0.008	-	-	-	0.01	0.01	0.01±0.001
Хризин	0.32	0.31	1.28	0.34	0.24	0.67	0.83	1.20	0.65±0.42		2.84	0.62	1.73±1.57		3.08	0.23	0.69	2.65	3.50	1.10	1.88±1.37

[tr]: LOQ-ға өте жақын ($p<0,05$); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

23-кесте. Ошаған бал үлгілерінің HPLC-DAD талдауымен анықталған фенолды қосылыстар нәтижелері (мг/100г)[a]

Фенолды қосылыстар		**Ошаған бал үлгілері (*n*=10)**											
		A2	**A3**	**A4**	**A5**	**A10**	**Mean±SD *n*=10**		**A1**	**A6**	**A7**	**A8**	**A9**	**Mean±SD *n*=10**
Жиналған аймақ		**Ақмола үлгілері**							**Жамбыл үлгілері**					
100 г балдағы сығындының шығымы (г)		**0.73**	**0.75**	**0.77**	**0.73**	**0.68**			**0.7**	**0.72**	**0.74**	**0.7**	**0.71**	
Фумар қышқылы		*tr*	0.08	0.79	0.001	1.24	0.53±0.59		0.55	1.45	2.34	0.78	1.87	1.40±0.74

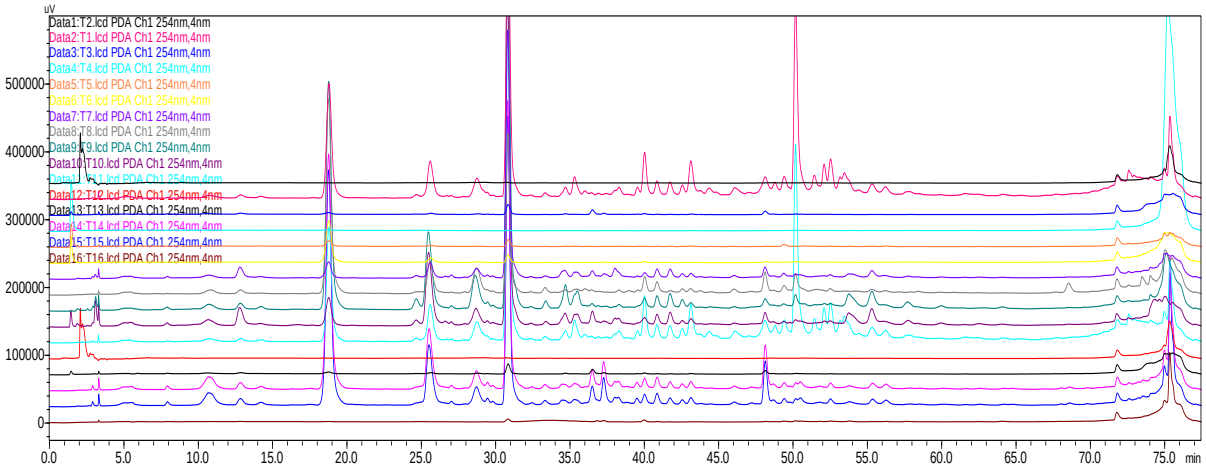
23 – кестенің жалғасы

83

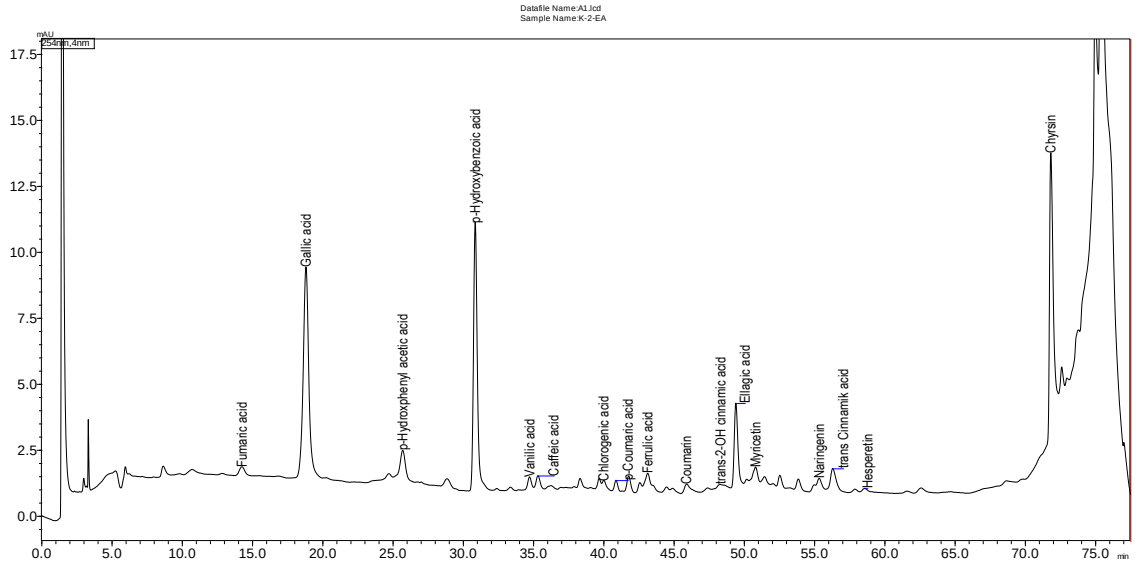
Галл қышқылы		84.61	84.23	80.54	86.80	81.3	83.50±2.56		82.18	87.55	90.87	80.08	85.77	85.29±4.28
Протокатех қышқылы		-	-	-	-	0.007	*tr*		-	-	-	-	0.001	*tr*
n-Гидроксибензой қышқылы		0.09	0.09	0.16	0.18	0.10	0.12±0.04		0.08	0.12	0.04	0.08	0.16	0.10±0.05
Ванилин қышқылы		*tr*	0.08	-	0.07	0.07	0.07±0.01		*tr*	-	-	*tr*	*tr*	*tr*
n- Гидроксифенилсірке қышқылы		0.14	0.03	0.14	0.12	0.05	0.10±0.05		0.01	0.08	0.04	0.09	0.09	0.06±0.04
Кофеин қышқылы		*tr*	*tr*	*tr*	0.16	0.21	0.19±0.04		*tr*	0.30	0.38	0.20	0.23	0.28±0.08
Ванилин		-	-	-	-	-	*tr*		-	-	-	-	-	*tr*
Хлороген қышқылы		0.65	0.86	1.02	0.91	0.83	0.85±0.14		0.71	1.02	0.75	0.43	0.77	0.74±0.21
n-Кумар қышқылы		*tr*	-	0.08	0.62	0.46	0.39±0.28		*tr*	0.08	0.53	0.71	-	0.44±0.32
Ферул қышқылы		2.23	1.52	3.02	2.67	1.89	2.27±0.60		2.81	3.69	2.82	2.96	2.80	3.02±0.38
Кумарин		4.98	4.67	5.04	5.34	5.41	5.09±0.30		6.17	5.72	6.85	5.29	4.71	5.75±0.82
транс-2-гидроксикорич қышқылы		*tr*	0.77	1.56	0.78	0.90	1.00±0.38		*tr*	0.80	1.22	0.06	*tr*	0.69±0.59
Эллаг қышқылы		-	-	-	0.09	0.10	0.10±0.01		*tr*	0.08	0.001	-	-	0.04±0.06
Мирицетин		1.38	1.51	0.83	1.38	0.82	1.18±0.33		*tr*	0.01	0.63	1.36	1.11	0.78±0.59
Нарингенин		-	-	-	-	-	*tr*		*tr*	-	-	-	-	*tr*
транс-корич қышқылы		-	-	-	-	*tr*	*tr*		*tr*	-	0.08	*tr*	-	0.08±
Гесперетин		-	-	-	1.55	1.28	1.42±0.19		*tr*	0.26	-	-	-	0.26±
Апигенин		-	-	-	0.001	-	*tr*		*tr*	-	-	-	-	*tr*
Хризин		0.56	0.08	0.40	0.50	0.16	0.34±0.21		0.19	0.34	0.27	0.36	0.31	0.29±0.07

tr: LOQ-ға өте жақын (p<0,05); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

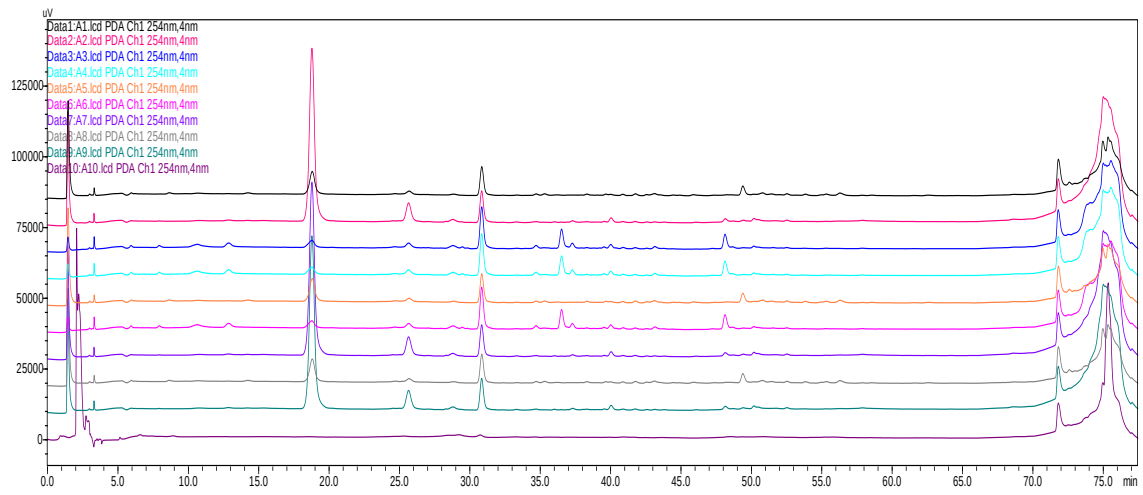
Алынған нәтижелердің HPLC-DAD хроматограммлары 15 – суретте барлық жыңғыл бал үлгілерінің, ал 16 -суретте Т1 үлгісінің хроматограммасы келтірілген болса, 17 – суретте толық ошаған бал сынамаларының, және 18 – суретте А1 *Agrimonia* гүл тозаңынан алынған үлгінің хроматограммалары көрсетілген.



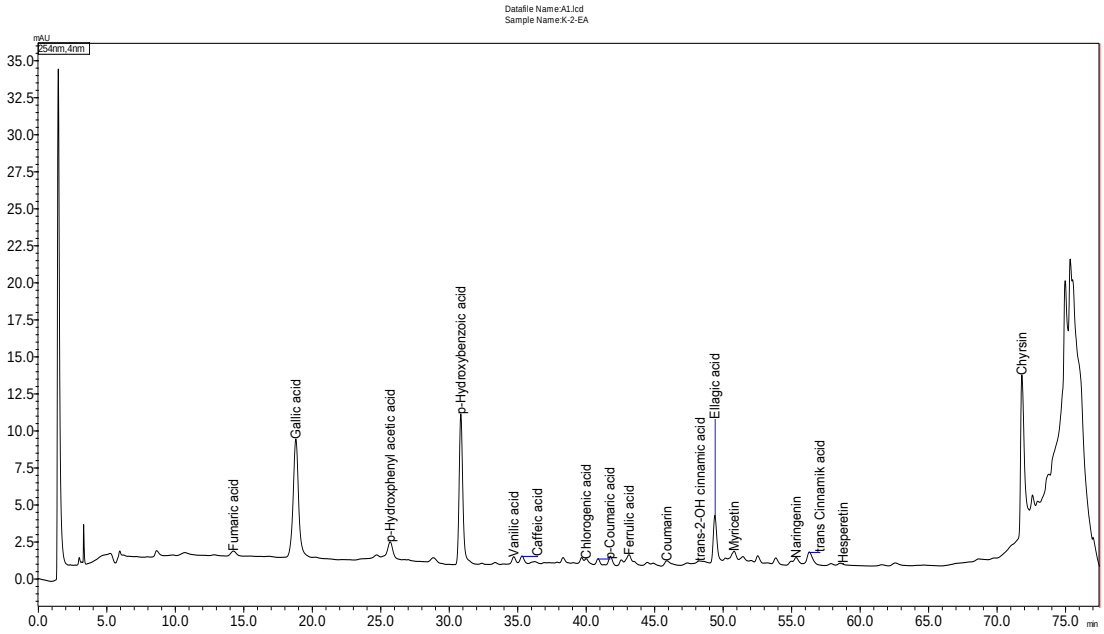
15 – сурет. Барлық жыңғыл бал үлгілерінің HPLC-DAD хроматограммлары



16 – сурет. Т1 жыңғыл бал сынамасының HPLC-DAD хроматограммасы



17 – сурет. Барлық ошаған бал сынамаларының HPLC-DAD хроматограммасы



18 – сурет. А1 ошаған бал сынамасының хроматограммасы

3.2.5 Гүл бал үлгілерінің тотығуға қарсы және ферменттерді тежеу белсенділігі

Шикізат түріндегі барлық бал үлгілері бес түрлі сынақ, атап айтқанда, β-каротин-линолен қышқылы, DPPH, ABTS, металды хелаттау және CUPRAC талдаулары арқылы олардың тотығуға қарсы белсенділігіне талдау жасалды (24-кесте). β-каротин-линолен қышқылының талдауы липидтердің асқын тотығуын тежейтін және ортадағы бос радикалдар мен синглет оттегін кетіретін антиоксиданттарды түсіндіреді. Бұл талдауда антиоксиданттар радикалдың деградациясын тоқтату үшін медиаға H• радикалын береді. Бал үлгілері үшін олардың IC_{50} мәндеріне қатысты елеулі әлеует есептелді.

Төменгі IC_{50} (мг/мл) жоғары белсенділікті көрсетеді. β-каротин-линолен қышқылын талдауда Т2, Т5, Т7, Т9, Т14, Т15, Т16 үлгілерінен (IC_{50}>50,0 мг/мл) басқа барлық жыңғыл бал үлгілері жақсы белсенділік көрсетті. Ал, ошаған бал үлгілерінің ішінде А1, А3, А5, А6 сынамалары (IC_{50}>50,0 мг/мл) β-каротин-линолен қышқылы талдауы кезінде төменгі белсенділікті көрсетті. Гүл бал үлгілерінің ішінде Т3 (16.83±1.53 мг/мл) және Т4 (19.24±1.31 мг/мл) липидтердің асқын тотығуына қарсы ең жақсы тежегіш белсенділікті көрсетті, ал ошаған бал үлгілерінің ішінен А2 (31.67±1.48 мг/мл) нәтиже беріп, жақсы белсенділік байқалды.

DPPH тұрақты бос радикал болып табылады, ол электрондарды беру қабілеті бар антиоксиданттарды анықтау үшін қолданылады.

24-кесте. Гүл бал сынамаларының тотығуға қарсы және ферменттерді тежеу болсенділігі бойынша талдау нәтижелері

Үлгілер	*β*-каротин-линолен қышқылының талдауы [a]	DPPH˙ талдауы [a]	$ABTS^{\bullet+}$ талдауы [a]	Металды хелаттау талдауы [a]	CUPRAC талдауы [a]	AChE тежеу талдауы [a]	BChE тежеу талдауы [a]	Уреазаны тежеу талдауы [a]	Тирозиназаны тежеу талдауы [a]
	IC_{50} (мг/мл) [a]				$A_{0.5}$ (мг/мл) [b]	Ингибитор (%) 20 мг/мл [c]			
T1	75.16±1.36	>100.00	35.14±0.98	37.55±1.83	36.84±0.81	14.72±0.60	14.93±0.95	19.03±1.22	12.36±0.80
T2	>100.00	>100.00	77.91±1.95	38.60±1.42	48.75±0.96	11.63±0.91	13.57±0.20	12.10±0.51	18.45±0.13
T3	16.83±1.53	67.66±1.45	18.19±0.63	33.83±1.68	16.82±0.93	31.20±0.96	42.74±0.85	8.11±0.90	10.09±0.64
T4	19.24±1.31	>100.00	>100.00	30.90±1.84	34.61±0.87	20.71±0.92	32.88±0.92	11.72±0.85	15.09±1.14
T5	>100.00	*NA*	>100.00	52.85±1.32	>100.00	*NA*	>100.00	15.89±0.40	*NA*
T6	25.14±0.64	*NA*	>100.00	36.66±0.92	36.44±1.24	*NA*	>100.00	12.63±0.31	14.78±0.37
T7	>100.00	71.12±1.78	75.45±1.89	43.56±1.09	52.55±1.31	67.74±1.69	52.88±1.32	26.92±0.67	*NA*
T8	35.73±0.89	52.48±1.32	38.89±0.97	48.74±1.22	49.87±1.25	91.85±2.29	45.63±1.14	43.52±1.09	96.58±2.40
T9	52.50±1.31	45.82±1.25	22.96±0.57	36.59±0.91	85.45±2.14	*NA*	50.02±1.25	59.56±1.49	78.85±1.97
T10	25.51±0.65	68.23±1.62	78.98±1.97	39.12±0.98	17.88±0.45	29.52±0.74	14.54±0.36	9.99±0.25	15.52±0.39
T11	28.96±0.97	25.77±0.78	20.12±1.00	22.88±0.57	21.45±0.54	88.96±2.22	22.36±0.56	14.41±0.36	12.63±0.36
T12	37.55±1.22	>100.00	36.25±0.91	30.05±0.75	35.12±0.88	23.56±0.59	33.08±0.83	23.24±0.58	19.96±0.50
T13	22.78±0.91	>100.00	>100.00	31.11±0.78	19.75±0.49	35.67±0.89	28.96±0.57	19.91±0.50	17.78±0.44
T14	>100.00	75.98±1.80	20.42±0.51	38.89±0.97	77.63±1.94	*NA*	81.44±2.04	>100.00	88.89±2.22
T15	66.63±1.42	>100.00	>100.00	40.02±1.19	>100.00	*NA*	76.21±1.90	94.59±2.36	86.53±2.16
T16	82.02±2.05	>100.00	>100.00	56.44±1.41	>100.00	*NA*	96.55±2.41	>100.00	>100.00
A1	65.71±1.98	>100.00	33.84±1.73	33.87±0.90	35.38±1.20	12.22±1.10	14.40±0.82	15.19±0.80	11.27±0.84
A2	31.67±1.48	>100.00	35.69±1.39	33.79±1.79	49.15±0.91	16.55±0.37	19.67±0.58	10.75±0.48	12.00±0.63
A3	58.22±1.45	67.23±1.68	42.14±1.05	44.29±1.11	38.25±0.96	38.78±0.97	25.46±0.64	13.55±0.34	15.32±0.38
A4	49.96±1.25	78.85±1.97	69.41±1.73	35.56±0.89	51.99±1.30	22.56±0.56	32.55±0.81	19.89±0.50	22.63±0.56
A5	>100.00	91.52±2.29	76.39±1.91	98.11±2.45	45.52±1.14	35.26±0.88	48.14±1.20	31.01±0.77	24.12±0.60
A6	66.52±1.66	>100.00	32.39±0.81	33.21±0.83	42.54±1.06	18.79±0.47	18.48±0.46	15.87±0.40	16.56±0.41

24-кестенің жалғасы

A7	33.96±0.85	>100.00	45.56±1.14	33.78±0.84	>100.00	14.22±0.39	20.09±0.50	16.66±0.42	18.99±0.47
A8	34.25±0.86	16.37±0.41	>100.00	35.96±0.90	43.23±1.08	19.45±0.48	22.35±0.52	24.08±0.60	21.02±0.52
A9	41.12±1.03	18.63±0.47	38.48±0.96	41.85±1.05	39.12±0.98	16.61±0.41	28.88±0.68	23.12±0.58	19.42±0.48
A10	38.23±0.96	17.95±0.45	31.23±0.78	32.35±0.81	34.89±0.87	13.55±0.34	19.45±0.48	18.22±0.45	19.01±0.47
БГТ	1.50±0.03	19.55±0.30	12.70±0.10	*NT*	25.41±0.33	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*
α-Токоферол	2.10±0.05	38.20±0.27	34.65±0.52	*NT*	60.51±0.42	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*
ЭДТА	*NT*	*NT*	*NT*	5.40±0.22	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*
Галантамин	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	5.50±0.20	42.20±0.35	*NT*	*NT*
Тиокарбамид [d]	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	8.75±0.22	*NT*
5-Гидрокси-2-(гидроксиметил)-4Н-пиран-4-он [d]	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	23.50±0.40

[a] IC_{50} мәндері үш параллельді өлшеудің орташа ± SEM мәнін білдіреді ($p<0,05$).
[b] $A_{0,50}$ мәндері үш параллель өлшеудің орташа ± SEM мәнін білдіреді ($p<0,05$).
[c] Үш параллельді өлшеудің 20 мг/мл ± SEM кезінде пайыздық тежелуі ($p<0,05$).
[d] Мәндері μг/мл-де берілген стандартты қосылыстар.

DPPH бос радикалдарды жою белсенділігінде бал үлгілерінің IC_{50} мәні 52.48±1.32 мг/мл астам болды. Жыңғыл бал үлгілерінде тек T11 25.77±0.78мг/мл DPPH бос радикалының жақсы тежегіш белсенділігіне ие болды. Ошаған бал сынамаларында IC_{50}: 67.23±1.68мг/мл мәнінен жоғары болып әлсіз, ал A8 (IC_{50}: 16.37±0.41мг/мл), A9 (IC_{50}: 18.63±0.47мг/мл), A10 (IC_{50}: 17.95±0.45мг/мл) үлгілері жақсы тежеу белсенділігін көрсетті. ABTS катионы $KMnO_2$-мен тотыққанда радикалға айналады. Содан кейін ABTS катионының радикалы антиоксиданттардың электрондарды бере алатындығын анықтау үшін қолданылады. ABTS талдауында жыңғыл балдарының ішінде T3 үлгісі ең жақсы IC_{50}: 18.19±0.63мг/мл катионының радикалды тазарту белсенділік танытты, одан кейін ошаған бал сынамаларында жақсы белсенділікке: A10 (IC_{50}: 31.23±0.78 мг/мл), A6 (IC_{50}: 32.39±0.81 мг/мл), A1 (IC_{50}: 33.84±1.73мг/мл), A2 (IC_{50}: 35.69±1.39 мг/мл), A9 (IC_{50}: 38.48±0.96 мг/мл), A3 (IC_{50}: 42.14±1.05 мг/мл), A7 (IC_{50}: 45.56±1.14 мг/мл) үлгілері ие.

CUPRAC талдауы сонымен қатар антиоксиданттың электрондарды беру қабілетін анықтайды. Бұл әдіс антиоксидант әрекеті арқылы тотықсыздандыру ортадағы мыстың мысқа дейін төмендеуін өлшейді. Ортаға қосылған неокупроин мысты хелаттайды және 450 нм толқын ұзындығын шығарады. Осылайша, CUPRAC талдауы антиоксиданттың электрондық сыйымдылығын да өлшейді. Мұнда гүл бал үлгілерінің арасында мәндері $A_{0,5}$:16,82±0.93 мг/мл болатын Т3, $A_{0,5}$: 17.88±0.45 мг/мл болатын Т10, $A_{0,5}$: 19.75±0.49 болатын Т13 сынамалары ең тиімді бал болды. Жалпы алғанда, барлық жыңғыл және ошаған бал үлгілері CUPRAC талдауында перспективті белсенділікке ие, $A_{0,5}$ мәндері 34.61±0.87 мен 49.15±0.91 мг/мл аралығында болды. Тек, зерттеуге алынған А4, Т7, Т9, Т14,Т15,Т16 үлгілері CUPRAC талдау барысында $A_{0,5}$ > 52.85±1.32 мг/мл жоғарғы мәнін көрсетіп, электрондарды беру қабілетінің әлсіз екендігі анықталды.

Сонымен қатар, балдың барлық үлгілері екіншілік антиоксиданттарды анықтау мақсатында маңызды металлды хелаттау белсенділігі қаралды. Темір және мыс сияқты артық металдар Фентон реакциясы арқылы түбегейлі деградацияны тездетеді. Осылайша, артық металл иондарын хелациялау қажет, ал металл хелаторлары екінші антиоксиданттар болып саналады. Гүл бал үлгілерінің металлды хелаттау белсенділігі бір-біріне өте ұқсас, IC_{50} мәндері 22.88±0.57 мг/мл Т11 мен 48.74±1.22 мг/мл Т8 аралығында болды. Бірақ, Т5, Т16, А5 үлгілерінің IC_{50} мәндері 52.85±1.32 пен 98.11±2.45 мг/мл аралығында болып, әлсіз белсенділік танытты.

Балдың тотығуға қарсы белсенділігіне фенолды қосылыстармен қатар, пептидтерге ферменттерге, органикалық қышқылдарға және т.б. компоненттер бұл белсенділіктің болуына жауап береді [186]. Bertoncelij et al. кең таралған словен балының антиоксиданттық белсенділігін бағалады. Олардың нәтижелері акация мен линден балының төмен тотығуға қарсы белсенділігін көрсетті, ал арша, шырша және орман балы сияқты түсті балдың тотығуға қарсыбелсенділігі ең жоғары болды [187].

Барлық бал үлгілері сонымен қатар ферментті тежеу белсенділігіне талданды: ацетилхолинэстеразаны (AChE), бутилхолинэстеразаны (BChE), уреаза және тирозиназаны тежеу белсенділіктері. Альцгеймер ауруымен байланысты негізгі ферменттер - ацетилхолинэстераза және бутирилхолинэстераза. Альцгеймер ауруының жалғыз белгілі гипотеза – ацетилхолинестераза және бутирилхолинэстераза ферменттерімен гидролизденетін ацетилхолиннің болмауы. Осылайша, ацетил- және бутирилхолинэстераза ферменттерінің негізінде Альцгеймер ауруына қарсы препараттар жасалды. Ацетилхолинэстераза тежеу белсенділігі бойынша жыңғыл бал үлгілерінің кейбірі белсенділік көрсетпеді, атап айтқанда, Т5, Т6, Т9, Т14, Т15, Т16 үлгілері. Аталған, гүл балының үлгілері 20.71±0.92% - 91.85±2.29% аралығында әлсіз белсенділік болса, жоғарғы белсенділікті 11.63±0.91 - 19.45±0.48% аралығында Т2, Т1, А1, А2, А10, А7, А9, А6, А8 үлгілері танытты. Осыған ұқсас, максималды >100% Т5, Т6 үлгілері бутирилхолинэстераза тежеу белсенділігі өлшенді, ал жақсы белсенділікті Т1, Т2, Т10, А1, А2, А6, А10

үлгілері 13.57±0.20% - дан19.45±0.48% - ға дейінгі аралықта көрсетсе, қалған бал үлгілері 96.55±2.41%-дан 22.35±0.52% - ға дейін ауытқыды.

Уреаза ферментінің шамадан тыс мөлшері аммонийдің артық болуына байланысты дене жара ауруларына алып келеді. Сондықтан уреаза ферментін тежеу дұрыс тамақтану үшін пайдалы. Дегенмен, тирозиназа ферменті меланиннің гиперпигментациясымен байланысты. Сондықтан табиғи өнімдермен тирозиназаны тежеу де артықшылық болып табылады.

Барлық гүл бал үлгілердің уреаза ингибиторлық белсенділігі 8.11±0.90% (T3) мен 94.59±2.36% (T15) аралығында болды, тек жыңғыл бал үлгілерінің T14 пен T15 үлгілері >100% максималды мәнді көрсетті. Екінші жағынан, тирозиназаның ең жоғары тежелуі (19.42±0.48%) A9 үшін хабарланды. T3 бал үлгісі тек 10.09±0.64% ең жақсы тирозиназа тежеу белсенділігін көрсетті. Ал, T5 пен T7 үлгілері тирозиназа ферментін тежей алмайды. Поляк ғалымдарының бал зерттеулерінде ацетилхолинэстеразаға және бутиралхолинэстеразаға қарсы белсенділігі талданған қарақұмық балы үшін AChE ең жоғары тежелуінің 39,5% екенін анықтады, ал көп гүлді бал үшін 39.76% BChE тежелуі хабарланды [186]. Басқа зерттеуде зерттеушілер концентрацияға тәуелді тежеу туралы хабарлады. Олар манука балын манука емес балмен салыстыру арқылы манука балы уреазаны тежеуде ең жақсы екенін анықтады, концентрацияны 16.4% -ға дейін ұлғайтқанда небәрі 0.4% (салм/көлем) ерітіндімен 20% тежеуге қол жеткізеді, уреаза тежеу де 98% дерлік өсті. Ақ (манука емес) бал үшін 10.9% (салм/көлем) концентрацияда уреазаның 10%-дан аз тежелуіне қол жеткізілді [172]. 49 Алдыңғы зерттеулер әр түрлі флавоноидтардың тирозиназа ферменттерінің тежелуіне жауап беретінін көрсетті және тай балында тирозиназаны тежеудің әртүрлі диапазондары туралы хабарланған [188].

3.2.6 Гүл бал үлгілерінің хемометриялық талдау нәтижелері

Статистикалық талдау әдістеріндегі негізгі компоненттік талдау (НКТ), корреляциялық және иерархиялық кластерлік талдау (ИКТ) арқылы Қазақстанның Жамбыл, Ақмола және Өскемен облыстарынан жиналған 26 гүл бал үлгілерінің жиырма қосылыстары арқылы анықталып, бағаланды. Талдау нәтижесінде меншікті мәндері біреуден жоғары екі негізгі компонент қарастырылды (25-кесте). Алғашқы екі компонент дисперсияның 55.3% түсіндірді, ал алғашқы алты негізгі компонент 78.8% түсіндірді. Басқа компоненттер дисперсияны түсіндіру үшін жеткіліксіз.

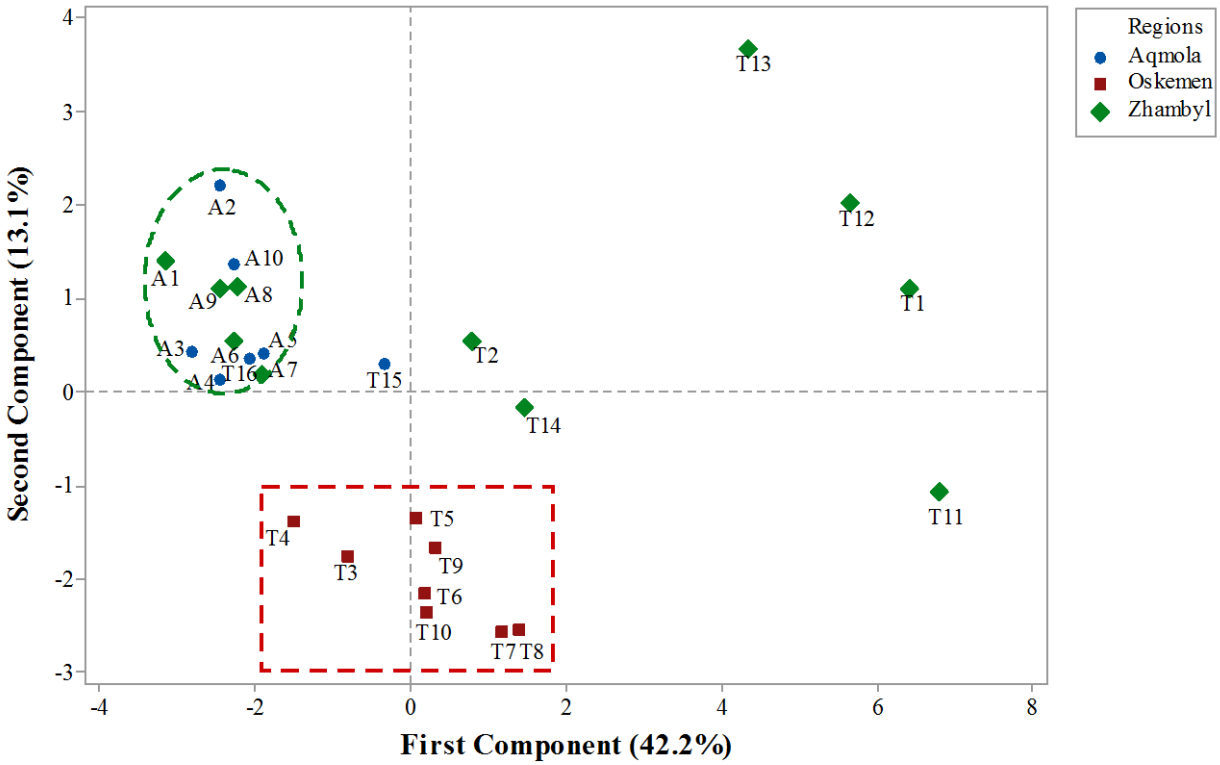
19 – суретте негізгі компонентті талдаудың бағалау графигі, ал 20 – суретте жүктеме графигі берілген. Бағалау графигі арқылы 26 гүл бал үлгілерінің үш аймаққа топтастырылғанын байқауға болады. Есептік кестеде 16 жыңғыл бал үлгісі және 10 ошаған үлгісі бар. Осы үлгілердің ішінде Өскемен облысында өндірілген барлық жыңғыл үлгілері (8 қызыл түспен көрсетілген) басқа үлгілерден фенолдық құрамдас бөлігі бойынша ерекшеленеді. Керісінше, Жамбыл облысында (T1, T2, T11, T12, T13 және T14) өндірілетін «Жыңғыл» балының фенолдық құрамдас бөлігі мен мөлшері өзгермелі болып көрінеді. Біздің зерттеуімізде Жамбыл облысында өндірілген 5 ошаған үлгісі бар. Жамбыл және Ақмола облыстарынан алынған барлық ошаған үлгілері ұқсас.

Жүктеу және бағалау графиктерін бірге қарастырғанда, Т15 және Т16 кодталған жыңғыл және барлық ошаған бал үлгілерінің негізгі компоненттері кумарин, апигенин және хризин екенін көруге болады. Т15 кодталған үлгіде азырақ болса да, негізгі құрамдас бөліктер осы үлгілер тобының барлығында басым. Өскемен аймағынан алынаған жыңғыл бал үлгілерінде галл қышқылы, *транс*-2-гидроксикорич қышқылы, эллаг қышқылы және *транс*-корич қышқыл компоненттері жоғарырақ. Т11 және аз дәрежеде Т4 кодталған жыңғыл бал үлгілерінде эллаг қышқылы, *транс*-корич қышқылы, ванилин қышқылы, ферул қышқылы, хлороген қышқылы, мирицетин және *п*-кумар қышқылы қосылыстары басым. Хризин, гесперетин, *п*-гидроксифенил сірке қышқылы, протокатех қышқылы, фумар қышқылы, кофеин қышқылы, ванилин, п-гидроксибензой қышқылы және нарингенин Т1, Т12, Т13 кодталған жыңғыл үлгілерінде жоғары, ал Т2 кодталған үлгілерде азырақ екендігі байқалды

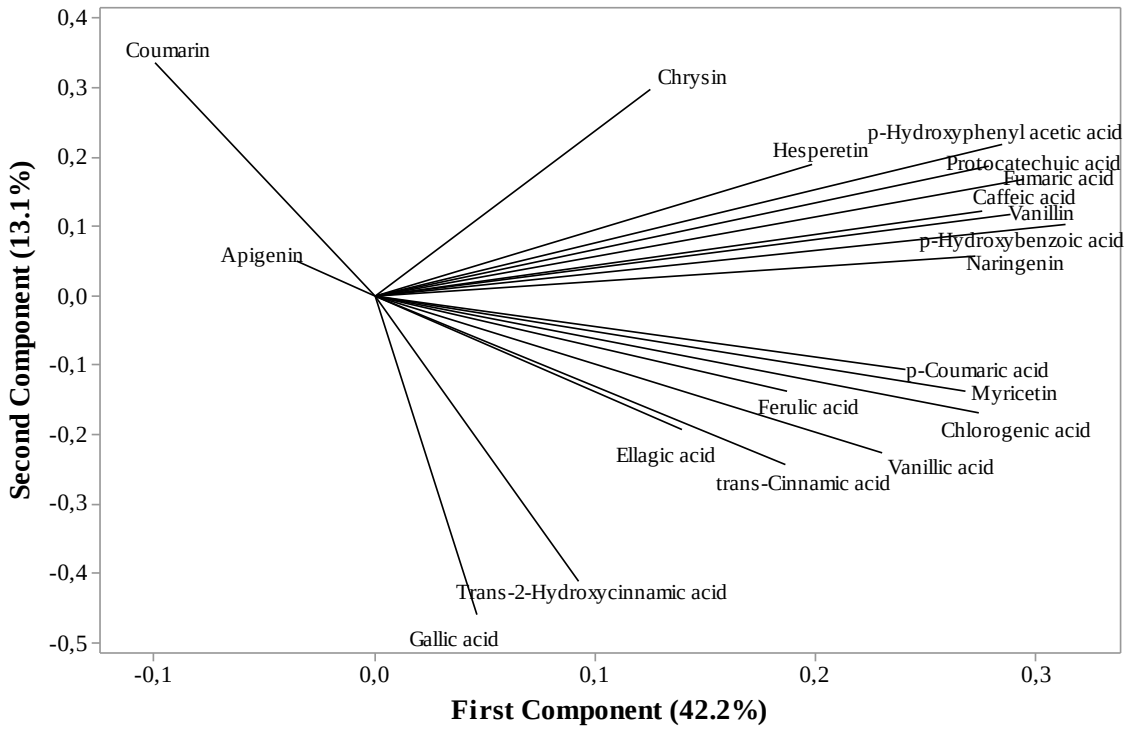
.

25-кесте. Негізгі компоненттік талдаулардағы жыңғыл және ошаған бал үлгісінің жүктемесі, меншікті мәні, дисперсиясы (%) және жиынтық дисперсия (%) мәндері.

Қосылыстар	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Фумар қышқылы	**0.294**	0.168	0.164	0.050	-0.152	0.016
Галл қышқылы	0.046	-0.460	0.215	-0.112	-0.110	-0.486
Протокатех қышқылы	**0.279**	0.186	0.001	0.212	0.099	-0.134
п-Гидроксибензой қышқылы	**0.313**	0.104	-0.015	-0.107	0.011	0.177
Ванилин қышқылы	0.230	-0.227	-0.317	0.260	0.107	0.113
п-Гидроксифенил сірке қышқылы	**0.284**	**0.219**	0.031	-0.161	-0.101	-0.028
Кофеин қышқылы	**0.275**	0.123	-0.148	0.193	-0.204	-0.202
Ванилин	**0.288**	0.116	-0.011	0.268	-0.016	0.024
Хлороген қышқылы	**0.274**	-0.168	0.102	0.083	0.018	0.384
п-Кумар қышқылы	**0.241**	-0.107	-0.158	0.146	-0.404	-0.072
Ферул қышқылы	0.187	-0.137	0.379	0.100	0.439	0.244
Кумарин	-0.100	**0.336**	0.398	-0.011	-0.238	0.306
транс-2-гидроксикорич қышқылы	0.092	-0.411	-0.080	-0.284	-0.101	0.235
Эллаг қышқылы	0.139	-0.192	0.154	-0.456	-0.237	0.043
Мирицетин	**0.268**	-0.138	-0.303	-0.048	-0.057	0.051
Нарингенин	**0.273**	0.056	0.247	-0.284	0.003	0.068
транс-корич қышқылы	0.186	-0.244	0.256	0.134	0.418	-0.215
Гесперетин	0.198	0.189	-0.105	-0.402	0.083	-0.204
Апигенин	-0.035	0.049	-0.448	-0.271	0.320	0.300
Хризин	0.125	**0.297**	-0.077	-0.252	0.352	-0.334
Меншікті мән	8.434	2.614	1.873	1.697	1.119	0.849
Дисперсия	42.2	13.1	9.40	8.50	5.60	4.20
Кумулятивтік дисперсия	42.2	55.3	64.7	73.2	78.8	83.0



19-сурет. Жыңғыл және Ошаған бал үлгілерінің бағалау графигі
♦Жамбыл облысы, ■ Өскемен аймағы, ● Ақмола облысы



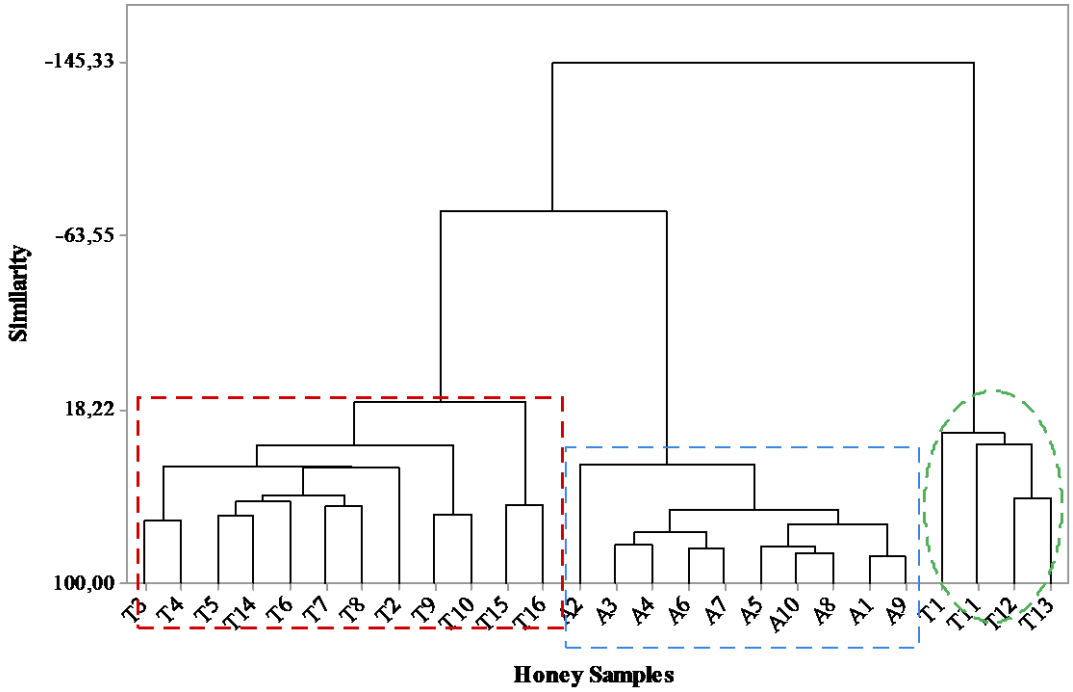
20-сурет. Жыңғыл және Ошаған бал үлгілерінің фенолды қосылыстары бойынша жүктеме графигі

26-кесте. Қазақстандағы жыңғыл және ошаған бал үлгілерінің бағалау нәтижелері

Үлгілер	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
T3	-0.816	-1.765	-1.865	0.286	-2.161	-1.972
T4	-1.506	-1.387	-0.617	0.336	-0.640	-0.453
T5	0.064	-1.338	0.766	-1.170	0.496	0.426
T6	0.185	-2.148	-1.074	0.833	0.326	1.541
T7	1.163	-2.559	-0.865	-1.595	-1.374	-0.645
T8	1.386	-2.542	0.755	-0.028	-0.443	0.031
T9	0.301	-1.665	2.115	-0.228	2.728	-1.206
T10	0.188	-2.351	0.292	1.109	1.725	-1.401
T15	-0.354	0.299	-3.211	-1.900	1.753	0.774
T16	-2.090	0.351	-2.799	-1.136	0.928	0.888
T1	**6.413**	**1.116**	1.773	-4.040	-0.964	0.562
T2	0.784	0.547	-1.841	2.074	-0.317	0.881
T11	**6.810**	-1.070	1.110	2.538	-0.083	1.032
T12	**5.663**	**2.030**	-0.661	1.401	0.600	0.312
T13	**4.335**	**3.681**	-1.148	0.626	-0.166	-1.851
T14	1.467	-0.169	-0.316	-0.520	0.095	-0.337
A2	-2.454	**2.206**	0.348	-0.653	1.291	-1.295
A3	-2.815	0.429	0.229	0.013	-0.484	0.331
A4	-2.453	0.128	0.816	-0.229	-0.107	1.107
A5	-1.907	0.425	0.349	-0.195	-0.701	0.024
A10	-2.279	1.380	0.422	0.300	-0.810	-0.066
A1	-3.151	1.414	1.241	0.417	0.148	0.479
A6	-2.293	0.546	1.489	0.237	-0.022	0.502
A7	-1.924	0.199	1.225	0.228	-1.059	0.222
A8	-2.249	1.135	0.508	0.770	-0.677	0.117
A9	-2.470	1.109	0.961	0.527	-0.082	-0.001

Жыңғыл және ошаған үлгілерінің ұқсастығын бағалау үшін орындалған кластерлік талдаудың дендограммасы (НКТ) 21-суретте келтірілген. Үлгілерді жинау аумақтарындағы ұқсастықтарды анықтау үшін НКТ нәтижелерімен салыстыру үшін кластерлік талдау (ИКТ) да қолданылды. Жалпы заттар (фумар қышқылы, галл қышқылы, протокатех қышқылы, *п*-гидроксибензой қышқылы, ванилин қышқылы, *п*-гидроксифенил сірке қышқылы, кофе қышқылы, ванилин, хлороген қышқылы, *п*-кумар қышқылы) НКТ, жыңғыл және ошаған балының сынамалары HPLC-DAD хроматограммаларында барлығына ортақ қосылыстар (фумар қышқыл, ферул қышқылы, кумарин, *транс*-2-гидроксикорич қышқылы, эллаг қышқылы, мирицетин, нарингенин, *транс*-корич қышқылы, гесперетин, апигенин, хризин) мг/кг балдағы есептелген мәндерінде анықталды.

Өлшемдерде эвклидтік қашықтық, ал жіктеу әдісі ретінде Уорд әдісі қолданылды. Дендограммада 3 топтың құрылғаны байқалды.
1-топ: Т3, Т4, Т5, Т14, Т6, Т7, Т8, Т2, Т9, Т10, Т15, Т16
2-топ: А2, А3, А4, А6, А7, А5, А10, А8, А1, А9
3-топ: Т1, Т11, Т12, Т13



21-сурет. Эвклидтік қашықтық және Уорд байланыс әдістерімен алынған жыңғыл және ошаған бал үлгілерінің дендрограммасы.

Үш түрлі аймақтан алынған жыңғыл және ошаған бал үлгілеріне кластерлік талдау жасау нәтижесінде 21-суретте келтірілген дендограммадан үш топтың құрылғанын көруге болады. 1-ші топтағы үлгілердің ішінде Т15 және Т16 Ақмола облысының кодталған үлгілері болып табылады. Бұл топқа жататын басқа сынамалар - Өскемен аймағында өндірілгендер. НКТ талдауы екі түрлі аймақтан алынған жыңғыл үлгілерінің бір-біріне ұқсас екенін көрсетеді. 3-топта Жамбыл облысынан жиналған Т1, Т11, Т12 және Т13 кодтары бар жыңғыл үлгілері бар. Аймақтық айырмашылықтарға қарамастан барлық ошаған үлгілері 2-топқа кіретінін көруге болады. ИКТ талдауында Т15 және Т16 үлгілері Ақмола облысынан алынған ошаған үлгілері сияқты әрекет етеді, ал НКТ талдауында олардың Өскемен облысынан жиналған басқа жыңғыл үлгілеріне ұқсас екенін айтуға болады.

3.3 Күнбағыс бал сынамалары

3.3.1 Мелиссопалинологиялық талдау нәтижелерін талқылау

Зерттеу жұмыстарына Шығыс Қазақстан, Алматы, Ақмола, Жамбыл облыстарынан алынған гүл бал үлгілерінің тозаң құрамын анықтау мақсатында жүргізілген мелиссопалинологиялық талдау нәтижесі бойынша тоғыз бал үлгісі

45% - дан жоғары *Helianthus annuus* L. гүл тозаңынан жиналғаны анықталды. Соның ішінде, бес бал үлгісі Шығыс Қазақстан аймағынан болса, Алматы облысынан екі үлгі, ал Ақмола және Жамбыл облысынан бір - бір үлгіден анықталды (27-кесте). Ең жоғарғы тозаңдық құрамы 78%-ды Ақмола облысынан алынған үлгі құрады.

27-кесте. Күнбағыс бал үлгілерінің жиналған аймағы, уақыты, тозаң құрамын талдау нәтижелері

Үлгілер	**Кодтар**	**Жиналған аймақ**	**Жиналған уақыт**	**Тозаң құрамы**
1.Sunflower.O.60	S1	Шығыс Қазақстан облысы	Тамыз	60% *Helianthus annuus* L. 5% *Tamarix* subs.; 3% Fabaceae
2.Sunflower.O.60	S2	Шығыс Қазақстан облысы	Тамыз	60% *Helianthus annuus* L. 7% *Tamarix* subs.; 3% Fabaceae
3.Sunflower.O.55	S3	Шығыс Қазақстан облысы	Тамыз	55% *Helianthus annuus* L. 7% *Tamarix* subs.; 3% Fabaceae
4.Sunflower.O.54	S4	Шығыс Қазақстан облысы	Тамыз	54% *Helianthus annuus* L. 7% *Tamarix* subs.; 2% Fabaceae
5. Sunflower.A.60	S5	Алматы облысы	Маусым	60% *Helianthus annuus* L. 5% Astraceae; 3% Fagaceae
6.Sunflower.A.45	S6	Алматы облысы	Шілде	45% *Helianthus annuus* L. 7% *Tamarix* subs.; 1% Fabaceae
7.Sunflower.K.78	S7	Ақмола облысы	Шілде	78% *Helianthus annuus* L. 5% Rosaceae; 3% Fabaceae
8. Sunflower.O.47	S8	Шығыс Қазақстан облысы	Тамыз	47% *Helianthus annus* 7% *Thymus subs* 4% Apiaceae, 3% Rosa subs (Rosaceas), 2% Asteraceae 2% Fobaceae, 1% Dipsaceae
9. Sunflower.Zh.62	S9	Жамбыл облысы	Маусым	62% *Helianthus annus* 7% *Tamarix subs* (Tamariceae) 4% Thymus subs (Lamiaceae) 3% Apiaceae, 3% Asteraceae 2% Rosaceae, 1% Fabaceae

3.3.2 Физика-химиялық талдау нәтижелері

Күнбағыс бал үлгілері халықаралық стандарт негізінде талданып, мемлекеттік стандарт талаптарымен салыстырылды. Физика-химиялық талдау нәтижелері барысында кондуктометрия, pH-метрия, титриметрия, рефрактометрия әдістері қолданылды. Талдау нәтижелері 28 - кестеде келтірілген.

Шығыс Қазақстан аймағынан жиналған үлгілерде ылғалдылық 14.40 пен 19.00% аралығында болса, Ақмола, Алматы, Жамбыл облыстарынан алынған үлгілер 15.12%-бен 18.92% аралығында болды. Халықаралық және мемлекеттік стандарттар бойынша ылғалдылық 20%-дан аспау қажет. Бал комиссиясы ұсынған Халықаралық стандарт бойынша pH 3 – 4.5 аралығында болу қажет. Алынған үлгілердің pH мәні 3.21 - 4.02 аралығында болып, халықаралық, мемлекеттік талаптарына сай келді. Электр өткізгіштік – балдың ботаникалық шығу тегі туралы ақпарат беретін параметр. Электр өткізгіштік иондардың, қышқылдардың және органикалық белоктардың болуына байланысты күлдің құрамымен және қышқылдықпен оң корреляцияланады. Балға минералдар ең алдымен тозаңмен әкелінеді, сондықтан электрөткізгіштік монофлоралық балдың тозаң құрамымен корреляцияланады, ол ботаникалық шығу тегін анықтайды [189]. Зерттеуге алынған күнбағыс үлгілері Turkish Food Codex және еуропалық, халықаралық стандарттар бойынша балдың электр өткізгіштігі 0.8 мСм/см аспау қажет. Осы талдау бойынша күнбағыс үлгілері 0.25-пен 0.56 мСм/см аралығында анықталды. Бал комиссиясы ұсынған стандарттар бойынша бос қышқылдық >50 ммоль/кг құрайды. Балдың органикалық қышқылдық құрамы оның бос қышқылдығымен сипатталады. Бұл өлшем бал ашытуын бағалау үшін пайдалы [190]. Зерттеу нәтижесінде бос қышқылдықтың орташа мәні 21.26±4.23 ммоль/кг болды.

Балдың құрамындағы негізгі ферменттер - инвертаза, глюкоза оксидаза және диастаза, α-амилаза мен β-амилаза қоспасы. Инвертаза – бал шырынының балға айналуы кезінде болатын химиялық өзгерістерге жауап беретін фермент. Глюкоза оксидаза ферменті балдың микробқа қарсы әсеріне жауап береді және сутегі асқын тотығы мен глюкон қышқылының өндірісін тудырады [190]. Амилаза ферменті балдағы крахмалдың ыдырауын және тұтқырлығын жоғалтуды катализдейді. Амилазаның белсенділігін диастаза санының функциясы ретінде анықтауға болады. Балда өте төмен және өте жоғары диастаза белсенділігінің болуы, қышқылдың пайда болуына байланысты болуы мүмкін және нәтижесінде ашытуды тудырады. Амилаза ферменті 55°C температурада өзінің белсенділігінің 80%-ын сақтайтынын және оның ең жоғары белсенділігі 38-40°C температурада байқалғанын хабарлады [191]. Tekirdag, Malkara, Hayrabolu және Muratlı зерттеулерінде алынған диастаза белсенділігі мен қышқылдық мәндері тиісінше 15.02, 23.98, 18.61 және 17.61 (Гете бірлігі) болды ($P<0.05$). Сондықтан бұл мәндер Түрік тағам кодексінің және ЕО стандарттарының Бал комиссиясы белгілеген ең төменгі 8 шегінен әлдеқайда жоғары, бұл Tekirdag аймағынан алынған балдың жоғары сапалы екендігі туралы қорытынды жасауға әкеледі. Әдебиеттерде көрсетілген орташа диастаза белсенділігі Хатайдың күнбағыс балы үшін 17.9 [192], Испанияның балы үшін 20,48 [193] және Мароккодан алынған бал үшін 55.5 Гёте бірлігі [194]. Ал, зерттелген күнбағыс үлгілері 8.01-мен 28.56 аралығында диастаза көрсеткішін көрсетті.

Пролин – балдың басым амин қышқылы және балдың ботаникалық шығу тегі бойынша сипаттамасы үшін және бал сапасын бағалау критерийі ретінде өлшенеді.

Тәжірибелік қателік аясында барлық бал үлгілерінде пролин мөлшері 180 мг/кг-ден жоғары немесе оған тең болды, бұл бал үлгілерінің піскен және қоспасыз екенін көрсетеді [88]. Пролиннің көрсеткіші күнбағыс балы үшін орташа шамада 386.16±93.48 мг/кг болды. Бұл көрсеткіш бал стандарттарына және сапасына сәйкес келеді.

ГМФ мазмұны күшті немесе ұзақ термиялық өңдеуден және жеткіліксіз немесе ұзақ сақтау жағдайларынан туындаған балдың нашарлау дәрежесін көрсетеді [195]. Ол моносахаридтердің ыдырауынан немесе Майлард реакциясы кезінде түзіледі. Codex Alimentarius комиссиясы (2001) тропикалық емес аймақтардан алынған балдағы ГМФ үшін ең жоғары 40.00 мг/кг деңгейін анықтады. Алдыңғы зерттеулерде (Сербия) күнбағыс балының ең жоғарғы ГМФ мазмұны 5.14 мг/кг құраған [196]. Зерттеуге алынған бал үлгілерінің ГМФ мазмұнын 5.48 мг/кг максималды мәнін көрсетті. Бұл алынған үлгілердің сапасының жоғары екендігін дәлелдейді.

28-кесте. Күнбағыс сынамаларының физика-химиялық талдау нәтижелері

Жинау аймағы	**Шығыс Қазақстан үлгілері (*n*:5)**					**Ақмола үлгілері (*n*:1)**	**Алматы үлгілері (*n*:2)**		**Жамбыл үлгілері (*n*:1)**	**Min *(n:9)***	**Max *(n:9)***	**Mean±SD *(n:9)***
Үлгілер	**S1**	**S2**	**S3**	**S4**	**S8**	**S7**	**S5**	**S6**	**S9**			
Ылғалдылық (%)	19.00	15.10	16.30	15.50	14.40	15.12	15.84	16.10	18.92	14.40	19.00	16.25±1.64
pH	3.95	4.00	4.02	3.64	3.48	3.21	3.72	3.81	3.47	3.21	4.02	3.70±0.28
Өткізгіштік (мСм/см)	0.35	0.43	0.56	0.29	0.36	0.25	0.30	0.27	0.25	0.25	0.56	0.34±0.10
Бос қышқылдық (ммоль/кг)	22.14	20.53	21.34	21.00	30.73	15.96	19.91	16.85	22.88	15.96	30.73	21.26±4.23
Пролин (мг/кг)	390.1	370.1	380.0	330.6	545.7	300.3	535.9	305.5	317.2	300.3	545.7	386.16±93.48
Диастаза	9.89	8.55	9.63	9.15	28.56	9.36	17.10	8.36	8.01	8.01	28.56	12.07±6.77
ГМФ (мг/кг)	0.60	1.50	1.10	0.00	3.44	4.00	5.23	3.00	5.48	0.00	5.48	2.71±2.00
Фруктоза	37.02	36.95	37.52	37.12	39.01	36.83	39.07	37.83	36.10	36.10	39.07	37.49±1.00
Глюкоза	36.22	35.56	35.28	35.78	35.38	34.54	31.85	35.55	35.09	31.85	36.22	35.03±1.28
Ф + Г (г/100г)	73.24	72.51	72.80	72.90	74.39	71.37	70.92	73.38	71.19	70.92	74.39	72.52±1.15
Ф/Г	1.02	1.04	1.06	1.04	1.10	1.07	1.23	1.06	1.03	1.02	1.23	1.07±0.06
Сахароза (г/100г)	1.03	1.07	1.10	1.05	1.23	1.15	1.31	1.13	1.08	1.03	1.31	1.13±0.09

Балдағы қант пен судың мөлшері, сондай-ақ олардың салыстырмалы пропорциялары кристалдану жылдамдығына әсер етеді. Кристалдану тенденциясын болжау параметрлері Ф/Г қатынасы болып табылады.

Кристалдану кезінде ерігіштігі жоғары болғандықтан, фруктоза ерітіндіде қалады, ал глюкоза алдымен кристалданады. Егер Ф/Г қатынасы 1.33-тен жоғары болса, кристалдану процесі баяу жүреді. Ф/Г қатынасы 1.11-ден төмен болған жағдайда бал тез кристалданады [49]. Сербия зерттеушілерінің нәтижелеріне сәйкес күнбағыс балы тез кристалданады [197]. Қазақстанның күнбағыс сынамалары да 1.07±0.06 Ф/Г қатынасының орташа мәнін көрсетіп, осы критерий бойынша тез кристалданатын бал болып табылды.

Алынған барлық күнбағыс үлгілері Халықаралық, еуропалық және мемлекеттік стандарттарда көрсетілген физика-химиялық көрсеткіштердің және бал сапасының талаптарына сай келетіндігі дәлелденіп, тауарлық құндылығы бар екенділігі анықталды.

3.3.3 HPLC-DAD әдісі арқылы жүргізілген талдау нәтижелері

Күнбағыс бал үлгілерінің этилацетатты сығындыларын HPLC-DAD талдауы арқылы 35 анықтамалық стандарттарға қарсы талданды. Соның ішінен, күнбағыс бал үлгілерінен фумар, галл қышқылдары мен фенолды қосылыстарды қоса алғанда жиырма бір қосылыстар анықталып, мг/г мөлшерінде сандық түрде 27, 28 – кестелерде берілген. Талдау барысында фумар, галл, протокатех, *п*-гидроксибензой, ванилин, *п*-гидроксифенилсірке, кофеин, хлороген, кумар, *транс*-2-гидроксикорич, *транс*-корич қышқылдары, сонымен қатар, 6,7-дигидроксикумарин, ванилин, кумарин, мирицетин, кверцетин, кемпферол, нарингенин, гесперетин, апигенин, хризин қосылыстары анықталды. Этилацетатты бал үлгілерінің сығындыларынан анықталған органикалық қышқылдар мен фенолды компоненттері (мг/г сығындысы) және 100г күнбағыс бал үлгілеріндегі қосылыстар (мг/100г бал) 28, 29 – кестелерде көрсетілген. 27, 28 – кестелерде берілген ЖЭСХ нәтижелері берілген көрсеткіштерді қолдана отырып, алдыңғы зерттеулермен нәтижелерді салыстыру үшін мг/кг (мг/г) өлшемдеріне айналдырылды.

Барлық сынамалардан *п*-гидроксибензой қышқылы, *транс*-2-гидрокси корич қышқылы, хризин қосылыстары анықталса, Шығыс Қазақстан аймағынан жиналған Өскемен үлгілерінен *п* - кумар қышқылы және S3 сынамасынан басқа үлгілерде нарингениннің көп мөлшері, ал S8 үлгісінен басқа үлгілерде фумар қышқылы, протокатех қышқылы, кофеин қышқылы болса, хлороген мен ванилин қышқылы S2 үлгісінен басқаларынан айқындалды. Сонымен қатар, Ақмола және Алматы облыстарынан алынған үлгілерінен фумар және хлороген қышқылы анықталды. Ал, Жамбыл облысынан көп мөлшерде протокатех қышқылы (20.70 мг/кг) мен гесперетин (25.58 мг/кг) қосылыстары байқалды. Алайда, сынамалардың ішінен фумар қышқылының ең жоғары мөлшерін 419.1 мг/кг S2 үлгісі көрсетті.

29 - кесте. HPLC-DAD ұсынған күнбағыс балының этилацетат сығындысының (мг/кг) фенолды қосылыстар құрамы

Үлгілер	**S1**	**S2**	**S3**	**S4**	**S8**	**S7**	**S5**	**S6**	**S9**	**Mean±SD** ***n:9***
Жиналған аймақтар	**Өскемен үлгілері (*n*:5)**					**Ақмола үлгілері (*n*:1)**	**Алматы үлгілері (*n*:2)**		**Жамбыл үлгілері (*n*:1)**	
100 г балдағы сығындының шығымы (г)	0.69	0.79	0.68	0.75	0.67	0.71	0.72	0.73	0.73	
Фумар қышқылы	197.0	419.1	115.8	233.8	-	16.00	13.50	128.8	-	160.6±140.9
Галл қышқылы	-	-	-	2.33	-	-	-	-	-	tr
Протокатех қышқылы	1.38	3.16	5.10	1.88	-	1.10	-	2.48	20.70	5.11±7.00
n-Гидроксибензой қышқылы	48.16	74.10	89.90	44.70	1.10	14.84	1.73	30.60	*tr*	*38.14*±32.54
Ванилин қышқылы	3.73	-	9.72	2.25	0.50	1.92	-	0.80	*tr*	*3.15*±3.41
Кофеин қышқылы	*tr*	0.24	9.52	1.00	-	3.76	*tr*	8.47	-	4.60±4.24
Ванилин	-	-	-	-	-	*tr*	*tr*	-	*tr*	*tr*
Хлороген қышқылы	3.52	-	8.36	4.65	-	46.79	1.51	11.20	-	12.67±17.07
n-Кумар қышқылы	*tr*	*tr*	1.50	tr	26.00	*tr*		*tr*	*tr*	*13.75*±17.32
Цинарин	-	-	-	-	-	43.90	-	-	-	*tr*
Кумарин	-	-	-	-	*tr*	1.10	-	-	*tr*	*tr*
транс-2-гидроксикорич қышқылы	2.90	4.58	4.49	3.75	25.30	18.67	2.38	47.40	27.50	15.22±15.72
Мирицетин	-	*tr*	2.31	*tr*	0.30	9.00	-	-	3.14	3.69±3.74
Кверцетин	-	-	-	-	-	3.12	-	-	-	tr
транс-корич қышқылы	-	-	-	-	0.70	2.13	-	-	1.39	1.76±0.52
Кемпферол	-	-	-	-	*tr*	0.14	-	-	*tr*	*tr*
Апигенин	-	-	0.07	-	*tr*	-	-	-	1.46	0.77±0.98
Хризин	5.04	8.37	16.73	5.78	*tr*	3.98	1.87	4.90	*tr*	*6.67*±4.85
Нарингенин	38.5	117.1	-	34.20	10.60	-	-	58.62	2.92	43.66±41.20
Гесперетин	-	-	138.3	-	17.30	2.49	-	-	25.58	45.92±62.32

tr: LOQ-ға өте жақын (p<0,05); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

30-кесте. HPLC-DAD ұсынған күнбағыс балының этилацетат сығындысының (мг/г) фенолды қосылыстар құрамы

Үлгілер	**S1**	**S2**	**S3**	**S4**	**S8**	**S7**	**S5**	**S6**	**S9**	**Mean±SD** ***n:9***
Жиналған аймақтар	**Өскемен үлгілері (*n*:5)**					**Ақмола үлгілері (*n*:1)**	**Алматы үлгілері (*n*:2)**		**Жамбыл үлгілері (*n*:1)**	
100 г балдағы сығындының шығымы (г)	0.69	0.79	0.68	0.75	0.67	0.71	0.72	0.73	0.73	
Фумар қышқылы	28.55	53.05	17.03	31.17	-	2.25	1.88	17.65	-	21.65±17.93
Галл қышқылы	-	-	-	0.31	-	-	-	-	-	*tr*
Протокатех қышқылы	0.20	0.40	0.75	0.25	-	0.15	-	0.34	0.25	0.35±0.22
n-Гидроксибензой қышқылы	6.98	9.38	13.22	5.96	0.17	2.09	0.24	4.19	*tr*	*5.28*±4.57
Ванилин қышқылы	0.54	-	1.43	0.30	0.08	0.27	-	0.11	*tr*	*0.46*±0.51
Кофеин қышқылы	*tr*	0.03	1.40	0.13	-	0.53	*tr*	1.16	-	0.65±0.61
Ванилин	-	-	-	-	-	*tr*	*tr*	-	*tr*	*tr*
Хлороген қышқылы	0.51	-	1.23	0.62	-	6.59	0.21	1.53	-	1.78±2.41
n-Кумар қышқылы	*tr*	*tr*	0.22	tr	3.88	*tr*		*tr*	*tr*	*2.05*±2.59
Цинарин	-	-	-	-	-	6.19	-	-	-	*tr*
Кумарин	-	-	-	-	*tr*	0.15	-	-	*tr*	*tr*
транс-2-гидроксикорич қышқылы	0.42	0.58	0.66	0.50	3.78	2.63	0.33	6.49	3.77	2.13±2.18
Мирицетин	-	*tr*	0.34	*tr*	0.05	1.27	-	-	0.43	0.52±0.52
Кверцетин	-	-	-	-	-	0.44	-	-	-	*tr*
транс-корич қышқылы	-	-	-	-	0.10	0.30	-	-	0.19	0.20±0.10
Кемпферол	-	-	-	-	*tr*	0.02	-	-	*tr*	*tr*
Апигенин	-	-	0.01	-	*tr*	-	-	-	0.20	0.11±0.13
Хризин	0.73	1.06	2.46	0.77	*tr*	0.56	0.26	0.67	*tr*	*0.93*±0.72
Нарингенин	5.58	14.82	-	4.56	1.58	-	-	8.03	0.40	5.83±5.19
Гесперетин	-	-	20.34	-	2.58	0.35	-	-	3.50	6.69±9.19

tr: LOQ-ға өте жақын (p<0,05); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

Фенол қышқылдары мен флавоноидты қосылыстар өздерінің тотығуға қарсы қасиеттерімен танымал. Олар бос радикалдарды жоя алады, тотығу стрессін азайтады және жасушаларды зақымданудан қорғай алады. Польша елінің күнбағыс бал үлгілерінен зерттеушілер хлороген қышқылы, кемпферол мен кверцетин фенолды қосылыстарын тапқан [198]. Burcu Aydogan-Coskun, Hacer Coklar, Mehmet Akbulut зерттеушілер күнбағыс-жүгері балынан кемпферол – 3 - гликозидін, кверцетин, хлороген қышқылын, 2,5 – дигидрокси бензой қышқылын жоғары мөлшері анықталды [199]. M. Emin Duru бастаған зерттеу тобы фенолды құрамы диодтық массивтерді анықтау (HPLC-DAD) жүйесімен жоғары өнімді сұйық хроматография арқылы анықталып, барлық зерттелген күнбағыс бал үлгілерінен левулин, галл, п-гидроксибензой, ванилин және п-кумар қышқылдары табылған. Күнбағыс бал сынамаларының классификациясы (НКТ) және (ИКТ) көмегімен талданған. Бұл зерттеуші топтар фенолды қосылыстар мен биологиялық қасиеттердің географиялық шығу тегі бойынша күнбағыс балдарын жіктеуде тиімді екенін көрсетті [200]. Осы анықталған қосылыстарды күнбағыс балының биомаркерлері деп қарастыруға болады және фенолды қосылыстар балдың биологиялық белсенділігіне әсер ететін компоненттер болып келеді.

31-кесте. HPLC-DAD ұсынған күнбағыс балының этилацетат сығындысының (мг/100г) фенолды қосылыстар құрамы.

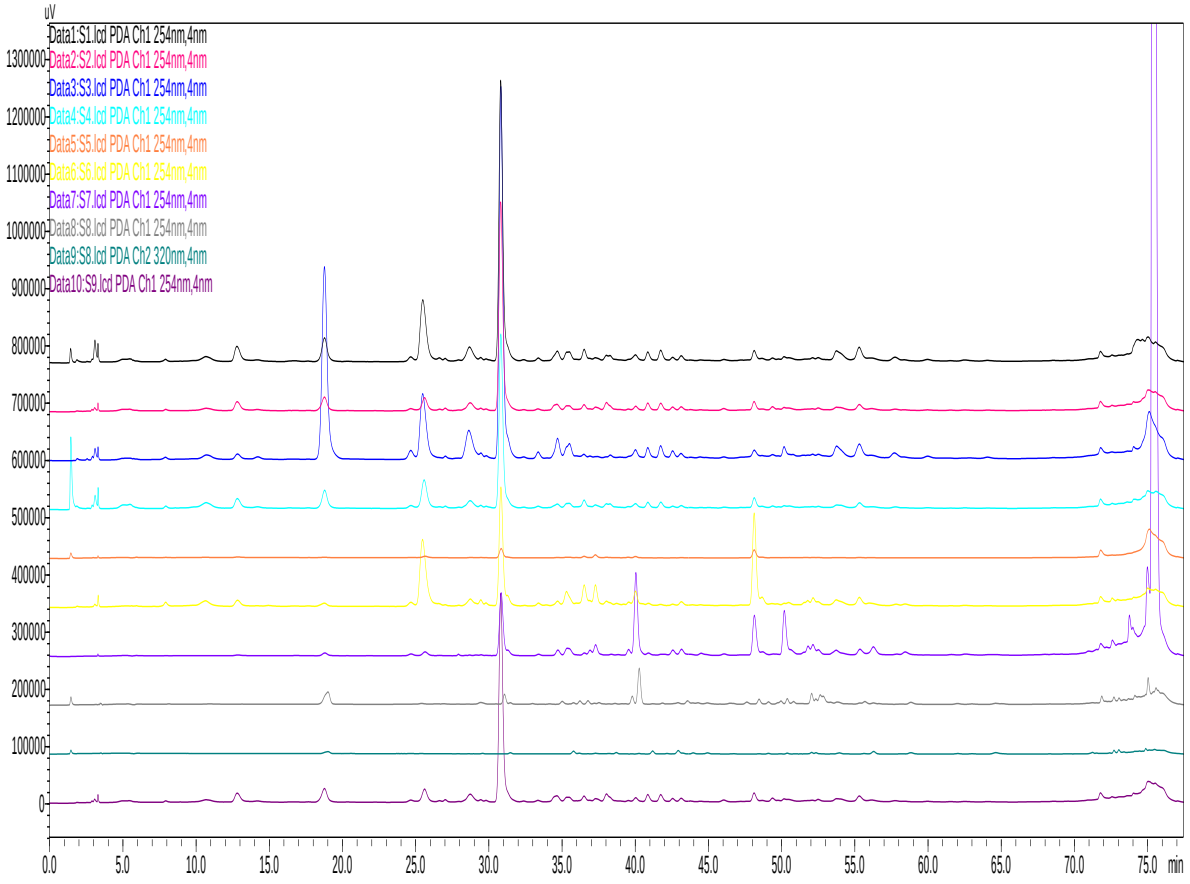
Үлгілер	**S1**	**S2**	**S3**	**S4**	**S8**	**S7**	**S5**	**S6**	**S9**	**Mean±SD *n*:9**
Жиналған аймақтар	**Өскемен үлгілері (*n*:5)**					**Ақмола үлгілері (*n*:1)**	**Алматы үлгілері (*n*:2)**		**Жамбыл үлгілері (*n*:1)**	
100 г балдағы сығындының шығымы (г)	0.69	0.79	0.68	0.75	0.67	0.71	0.72	0.73	0.73	
Фумар қышқылы	19.70	41.91	11.58	23.38	-	1.60	1.35	12.88	-	16.06±14.09
Галл қышқылы	-	-	-	0.233	-	-	-	-	-	*tr*
Протокатех қышқылы	0.138	0.316	0.51	0.188	-	0.11	-	0.248	0.207	0.25±0.14
n-Гидроксибензой қышқылы	4.82	7.41	8.99	4.47	0.11	1.484	0.173	3.06	*tr*	*3.81*±3.25
Ванилин қышқылы	0.37	-	0.97	0.225	0.05	0.192	-	0.08	*tr*	*0.32*±0.34
Кофеин қышқылы	*tr*	0.024	0.95	0.10	-	0.376	*tr*	0.847	-	0.46±0.42
Ванилин	-	-	-	-	-	*tr*	*tr*	-	*tr*	*tr*
Хлороген қышқылы	0.35	-	0.84	0.465	-	4.679	0.151	1.12	-	1.27±1.71

31-кестенің жалғасы

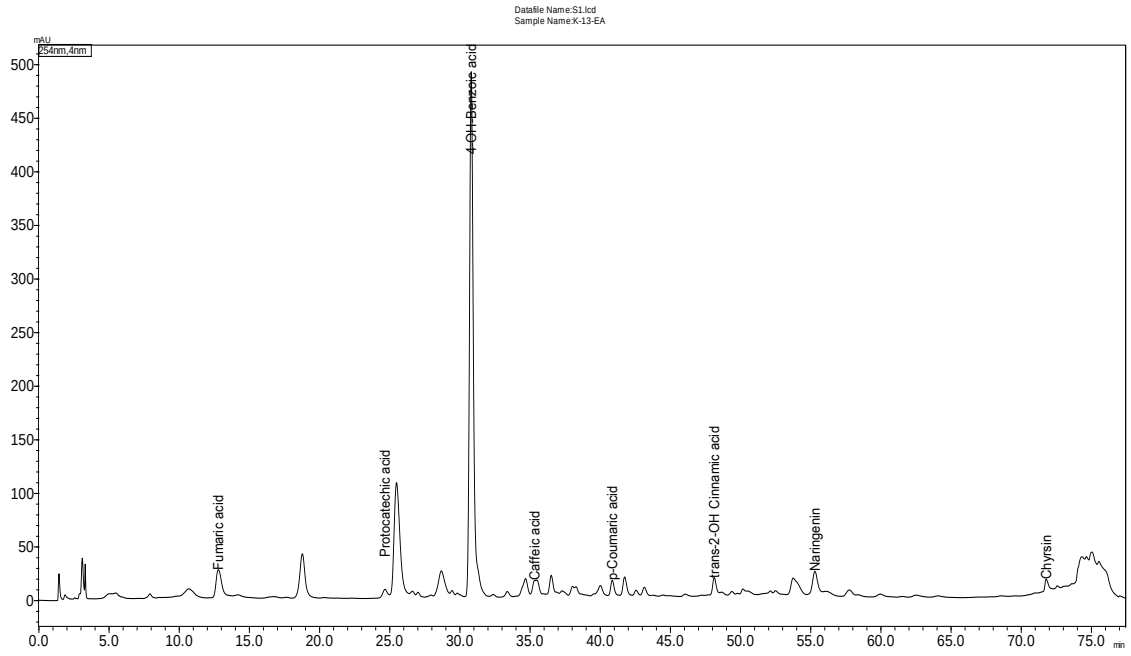
n-Кумар қышқылы	*tr*	*tr*	0.15	tr	2.60	*tr*		*tr*	*tr*	*1.38*±1.73
Цинарин	-	-	-	-	-	4.39	-	-	-	*tr*
Кумарин	-	-	-	-	*tr*	0.11	-	-	*tr*	*tr*
транс-2-гидроксикорич қышқылы	0.29	0.458	0.45	0.375	2.53	1.867	0.238	4.74	2.75	1.52±1.57
Мирицетин	-	*tr*	0.23	*tr*	0.03	0.90	-	-	0.314	0.37±0.37
Кверцетин	-	-	-	-	-	0.312	-	-	-	*tr*
транс-корич қышқылы	-	-	-	-	0.07	0.213	-	-	0.139	0.14±0.07
Кемпферол	-	-	-	-	*tr*	0.014	-	-	*tr*	*tr*
Апигенин	-	-	0.007	-	*tr*	-	-	-	0.146	0.08±0.10
Хризин	0.50	0.837	1.67	0.578	*tr*	0.398	0.187	0.49	*tr*	*0.67*±0.48
Нарингенин	3.85	11.71	-	3.42	1.06	-	-	5.862	0.292	4.37±4.12
Гесперетин	-	-	13.83	-	1.73	0.249	-	-	2.558	4.59±6.23

[tr]: LOQ-ға өте жақын (p<0,05); -: LOQ мәнінен аз. (Шың бар, бірақ сандық емес).

Алынған күнбағыс сынамаларының этилацетат сығындысының құрамындағы фумар қышқылы мен фенолды қосылыстар нәтижелері HPLC-DAD хроматограммаларынан алынды. 22-суретте барлық күнбағыс үлгілерінің, ал 23-суретте S1 күнбағыс сынамасының хроматограммалары көрсетілген.



22-сурет. Күнбағыс бал үлгілерінің этилацетат сығындысының HPLC-DAD хроматограммасы



23-сурет. S1 күнбағыс бал үлгісінің этилацетат сығындысының HPLC-DAD хроматограммасы

3.3.4 Күнбағыс сынамаларының биологиялық белсенділігі

Зерттеуге алынған бал үлгілерінің биологиялық белсенділігін анықтау мақсатында сынамаларға тотығуға қарсы және ферменттерді тежеу белсенділігіне сараптама жасалды. Сол сынамалардың ішінен күнбағыс бал үлгілерінің биологиялық белсенділігі бойынша жүргізілген талдау нәтижелері 32-кестеде берілген. Тотығуға қарсы белсенділікке бал құрамындағы фенолды қосылыстар маңызды рөл атқарады. Анықталған п-гидрокси бензой мен кофеин қышқылдары,нарингенин, хризин фенолды қосылыстар бал белсенділігіне қалай әсер ететініндігі алдыңғы зерттеушілермен анықталған [198].

Талдау барысында *β*-каротин-линолен қышқылының, DPPH$^{\bullet}$, ABTS$^{\bullet+}$, металды хелаттау, CUPRAC сынақтары арқылы үлгілердің тотығуға қарсы белсенділіктері анықталды. *β*-каротин-линолен қышқылының сараптамасы бойынша IC_{50}: 18.44±0.98 бен 37.92±1.06 мг/мл жақсы, ал S6, S7 үлгілері әлсіз белсенділік танытты. β-каротин-линолен қышқылының талдауы липидтердің асқын тотығуын тежейтін және ортадағы бос радикалдар мен синглет оттегін кетіретін антиоксиданттарды түсіндіреді. Демек, күнбағыс үлгілері липидтердің асқын тотығуын жақсы тежей алатындығын дәлелдеуге болады. Ал, DPPH$^{\bullet}$ пен ABTS$^{\bullet+}$, талдаулары бойынша барлық үлгілер әлсіз белсенділік көрсетті.

32 – кесте. Күнбағыс бал үлгілерінің тотығуға қарсы және холинэстераза, уреаза, тирозиназаны тежеу белсенділігі

Үлгілер	Тотығуға қарсы белсенділік					Ферменттерді тежеу белсенділігі			
	***β*-каротин-линолен қышқылының талдауы [a]**	**DPPH$^{\bullet}$ талдауы [a]**	**ABTS$^{\bullet+}$ талдауы [a]**	**Металды хелаттау талдауы [a]**	**CUPRAC талдауы [a]**	***AChE* тежеу талдауы**	***BChE* тежеу талдауы**	**Уреаза тежеу талдауы**	**Тирозиназа тежеу талдауы**
	IC_{50} (мг/мл) [a]				**$A_{0.5}$ (мг/мл)[b]**	**Ингибитор (%)[a] 20 мг/мл**			
1.S1	18.44±0.98	68.85±1.02	79.05±1.80	33.97±1.61	39.20±0.43	15.41±1.05	17.46±1.42	11.91±0.59	11.65±0.47
2.S2	23.36±1.33	76.13±0.85	65.32±1.94	28.47±1.36	34.18±1.05	14.45±0.39	14.28±0.77	10.69±0.74	14.18±1.73
3.S3	24.82±0.57	79.85±1.60	70.18±1.46	16.81±1.17	29.61±0.74	13.33±0.48	22.57±1.54	12.71±0.86	10.35±0.49
4.S4	21.76±1.99	78.90±1.44	68.43±1.17	32.30±0.73	46.73±0.88	17.28±0.57	20.58±0.32	14.64±0.96	12.90±0.69
5.S5	27.20±1.42	>80.00	60.73±1.98	16.47±1.55	11.76±1.03	22.86±0.51	24.75±1.18	8.24±0.61	11.45±0.57
6.S6	55.90±1.86	>80.00	>80.00	57.80±0.60	75.81±0.46	14.88±0.75	19.73±1.27	12.56±0.75	10.43±0.55
7.S7	49.45±0.95	>80.00	>80.00	47.74±0.96	70.63±0.56	14.44±0.65	17.57±0.65	13.64±1.01	10.18±0.88
8.S8	32.25±0.92	>80.00	>80.00	54.81±1.60	>80.0	<10.0	<10.0	10.52±0.75	9.45±0.55

32-кестенің жалғасы

9.S9	37.92±1.06	>80.00	>80.00	44.64±1.96	>80.0	<10.0	<10.0	12.64±1.01	11.11±0.88
БГТ [d]	1.50±0.03	19.55±0.30	12.70±0.10	*NT*	25.41±0.33	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*
α-Токоферол [d]	2.10±0.05	38.20±0.27	34.65±0.52	*NT*	60.51±0.42	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*
ЭДТА [d,e]	*NT*	*NT*	*NT*	5.40±0.22	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*
Галантамин [f]	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	5.50±0.20	42.20±0.35	*NT*	*NT*
Тиокарбамид [f]	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	8.75±0.22	*NT*
5-Гидрокси-2-(гидроксиметил)-4Н-пиран-4-он [f]	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	*NT*	23.50±0.40

[a] IC50 мәндері үш параллельді өлшеудің орташа ± SEM мәнін білдіреді ($p<0.05$).
[b] 0,500 абсорбенция беретін концентрацияға сәйкес келетін A0.50 мәндері үш параллельді өлшеудің ± SEM ортасын білдіреді ($p<0.05$).
[c] Үш параллельді өлшеудің 20 мг/мл ± SEM кезінде пайыздық тежелуі ($p<0.05$).
[d] Оң стандарттардың IC50 мәндері антиоксиданттық талдаулар үшін μг/мл болды.
[e] EDTA: этилендиаминтетрасірке қышқылы.
[f] Фермент тежеу талдаулары үшін 25 μг/мл оң стандарттардың тежелуі (%)
NT: анықталмаған

3.4 Қазақстан бал сынамаларының ұшқыш заттар құрамы

3.4.1 Бал сынамаларынан ұшқыш заттарды ГХ-МС бу-қатты фазалы микроэкстракция әдіспен талдау нәтижелері

HS-SPME–GC/MS көмегімен Қазақстанның әртүрлі аймақтарынан жиналған 7 күнбағыс, 3 қарақұмық, 2 ошаған және 4 жыңғыл бал үлгілерінің ароматты қосылыстары зерттелді [201]. 33-кестеде 16 бал үлгісінің ароматты компоненттерінің нәтижелері (%) көрсетілген. Қышқылдар, спирттер, альдегидтер, күрделі эфирлер, кетондар және терпендік құрылымдарды қоса алғанда, барлығы 76 компонент анықталып, олардың 72-сі нақтыланды. Сондай-ақ, 31-кестеде ароматты қосылыстардың бал түріне және өндірілген географиялық шығу тегіне байланысты пайыздық қатынасы бойынша ерекшеленетіні көрсетілген.

Төрт облыс бойынша жалпы ароматты қосылыстар күнбағыс бал үлгілері үшін кластардың өсу реті бойынша күрделі эфирлер, қышқылдар, көмірсутектер, кетондар, спирттер, альдегидтер, терпендер Өскемен және Алматы облыстары, ал көмірсутектер, кетондар, альдегидтер, спирттер, күрделі эфирлер Ақмола облысы (Көкшетау) үшін болды. Қарақұмық бал үлгілерінің басым кластары спирттер, альдегидтер және терпендер болды. *Tamarix* монофлоралы бал үлгілері үшін

терпендер басым болды, одан кейін спирттер мен альдегидтер болды. Көп гүлді жыңғыл балында негізінен спирттер бар. Алайда, *Agrimonia* бал үлгілеріне географиялық аймақтарға байланысты спирттер мен терпендер кіреді.

33-кесте. Бал сынамаларының жиналған уақыты, аймағы және тозаң құрамының нәтижелері

Сынамалар	Код тар	Жиналған аймақ	Жиналған уақыта	Негізгі тозаң құрамы
1.Sunflower.O.60	S1	Шығыс Қазақстан	Тамыз	*60% Helianthus annuus L.* (Asteraceae) *7% Tamarix subs.;* *3% Fabaceae*
2.Sunflower.O.60	S2	Шығыс Қазақстан	Тамыз	*60% Helianthus annuus L.* (Asteraceae) *5% Tamarix subs.;* *3% Fabaceae*
3.Sunflower.O.55	S3	Шығыс Қазақстан	Тамыз	*55% Helianthus annuus L.* (Asteraceae) *7% Tamarix subs.;* *3% Fabaceae*
4.Sunflower.O.54	S4	Шығыс Қазақстан	Тамыз	*54% Helianthus annuus L.* (Asteraceae) *7% Tamarix subs.;* *2%Fabaceae*
5.Sunflower.A.60	S5	Алматы аймағы	Маусым	*60% Helianthus annuus L.* (Asteraceae) *5% Astraceae;* *3% Fagaceae*
6.Sunflower.A.45	S6	Алматы аймағы	Шілде	*45% Helianthus annuus L.* (Asteraceae) *7% Tamarix subs.;* *1% Fabaceae*
7.Sunflower.K.78	S7	Ақмола облысы	Шілде	*78% Helianthus annuus L.* (Asteraceae) *5% Rosaceae;* *3% Fabaceae*
8.Buckwheat.K.65	KB1	Ақмола облысы	Шілде	*65% Fagopyrum esculentum* *5% Rosaceae;* *3% Fabaceae*
9.Buckwheat.O.60	KB2	Шығыс Қазақстан	Тамыз	*60% Fagopyrum esculentum* *11% Astraceae;* *3% Fagaceae*
10.Buckwheat.A.57	KB3	Алматы аймағы	Шілде	*57%Fagopyrum esculentum* *11% Astraceae* *3% Fagaceae;* *1% Apiaceae*
11. Agrimonia.Z.60	A1	Жамбыл облысы	Шілде	60 %*Agrimania eupatoria* (Rosaceae) 8% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 5% Asteraceae
12.Agrimonia.K.47	A2	Ақмола облысы	Шілде	47% *Agrimonia* subsp. (Rosaceae) 19% *Tamarix* subs.; 10% Asteraceae 3% Apiaceae; 1% Lamiaceae
13.Tamarix.Z.72	T1	Жамбыл облысы	Шілде	72% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 7% Rosaceae 3% Asteraceae; 1% Apiaceae
14.Tamarix.Z.70	T2	Жамбыл облысы	Шілде	70% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 3% Asteraceae
15.Tamarix.O.52	T3	Шығыс Қазақстан	Тамыз	52% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 3% Fabaceae 2% Fagaceae; 1% Apiaceae
16.Tamarix.O.32	T4	Шығыс Қазақстан	Тамыз	32% *Tamarix* subs. (Tamaricaceae) 12% Fabaceae

Жалпы алғанда, күнбағыс бал үлгілерінде терпендер мен альдегидтер басым, ал қарақұмық бал сынамаларында спирт пен терпендер, сондай-ақ жыңғыл балдарында терпендер мен альдегид қосылыстары басымдылық көрсетті. Ароматты қосылыстарға географиялық аймақтар әсер етеді. Дегенмен, бұл зерттеу географиялық аймақтардың ароматты қосылыстарға әсерін елемеуге болатынын көрсетті.

Барлық бал үлгілерінде отыз екі терпен анықталды. *α*-пинен күнбағыс бал үлгілерінде көп және 4.25 пен 12.77% аралығында болды. Ол KB2 (9.07%) қоспағанда, басқа бал үлгілерінде аз мөлшерде дерлік болды. Алматы және Ақмола облыстарынан алынған S5 және S7 үлгілерінен басқа екі терпеноид, атап айтқанда, хотриенол және космен күнбағыс балының үлгілерінде көп болды. Жоғарыда аталған соңғы екі күнбағыс балының құрамында хотриенол мен косменнің мөлшері аз болғанымен, S5 құрамында 1,3,8-*n*-ментатриен (41.20%) және 3,4-диметил ацетофенон (5.31%) көп болды. Екінші жағынан K5 *α*-терпинеолға (8.49%), 1,4-диметил-3-циклогексилметилкетонға (6.81%) және 3,4-диметил ацетофенонға (6.81%) бай. Соңғы төрт қосылыс күнбағыс балының басқа үлгілерінде аз мөлшерде болды. Жыңғыл бал үлгілерінің ішінде Жамбыл облысынан жиналған T1 бал сынамасы ең жоғары жыңғыл тозаңына ие. Оның құрамында негізінен камфен (20.5%), α-терпинеол (11.1%) және *β*-пачулен (9.6%) болды. Тозаң мөлшері ұқсас T2 үлгісінде камфен (8.9%), лимонен (16.6%) және линалоол оксиді (14.5%) болды. Өскеменнен алынған «Жыңғыл» бал үлгілерінің ішінде T3 құрамында D-лимонен (15.3%) және L-борнилацетат (11.7%) болды. Көп гүлді *Tamarix* бал үлгісі де линалоол тотығымен (5.9%) лимоненді (1.9%) қамтиды.

34-кестеге сәйкес, лимонен, дегидро-п-цимен, линалоол оксиді және β-дамасценон жыңғыл балы үшін хемотаксономиялық маркерлер бола алады деп айтуға болады. Дәл осы тұрғыдан алғанда, қарақұмық балының хемотаксономиялық маркерлері ретінде 1,4-диметил-3-циклогексилметилкетон, эвкалиптол, дегидро-п-цимен және α-пиненді ескеруге болады. Сол сияқты, 1,1,4,6-тетраметилиндан және α-терпинеол бірге ошаған балы үшін қарастырылуы мүмкін.

Барлық бал үлгілерінде жеті спирт анықталды. Мұнда β-линалоол, 2-нонен-1-ол, карвакрол, бензил спирті, нонанол, β-терпинеол және 2,3,6-триметилфенол табылды. Күнбағыс балы үлгілерінде анықталған спирттер, нонанол (6.1-11.9%) және бензил спирті (1.0-3.7%) басым спирттер болды. Қарақұмық балының үлгілерінде 2-нонен-1-ол (2.5-33.7%) жоғары пайыздарда (8.6-37.7%) нонанол болды. *Agrimonia* бал үлгілері (32.5-32.8%) және *Tamarix* балы 2-нонен-1-олды (2.6-34.9%) көп мөлшерде құрады.

34-кесте. Бал үлгілерінің құрамындағы ароматты қосылыстар (*tr*: trace less than 0.01%)

Қосылыстар атауы	**Rt**	**RI**	**Мөлшері (%)**															
			Тамыз				**Мау-сым**	**Шілде**		**Шілде**	**Тамыз**	**Шілде**	**Шілде**		**Шілде**		**Тамыз**	
			Күнбағыс балы							**Қарақұмық балы**			**Ошаған балы**		**Жыңғыл балы**			
			1.S1	**2.S2**	**3.S3**	**4.S4**	**5.S5**	**6.S6**	**7.S7**	**8.KB1**	**9.KB2**	**10.KB 3**	**11.A1**	**12.A2**	**13.T1**	**14.T2**	**15.T3**	**16.T4**
Қышқылдар																		
Октан қышқылы	15.576	1210	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	25.4									
Жалпы қышқылдар саны:	15.576	1210	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	25.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Спирттер																		
Бензил спирті	6.599	1010	1.55	1.92	6.57	1	1.07	3.66	2.26									
Нонанол	10.936	1169	11.94	0.1	6.06	10.38	0.1	7.17	0.1	16.35	8.63	37.69	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
β-Терпинеол	12.378	1123								2.08	2.32	1.51						
β-Линалоол	12.457	1145	0.1	0.1	0.1	0.1	0.93	0.1	7.17	0.01	0.01	0.01	15.67	1	0.1	0.1	1.5	15.59
2-Нонен-1-ол	12.587	1152	0.1	0.1	0.1	0.1	0.67	0.1	0.1	33.68	27.19	2.49	32.53	32.8	0.1	34.93	2.57	30.68
2,3,6-Триметил фенол	20.796	1322													7.91	t	0.97	0.93
Жалпы спирттер саны:			13.69	2.22	12.83	11.58	2.77	11.03	9.63	52.12	38.15	41.7	48.21	33.81	8.12	35.04	5.05	47.21
Альдегидтер																		
Бензальдегид	5.653	956	2.8	1.45	3.49	3.37	0.1	3.74	0.1	5.7	5.46	5.85	14.78	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01
Октаналь	6.572	980	2.28	2.17	2.63	1.23	0.1	0.1	1.69	0.1	5.78	0.1	0.1	3.66	0.1	0.1	0.62	5.03
Фенилацетальдегид	9.967	1064	1.74	4.86	2.74	0.96	5.22	7.17	5	12.88	7.71	7.16	0.93	5.44	2.33	0.04	8.7	21.5
м-Метил бензальдегид	11.445	1108	2.69	*t*	5.34	2.02	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	2.38			*t*	*t*	1.99	5.32
(*Z*,*Z*)-3,6-Нонадиен альдегиді	12.321	1122	*t*	*t*	*t*	2.38	3.62	*t*	*t*	*t*	1.33	1.63	0.98	0.84	*t*	*t*	0.51	*t*
Сирень альдегиді А	15.024	1175	0.1	0.1	0.1	0.1	5.09	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.1	1.07	0.1	0.1	2.44	0.1
β-Цитраль	15.526	1202	1.53	1.6	1.92	1.09	1.07	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.1	1.3	17.33	0.1	0.1	0.1
α- Цитраль	15.618	1209													*t*	*t*	3.8	*t*
Сафраналь	16.403	1244	*t*	*t*	*t*	*t*	2.54	*t*	*t*	3.3	*t*	*t*	7.43	4.6	*t*	*t*	1.04	*t*

34-кестенің жалғасы

2-Децен-1-ол	16.755	1251	3.08	11.58	1.25	2.2	0.1	0.1	0.1	0.1	5.48	0.1	0.01	0.01	8.23	17.36	6.27	0.1
α-Метил циннам альдегиді	17.008	1265	*t*	*t*	*t*	*t*	2.85	*t*	*t*						*t*	*t*	0.75	2.16
p-Мента-1-ен-9-альдегиді	17.215	1268													*t*	*t*	2.07	*t*
Кумин альдегиді	17.704	1276	*t*	*t*	*t*	*t*	3.61	*t*	*t*						11.64	*t*	*t*	*t*
2-Ундекан альдегиді	18.914	1295											*t*	1.69				
(*E*)-Циннам альдегиді	19.112	1299											4.52	*t*				
Жалпы альдегидтер саны:			14.22	21.76	17.47	13.35	24.3	11.31	7.09	22.1	25.78	17.24	28.95	18.71	39.74	17.71	28.3	34.32
Эфирлер																		
Метил октан қышқылының эфирі	13.408	1130								*t*	*t*	0.6						
Метил салицил қышқылының эфирі	16.131	1227	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	20.8						*t*	*t*	1.06	1.42
Этил бензилацетат	18.067	1280								*t*	*t*	1.39						
Жалпы эфирлер саны:			0	0	0	0	0	0	20.8	0	0	1.99	0	0	0	0	1.06	1.42
Көмірсутектер																		
(*4Z*)-4-Додецен	15.329	1184	1.33	1.2	1.26	1.09	1.58	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	2.52	1.55	*t*	*t*	1.13	*t*
(3*Z*)-3- Додецен	15.437	1186													*t*	*t*	2.52	*t*
7-Тетрадецен	27.008	1367								2.23	1.44	1.5						
Жалпы көмірсутек саны:			1.33	1.2	1.26	1.09	1.58	0	0	2.23	1.44	1.5	2.52	1.55	0	0	3.65	*t*
Кетондар																		
2-Ацетилфуран	4.425	910								*t*	*t*	5.12						
6-Метил-5-Гептен-2-он	7.613	1030	*t*	*t*	*t*	*t*	1.33	*t*	1.66						*t*	*t*	0.34	0.17
3,4-Диметилацетофенон	9.824	1145	7.61	11.42	7.52	8.06	*t*	6.64	*t*									
4- Оксоизофорон	14.155	1158	2.11	4.34	1.56	1.45	*t*	1.41	1.86	3.65	*t*	*t*						
4-Фенил-2-бутанон	18.061	1282													*t*	*t*	1.09	*t*
2-Гексаноилфуран	18.929	1296								*t*	*t*	1.94						

34-кестенің жалғасы

2'-Аминоацетофенон	20.389	1310											2.1	1.45	*t*	*t*	1.92	*t*
Жалпы кетондар саны:			9.72	15.76	9.08	9.51	1.33	8.05	3.52	3.65	0	7.06	2.1	1.45	0	0	3.35	0.17
Терпендер																		
α-Пинен	5.075	937	11.3	10.36	4.25	9.69	12.77	7.37	5.8	0.1	9.07	0.11	0.1	0.1	0.1	0.1	0.14	0.1
Камфен	6.228	959													19.54	8.89	0.5	t
п -Цимен	7.103	1011	2.39	*t*	3.83	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	0.88						
м-Цимен	7.132	1025	*t*	2.14	*t*	2.06	*t*	*t*	*t*	*t*	1.68	*t*						
о- Цимен	7.156	1028	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	1.49	t						*t*	*t*	*t*	*t*
Лимаонен-1,2-эпоксид	7.834	1035													*t*	*t*	1.05	*t*
п-Аллилтолуол	8.551	1055	4.44	*t*	11.1	*t*	*t*	*t*	*t*									
β-Метилизоаллилбензол	8.572	1071	2.74	6.39	t	4.64	*t*	*t*	*t*									
п - Изопропенил толуол	8.584	1080	*t*	*t*	*t*	1.23	*t*	*t*	*t*									
Хотриенол	11.408	1106	30.81	28.64	20.5	32.78	0.1	47.6	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
1-Метил-2-изопропилбензол	9.248	1043	*t*	*t*	*t*	*t*	4.73	*t*	*t*				*t*	0.68	*t*	*t*	1.21	*t*
Лимонен	9.448	1052	0.1	0.1	0.1	0.1	2.02	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	2.33	16.55	15.39	1.89
Эвкалиптол	9.452	1056								*t*	13.32	4.07	*t*	0.42				
Космен	9.62	1132	5.1	7.68	8.77	5.25	0.1	6.52	0.1	1.79	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Линалоол оксид	11.191	1076	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	2.89	14.9	0.1	14.5	3.06	5.88
α-Терпинен	11.231	1086								9.33	*t*	12.96	*t*	5.6	*t*	*t*	1.4	*t*
Дегидро-п-цимен	12.007	1116	0.1	0.1	0.1	0.1	1.24	0.1	0.1	0.1	2.75	4.36	0.1	2.63	0.1	0.1	2.92	0.1
Тимол	16.8	1254	*t*	*t*	3.14	2.98	*t*	0.77	*t*									
Карвакрол	16.76	1250	0.1	0.1	4.13	4.48	0.1	1.78	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
1,3,8-п- Менатриен	14.101	1155	*t*	*t*	*t*	*t*	41.2	*t*	*t*				*t*	2.24	*t*	*t*	3.36	1.09
1,4-Диметио-3-циклогексил метил кетон	14.406	1166	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	6.81	8	5.25	3.89						
3,4-Диметил ацетофенон	14.432	1168	*t*	*t*	*t*	*t*	5.31	*t*	6.81				*t*	2.77	*t*	*t*	4.81	1.31

34-кестенің жалғасы

цис- Вербенол	14.986	1171	*t*	*t*	*t*	*t*	t	*t*	3.4									
Борнеол	15.256	1183	0.63	0.24	1.16	0.4	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	1.66						
п-Цимен-8-ол	15.923	1215											*t*	0.84	*t*	*t*	1.31	*t*
α-Терпинеол	16.287	1233	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	8.49				4.64	3.64	11.06	*t*	2.09	3.67
транс – 3 - Карен-1-ол	17.38	1270	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*						*t*	*t*	1.16	*t*
4- Метил- изопулегон	17.657	1274													1.77	*t*	1.28	*t*
Карвеол	18.355	1288													*t*	*t*	0.76	*t*
L-Борнил ацетат	19.702	1301													*t*	*t*	11.71	*t*
1,1,4,6-Тетраметилиндан	19.98	1305											4.52	4.68				
1,1,6-триметил-1,2-дигидронафталин	22.172	1336	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	0.32	0.86	2.48	1.2	*t*	*t*	*t*	0.47
β- Дамасценон	23.101	1360	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1	1.26	0.01	0.01	0.01	1.17	1.01	2.31	4.06	3.28	1.13
1,2-Диметокси-4-аллил бензол	23.844	1369													*t*	*t*	1.61	0.78
β-Гурджунен	24.857	1372								*t*	0.78	1.21						
β-Пачулен	24.878	1375	*t*	*t*	*t*	*t*	0.32	*t*	*t*						9.62	*t*	*t*	*t*
β- Кубебен	26.557	1384	*t*	*t*	*t*	*t*	1.65	*t*	*t*									
Терпендер:			57.82	55.86	57.19	63.82	69.95	65.84	33.08	19.37	33.32	30.15	15.94	40.75	46.96	44.23	57.07	16.45
Белгісіз қосылыстар																		
Белгісіз	5.494	948	1.84	0.09	0.97	0.19	*t*	*t*	*t*									
Белгісіз	13.829	1144	1.28	3.1	1.17	0.41	*t*	1.03	*t*									
Белгісіз	17.593	1273													4.95	*t*	*t*	*t*
Белгісіз	22.308	1351													*t*	2.91	1.33	0.39
Жалпы белгісіз қосылыстар саны:			3.12	3.19	2.14	0.6	0	1.03	0	0	0	0	0	0	4.95	2.91	1.33	0.39
Қышқылдар			*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	*t*	25.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Спирттер			13.69	2.22	12.83	11.58	2.77	11.03	9.63	52.12	38.15	41.70	48.21	33.81	8.12	35.04	5.05	47.21
Альдегидтер			14.22	21.76	17.47	13.35	24.30	11.31	7.09	22.10	25.78	17.24	28.95	18.71	39.74	17.71	28.30	34.32
Эфирлер			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	20.80	0.00	0.00	1.99	0.00	0.00	0.00	0.00	1.06	1.42
Көмірсутектер			1.33	1.20	1.26	1.09	1.58	0.00	0.00	2.23	1.44	1.50	2.52	1.55	0.00	0.00	3.65	0.00

34-кестенің жалғасы

Кетондар			9.72	15.76	9.08	9.51	1.33	8.05	3.52	3.65	0.00	7.06	2.10	1.45	0.00	0.00	3.35	0.17
Терпендер			57.82	55.86	57.19	63.82	69.95	65.84	33.08	19.37	33.32	30.15	15.94	40.75	46.96	44.23	57.07	16.45
Белгісіз			3.12	3.19	2.14	0.60	0.00	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.95	2.91	1.33	0.39
Жалпы			99.90	99.99	99.97	99.95	99.93	97.26	99.52	99.47	98.69	99.64	97.72	96.27	99.77	99.89	99.81	99.96

Спирттер бойынша нонанол және бензил спиртін күнбағыс балы үшін таксономиялық маркерлер ретінде қарастыруға болады, ал қарақұмық балы үшін нонанол және 2-нонен-1-ол, жыңғыл мен ошаған балы үшін 2-нонен-1-ол.

Альдегидтер зерттелген үлгілердегі үшінші негізгі құрамы болды. Барлық бал үлгілерінде он бес альдегид анықталды. Күнбағыс балы үлгілерінде октаналь (0.1-2.6%), фенилацетальдегид (1.0-7.2%), бензальдегид (0.1-3.7%), β-цитраль (0.1-1.92%) және 2-децен-1-аль (0.1-11.6%) сияқты альдегидтер; қарақұмық балында фенилацетальдегид (1.0-7.7%) және бензальдегид (5.5-14.8%); ошаған бал үлгілерінде (E)-циннамальдегид және сафран альдегиді анықталды.

Барлық зерттелген бал үлгілерінде анықталған ұшқыш заттар: хотриенол, лимонен, космен, α-пинен, β-линалоол, 2-нонен-1-ол, карвакрол, 2-децен-1-аль, дегидро-п-цимен, β-цитраль, сирень альдегиді А, бензальдегид, β-дамасценон, октаналь, α-цитраль, линалоол оксиді және нонанол.

Алдыңғы зерттеулер линалоол оксиді, сафран альдегиді, α-пинен, п-цимен, лимонен, борнеол, дамасценон, сирень альдегиді А, сирень альдегиді В, бензальдегид, октаналь, октанол, фенилацетальдегид, нонанол, кейбіреулері, монотерпеноидтар географиялық аймаққа байланысты балдың әртүрлі түрлерінің ароматты қосылыстары болып табылады [202–206].

Қазақстандық бал үлгілерінің ароматты қосылыстары бойынша зерттеулер аз. Бутан қышқылы, 2-метил-бутан, 3-метилбутан, пентан қышқылы, гексан қышқылы және 2-этил-гексан қышқылы биомаркерлер ретінде қарастырылды [6]. Жақында жүргізілген тағы бір зерттеуде олардың ароматты қосылыстары үшін екі көп гүлді бал үлгілері зерттелді және *цис*-линалоол оксиді, *транс*-линалоол оксиді, β-дамасценон, бензил спирті, фенилэтил спирті, γ-эвдесмол, α-эвдесмол, β-эвдесмол анықталған [203]. Мамедова мен Әлімжанова (2023) көп гүлді және монофлоралы далалық және тау балы үлгілерінің ароматты қосылыстарын бу-қатты фазалық микроэкстракция әдісі арқылы зерттеген. Осы зерттеу бойынша

алынған нәтижелер мен әдебиеттерде балдың географиялық шығу тегіне байланысты сандық және сапалық ұқсастықтар мен айырмашылықтар бар [5,6,207].

Біздің зерттеуде мелиссопалинологиялық талдау арқылы төрт түрлі аймақтан жиналған әртүрлі монофлоралы бал үлгілерін егжей-тегжейлі зерттеу жүргізілді. Алдыңғы зерттеулер осы зерттеуде анықталған қосылыстардың кейбірімен сәйкес келеді. Дегенмен, балдың ароматты қосылыстарын талдау үшін қолданылатын әдістер ароматты қосылыстарды әртүрлі анықтауға әкелуі мүмкін.

Жеті түрлі елдің күнбағыс балындағы негізгі ароматты қосылыстар 3-метил-3-бутен-1-ол, 3-метил-2-бутанол, 1-бутанол спирті және α-пинен [208–210]. Әртүрлі елдердегі қарақұмық балының жалпы ароматты қосылыстары 3-метилбутан альдегиді, 2-метилбутан альдегиді және изовалериан қышқылы болған [1,209,211,212] балдың өзіне тән қосылыстары болып табылады [213].

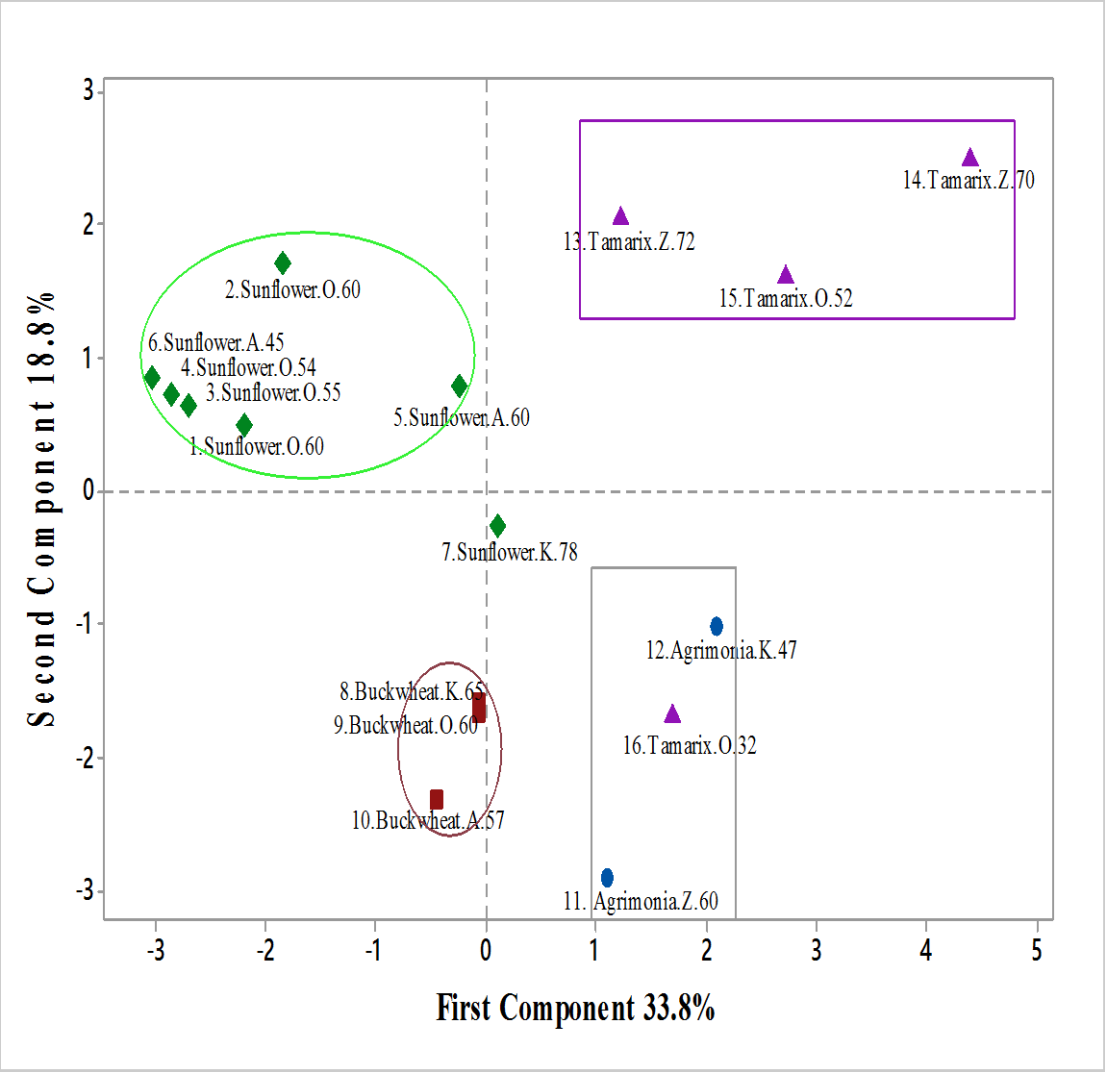
Балдың хош иісі өте күрделі және жартылай ұшпа және ұшпа қосылыстардың көптеген түрлерін қамтиды. Келтірілген ароматты қосылыстардың құрамы көбінесе қолданылатын процедураға байланысты келеді [214].

3.4.2 Бал сынамаларындағы ароматты қосылыстар (ұшқыш заттар) құрамына статистикалық талдау

Бал үлгілерінің хош иістендіргіштерін айқындау мақсатында хемометриялық талдау нәтижелері Қазақстанның әртүрлі аймақтарында (Өскемен, Алматы, Көкшетау, Жамбыл) жиналған балдың ароматты қосылыстары HS-SPME/GC-MS көмегімен анықталды. Мұнда жыңғыл, күнбағыс, ошаған және қарақұмық бал түрлерінің 16 үлгісінде ұшқыш заттары талданды. 33-кестеде бал үлгілерінің кодтары, жинау аймағы, жинау мезгілі, бал түрі және тозаң пайызы көрсетілген. Хемометриялық талдау HS-SPME/GC-MS нәтижелерінен алынған деректердің негіздерін қолдану арқылы орындалды. Барлық статистикалық есептеулер үшін Minitab 17.0 бағдарламасы пайдаланылды. Хемометриялық талдаулар 16 кең таралған бал үлгілерінің ароматты құрамдастардың мөлшерін пайдалана отырып жүргізілді және талдау меншікті мәндері бір-бірінен жоғары алты негізгі компонентті анықтады. Алғашқы екі негізгі компонент дисперсиясының 52.6% түсіндіреді. Негізгі компонент талдаудан (НКТ) алынған бал және жүктеу графиктері сәйкесінше 24 және 25-суреттерде келтірілген. Балдың графигіне сәйкес ароматты қосылыстар бойынша бал түрлері (жыңғыл, күнбағыс, ошаған, қарақұмық) ерекшеленді.

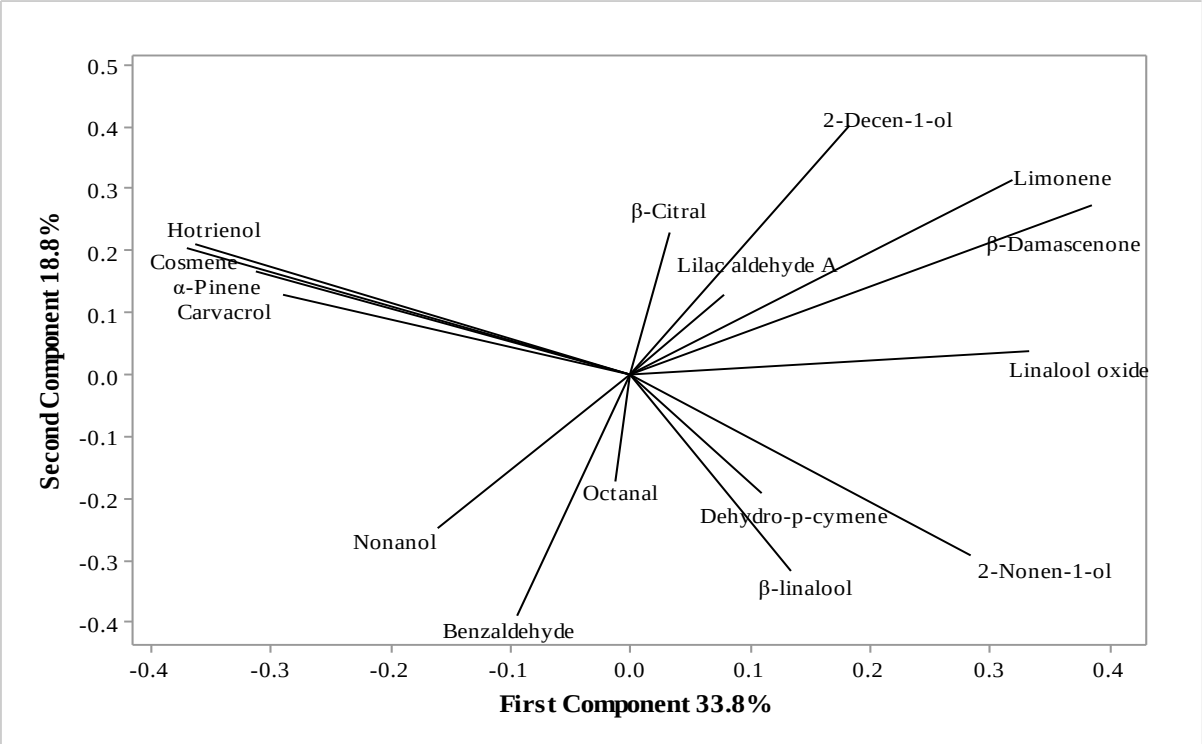
Күнбағыс балының басым компоненттері хотриенол, космен, α-пинен және карвакрол болды. Екінші жағынан, нонанол, бензальдегид, октанол, дегидро-п-

цимен және β - линалоол қарақұмық балының жетекші компоненттері болды, ал β- цитраль, сирень альдегиді А, лимонен, β-дамасценон, линалоол оксиді жыңғыл балының және дегидро-п-цимен, β-линалоол, 2-нонен-1-ол линалоол оксиді ошаған балының басым қосылыстар екендігі анықталды. Балдың әрбір түрі үшін жоғарыда аталған ароматты қосылыстар бал түрлерін ажыратуға қатысатын ең тиімді компоненттер болып табылады. 16 түрлі бал үлгілерінің ароматты қосылыстарға арналған НКТ талдауы аймақтық, маусымдық немесе уақытқа тәуелді дифференциацияны көрсетеді. Бал түрлерінің арасындағы айырмашылық балдық графикте байқалады (24-сурет).

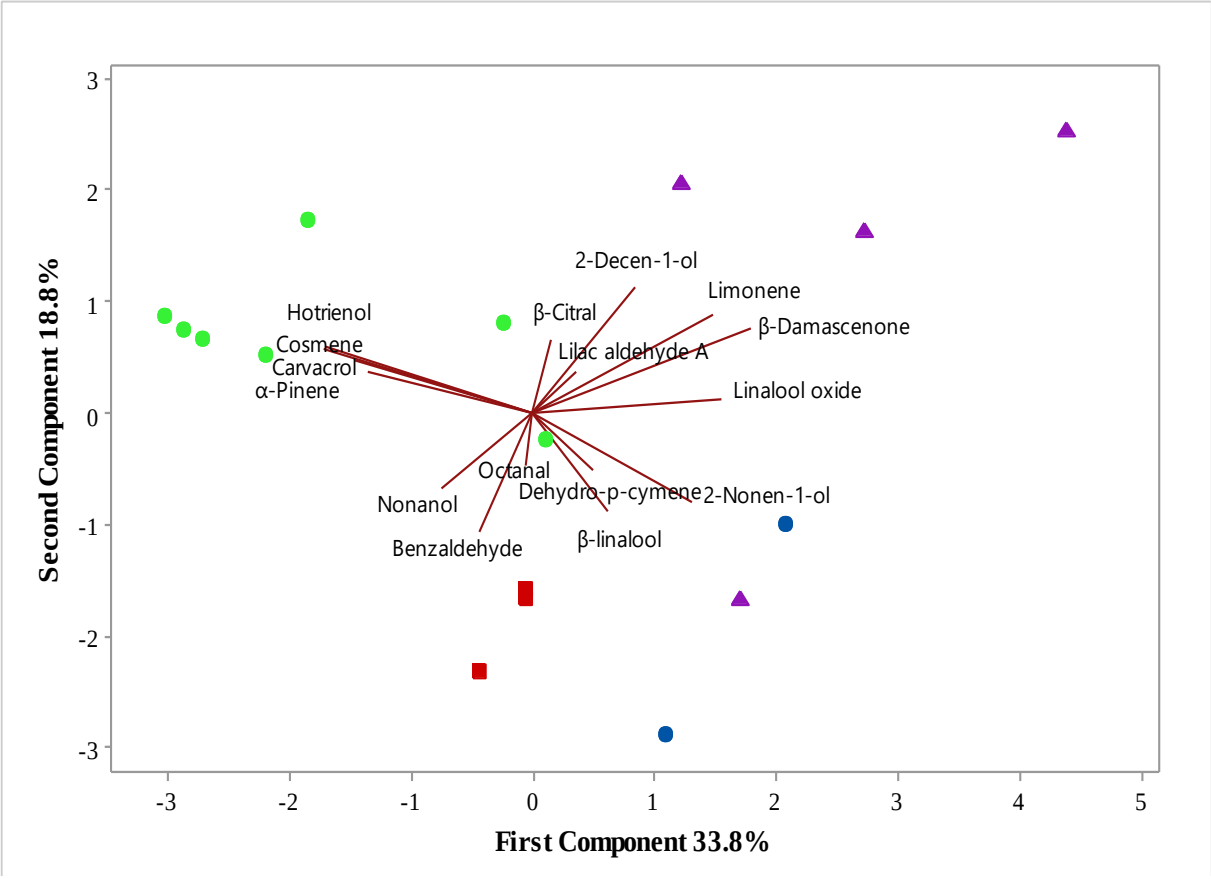


24-сурет. Қазақстанда жиналған бал үлгілерінің құрамындағы ароматты қосылыстарды бағалау графигі

(♦ Күнбағыс балы ■ Қарақұмық балы ▲ Жыңғыл балы ● Ошаған балы)



25-сурет. Қазақстанда жиналған бал үлгілерінің құрамындағы ароматты қосылыстарының жүктеме графигі



26-сурет. Қазақстан бал сынамаларының ұшқыш заттарының биплоттық графигі (♦ Күнбағыс балы ■ Қарақұмық балы ▲ Жыңғыл балы ● Ошаған балы)

35-кесте. Негізгі компоненттік талдаулардағы бал үлгілерінің жүктемесі, меншікті мәні, дисперсия % және жинақталған дисперсия % мәндері

Қосылыстар	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
α-Пинен	-0.313	0.166	0.083	-0.397	-0.037	0.058
Бензальдегид	-0.095	-0.389	-0.124	**0.319**	0.121	0.297
Октан альдегиді	-0.013	-0.171	-0.204	-0.444	-0.370	-0.466
Хотриенол	-0.364	0.210	-0.181	0.056	-0.157	0.143
Лимонен	**0.319**	**0.313**	0.058	0.104	-0.164	0.311
Космен	-0.371	0.204	-0.215	0.070	-0.183	0.078
Нонанол	-0.162	-0.249	**0.362**	**0.420**	-0.241	-0.045
Линалоол оксиді	**0.333**	0.038	-0.185	-0.065	-0.356	0.054
Дегидро-п-цимен	0.109	-0.191	**0.534**	0.003	-0.316	-0.092
β-Линалоол	0.134	-0.317	-0.354	-0.167	0.333	0.166
2-Нонен-1-ол	**0.284**	-0.292	-0.278	-0.001	-0.222	0.030
Карвакрол	-0.291	0.130	-0.168	0.095	-0.131	0.179
Сирень альдегиді А	0.078	0.129	**0.397**	-0.462	0.209	0.343
β-Цитраль	0.033	0.230	0.014	0.211	0.455	-0.591
2-Децен-1-ол	0.182	**0.402**	-0.106	0.184	-0.215	-0.120
β-Дамасценон	**0.385**	**0.273**	-0.064	0.126	0.064	0.110
Меншікті мәні	4.64	2.78	1.98	1.56	1.42	1.15
Дисперсия (%)	33.80	18.80	11.30	9.70	7.80	7.50
Кумулятивтік (%)	52.60	63.90	73.60	81.40	88.80	96.30

35-кестеде PC1 үшін қою түстермен көрсетілген лимонен, линалоол оксиді, 2-нонен-1-ол және *β*-дамасценон сияқты ароматты қосылыстар 5 бал үлгісінің басым айнымалылары екені байқалды (A2, T1, T2, T3 және T4), 34-кестеде PC1 үшін қою түстермен көрсетілген. Сол сияқты, PC2-де ароматты қосылыстар 2-децен-1-ол, *β*-дамасценон және лимонен T1, T2, T3 және S2 үлгілері басқалармен салыстырғанда, нонанол, дегидро-п-цимен және сирень альдегиді А PC3 үшін негізгі компоненттер болып табылады. Негізгі құрамдас талдау нәтижесінде бал үлгілері жиналған аймақтар мен тозаңдар пайыздары бойынша орташа ұқсас екендігі НКТ ұпай графигінде көрінеді; керісінше, бал үлгілерінің түрі (қарақұмық, күнбағыс, жыңғыл және ошаған) төрт топтың қалыптасуына себеп болды (36-кесте).

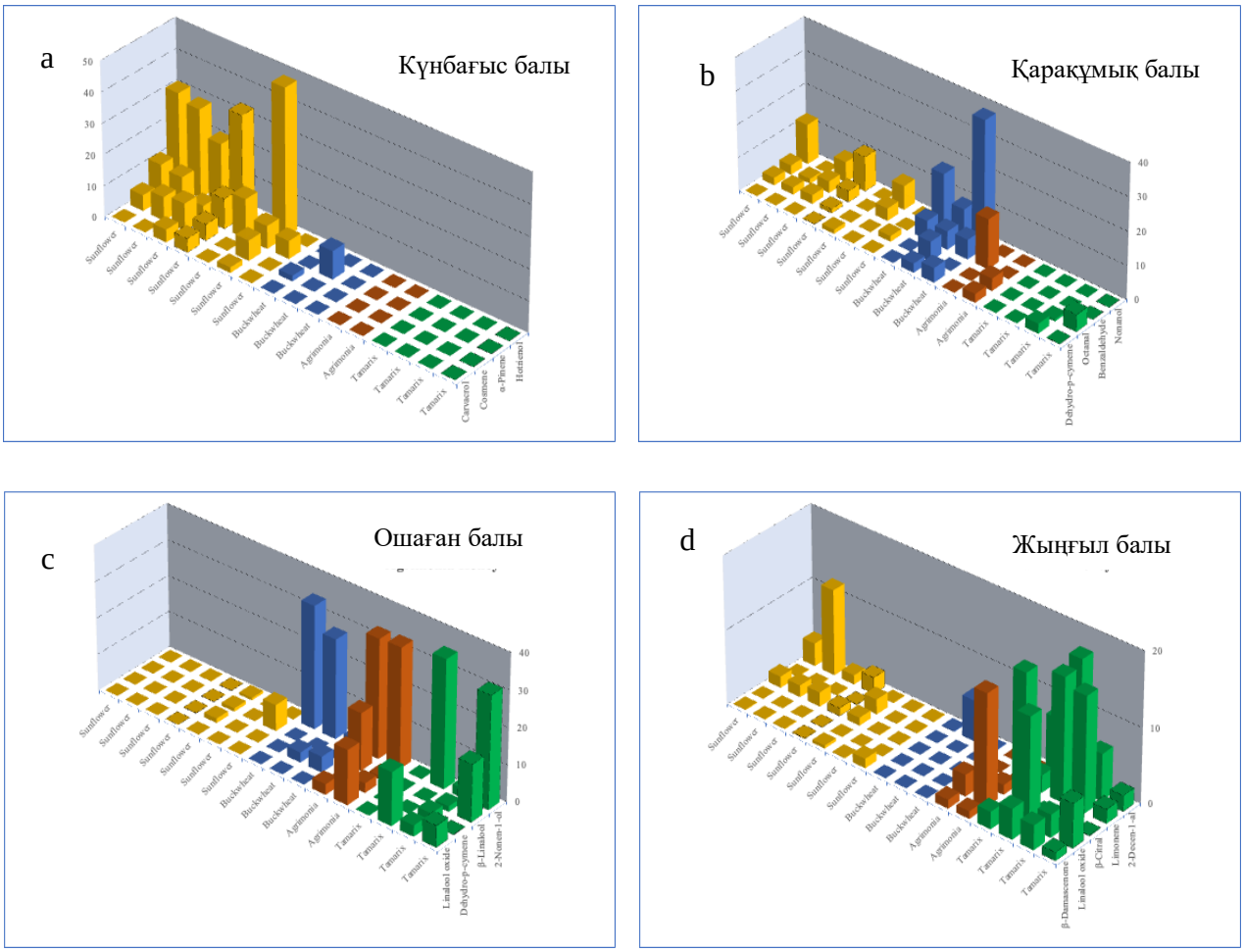
Қорытындылай келе, Қазақстанның әртүрлі аймақтарынан жиналған балдың төрт түрінің ароматты қосылыстары химометриялық талдаумен бірге егжей-тегжейлі зерттелді. Ароматты қосылыстардың көбі терпендер, спирттер және альдегидтер болды. Хемометриялық талдау нәтижесінде бірегей ароматты қосылыстарға сәйкес төрт түрлі бал үлгілері топтастырылды. Әр монофлоралы бал сынамаларын өзара салыстырған кезде бал өндіру аймақтары әрбір бал үлгісінің кластерленуіне азырақ әсер етті. Хемометриялық талдау Қазақстанда алынатын күнбағыс, жыңғыл, ошаған және қарақұмық балының басым қосылыстарын анық көрсетті.

36-кесте. Жиналған бал үлгілерінің бағалау мәндері

Сынамалар	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
1.S1	-2.180	0.506	-0.060	-0.250	-0.302	-0.325
2.S2	-1.839	1.722	-0.774	-0.399	-0.506	-0.525
3.S3	-2.698	0.642	-0.999	0.303	-0.500	0.056
4.S4	-3.015	0.855	-0.559	0.349	-0.450	0.601
5.S5	-0.231	0.787	**2.439**	-2.580	1.496	1.185
6.S6	-2.849	0.741	-0.506	0.482	-0.116	0.922
7.S7	0.113	-0.252	-0.224	-0.883	1.111	-0.200
8.KB1	-0.057	-1.659	0.080	1.253	0.163	0.234
9.KB2	-0.061	-1.584	0.458	-1.007	-1.487	-1.416
10.KB3	-0.443	-2.315	**3.129**	2.135	-0.770	-0.228
11. A1	1.112	-2.901	-1.837	0.836	1.813	1.588
12.A2	**2.097**	-1.020	0.023	-1.201	-1.416	-0.852
13.T1	**1.229**	**2.050**	0.194	1.455	2.529	-2.480
14.T2	**4.390**	**2.506**	-1.135	1.189	-1.562	0.912
15.T3	**2.726**	1.622	1.727	-0.127	-0.121	1.176
16.T4	**1.706**	-1.698	-1.956	-1.555	0.119	-0.648

Алынған нәтижелер мен хемометриялық талдауды бірге бағалағанда, әрбір бал үшін басым ароматты қосылыстар маркер қосылыстары ретінде пайдаланылуы мүмкін деген қорытындыға келеді. Алайда, одан әрі ұзақ уақыт бойы жүргізілген зерттеулер Қазақстанда шығарылатын әртүрлі балдың хемотаксономиялық маркерлерін дәлелдейді.

27-суреттегі монофлоралды бал үлгілерінің хемометриялық талдауы әрбір монофлоралды бал үшін басым ароматты қосылыстарды көрсетеді. 23а-суретте күнбағыс балындағы хотриенол, космен, карвакрол және α-пиненнің көптігі көрсетілген. Бұл қосылыстар арқылы күнбағыс балын қарақұмық, ошаған және жыңғыл балынан ажыратуға болады. Бір қарақұмық балы (KB2) күнбағыс үлгісіне ұқсас (S7). Күнбағыс балы кристалды және кремді болып келеді. Екінші жағынан, қарақұмық балы қою түсті, сұйық және тұтқыр болады. Тұтынушы бұл үлгілерді оңай ажырата алады. Бұл нәтижелер, сонымен қатар, қарақұмық балын фальсификациялағанда немесе күнбағыс гүлінің балымен араластырған кезде тек α-пиненнің арақатынасын пайдаланып фальсификацияны шешуге болмайтынын көрсетеді.



27-сурет. Негізгі ароматты қосылыстарға сәйкес монофлоралды бал сынамаларының мөлшері: (a) Барлық бал сынамаларындағы күнбағыс балының ароматты қосылыстарын салыстыру; (b) Барлық бал сынамаларындағы қарақұмық балының ароматты қосылыстарын салыстыру; (c) Барлық бал сынамаларындағы ошаған балының ароматты қосылыстарын салыстыру; (d) Барлық бал сынамаларындағы жыңғыл балының ароматты қосылыстарын салыстыру.

27b-суретте қарақұмық үлгілеріндегі дегидро-п-цимен, октаналь, бензальдегид және нонанолдың көптігі көрсетілген. Бұл қосылыстар күнбағыс, ошаған және жыңғыл балын ажырату үшін пайдаланылуы мүмкін. Күнбағыс балы қарақұмық балының негізгі компоненттерін қамтиды. Алайда, егер қарақұмық балы (бағалы) күнбағыс өнімімен (аз құнды) араласса, негізгі компоненттерді зерттеу дәлірек нәтиже береді. Екінші жағынан, бір ошаған балы (A1) құрамында бензальдегидтің жоғары концентрациясы бар. Ошаған мен қарақұмық балын ұшқыш заттар бойынша ажыратуға болады. Қарақұмық балындағы үш негізгі қосылыс ошаған үлгілерінде жоқ.

27b-суретте ошаған балындағы дегидро-п-цименнің, линалоол оксидінің, β-линалолдың және 2-нонен-1-олдың көптігі көрсетілген. Бұл ұшпа қосылыстарды сипаттау үшін көбірек ошаған үлгілерін зерттеу керек.

27d суретінде жыңғыл бал өніміндегі β-дамасценон, линалоол оксиді, β-цитраль, 2-децен-1-аль және лимонен концентрациялары көрсетілген. 27d-суретте ошаған балы жыңғыл бал үлгілерінің негізгі ұшпа заттарына ең ұқсас екенін көрсетеді. 27b-суретте линалоол оксиді ошаған балының негізгі құрамдас бөлігі болып табылатынын көрсетеді. Сондықтан линалоол оксидінен басқа негізгі қосылыстарды бағалау маңыздырақ нәтиже береді. Дегенмен, жыңғыл балы күнбағыс пен қарақұмық балынан β-дамасценон, линалоол оксиді, β-цитраль және лимонен құрамы бойынша оңай ажыратылады.

Сонымен қатар, әрбір бал үлгісінің ароматты қосылыстары жиналатын аймақтарына сәйкес ішінара айырмашылықтарға ие. Хемометриялық талдау ішінара айырмашылықтарды елемейді, бірақ ароматты қосылыстар кестесі балдың бір түрі арасындағы жиналатын аймақтардың айырмашылығын көрсетеді. Екінші жағынан, бал түрлерімен салыстырғанда жиналатын аймақтардың айырмашылығы топтастыруға азырақ әсер етеді. Барлық бал үлгілері бір-бірінен ерекше ароматты қосылыстармен ерекшеленеді.

3.5 Прополис сынамалары

Прополис үлгілері Қазақстанның үш аймағынан алынды (37-кесте). Алынған үлгілерге петролейн эфир еріткішімен 1:5 қатынаста, 24 сағатқа қалдырылып, мацерация әдісімен экстракция жүргізілді. Бұл 5 рет қайталанды. Жиналған үлгілер вакуумды буландырғышпен айдалды. Алынған петролейн эфир сығындысы лиофильді құрғатқышта кептіріліп, өлшеп, талдауға дейін тоңазытқышта қалдырылды, осыдан кейін ГХ-МС әдісі арқылы прополис үлгілерінің құрамындағы органикалық қосылыстарды талдауға жіберілді.

37-кесте. Прополис үлгілерінің жиналған аймағы, уақыты

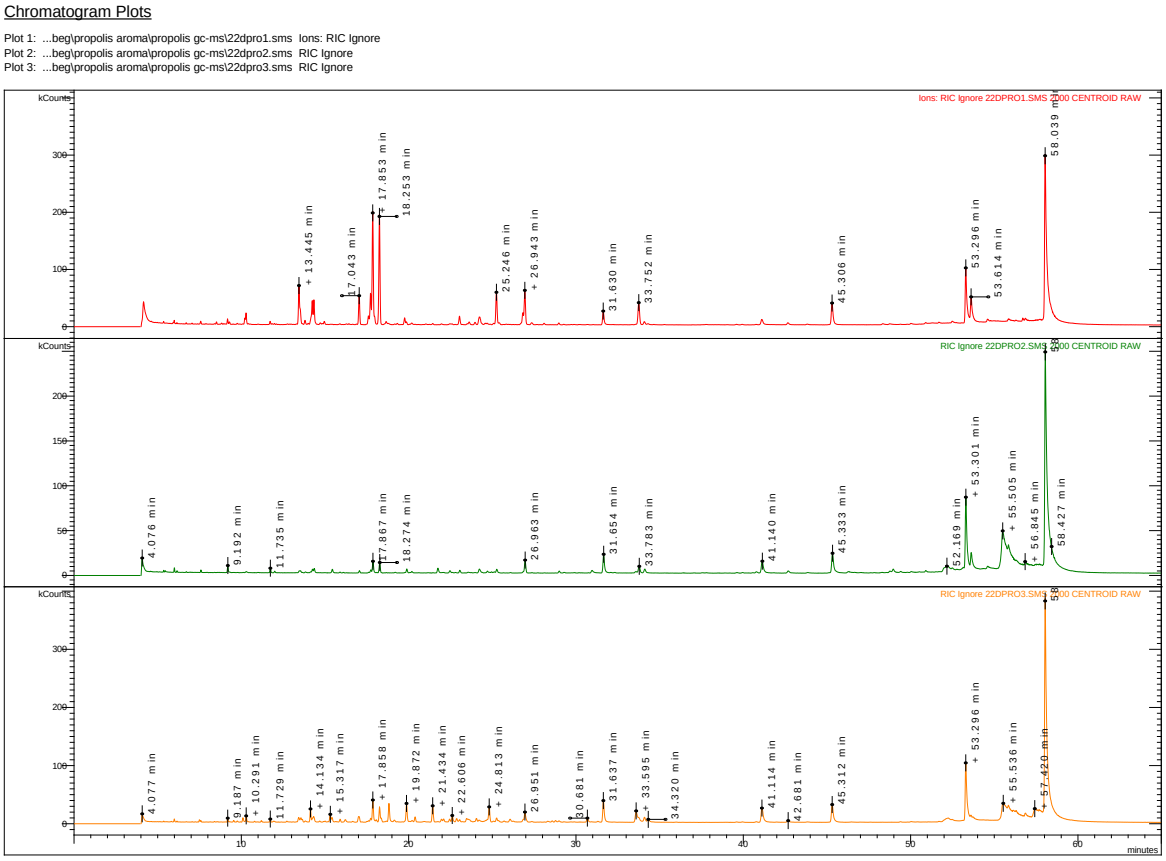
№	Ара өнімі	Үлгілер	Жиналған аймақ	Жиналған уақыт
1	Прополис	Pro-1	Оңтүстік Қазақстан аймағы (Жамбыл облысы)	Маусым
2		Pro-2	Шығыс Қазақстан аймағы (Шығыс Қазақстан облысы)	Тамыз
3		Pro-3	Солтүстік Қазақстан аймағы (Ақмола облысы)	Шілде

Қалған прополис қалдығын этанол еріткішімен 1:5 қатынаста, мацерация әдісін қолданып, 5 рет қайталап, вакуумды сулы буландырғышпен этанол

сығындысы алынды. Сұйық күйде алынған этанол сығындысы құрғатылып, өлшеніп, талдау жұмыстары басталғанға дейін тоңазытқышта сақталды. Алынған прополис үлгілері HPLC-DAD және БФ-ҚФМЭ/ГХ-МС әдістері арқылы құрамындағы фенолды және ұшпа заттарды анықтауға жұмсалды.

3.5.1 Прополис үлгілерінің құрамын ГХ-МС әдісі арқылы химиялық талдау

Прополистің петролейн эфир сығындысының органикалық қосылыстар құрамын анықтау үшін ГХ-МС әдісі қолданылып, алынған хроматограммма нәтижелері 28-суретте көрсетілген. Хроматограмманы талдау барысында прополис үлгілерінен отыз бір қосылыс анықталды және алынған қосылыстар 38-кестеде берілген. Нәтижелер бойынша гептакозан, α-эудесмол, β-эудесмол, пентакозан, трикозан, пальмитин қышқылы, бензил корич қышқылы барлық үлгілерде байқалды. Алайда, Pro-1 үлгісінде гептакозан 37.65%, α-эудесмол 14.46%, β-эудесмол 14.03%, пентакозан 9.70%, трикозан 4.23%, бензил корич қышқылы 3.83%, пальмитин қышқылы 2.24%; Pro-2 үлгісінде гептакозан 64.33%, пентакозан 16.63%, трикозан 5.65%, пальмитин қышқылы 3.98%, β-эудесмол 1.66%, α-эудесмол 1.57%, бензил корич қышқылы 1.43%; Pro-3 үлгілерінде гептакозан 55.54%, пентакозан 11.02%, трикозан 3.95%, пальмитин қышқылы 3.80%, α-эудесмол 3.07%, β-эудесмол 2.05%, τ- эудесмол 1.12% болды.



28-сурет. Прополистің петролейн эфир экстрактысының ГХ-МС хроматограммасы

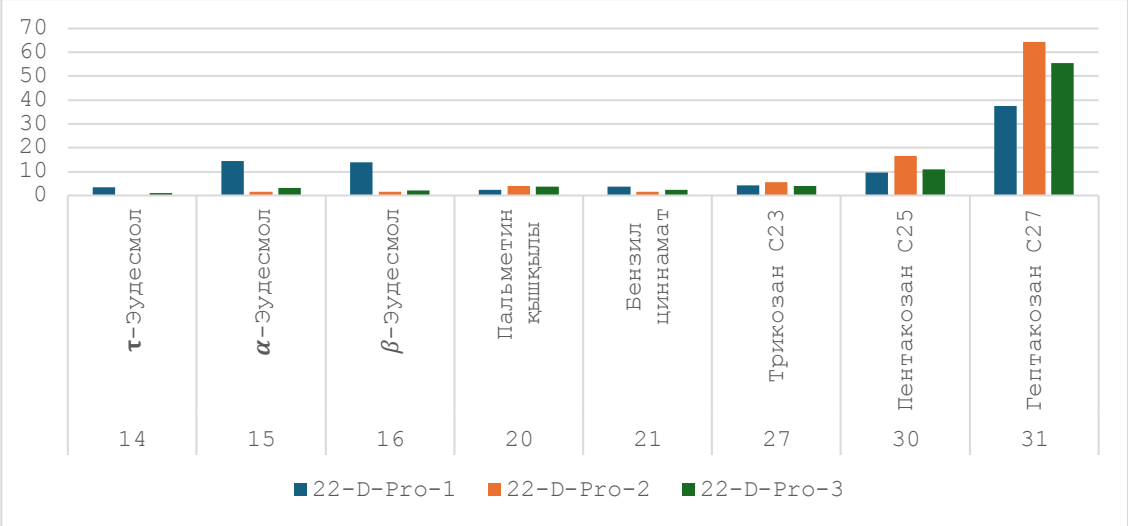
Прополистің петролейн эфир экстрактысынан алынған хроматограммалар негізінде талдау жұмыстары жасалып, нәтижесінде 31 химиялық қосылыс анықталып, алынған мәліметтер 38-кестеге әр прополис сынамаларына сәйкес өңделіп енгізілді.

38-кесте. Прополистің петролейн эфир экстрактысының құрамындағы органикалық қосылыстар, %.

№	RT	RI	Қосылыстар атауы	Pro-1	Pro-2	Pro-3
1	5.990	1370	7-тетрадецен	*tr*	*tr*	*tr*
2	7.566	1453	Декон карбон қышқылы	*tr*	*tr*	*tr*
3	9.192	1494	ВНТ	t	0.73	0.37
4	10.096	1545	Ванилин	-	-	0.42
5	10.291	1546	Корич қышқылы	-	-	0.56
6	11.735	1588	Гексадецен	*tr*	0.58	0.32
7	13.445		Белгісіз	5.05	*tr*	0.63
8	14.134	1650	Додекон қышқылы	*tr*	*tr*	1.53
9	14.237		Белгісіз	2.60	*tr*	*tr*
10	14.338		Белгісіз	2.64	*tr*	*tr*
11	14.320		Белгісіз	-	-	1.28
12	15.317		Белгісіз	-	-	1.06
13	15.424	1670	Бисабалол	-	*tr*	0.53
14	17.043	1750	τ-Эудесмол	3.56	*tr*	1.12
15	17.853	1750	α-Эудесмол	14.46	1.57	3.07
16	18.253	1750	β-Эудесмол	14.03	1.66	2.05
17	18.819	1720	Бензилбензоат	-	-	2.47
18	22.606	1844	Миристин қышқылы	*tr*	*tr*	0.98
19	24.813	1900	Нанодекан қышқылы С19	-	*tr*	1.90
20	31.630	2041	Пальмитин қышқылы	2.24	3.98	3.80
21	33.752	2095	Бензил корич қышқылы	3.83	1.43	2.45
22	34.096	2100	Монокозан С21	*tr*	*tr*	0.62
23	34.320	2102	Ферул қышқылы	*tr*	*tr*	0.44
24		2214	Ленолен қышқылы	-	*tr*	*tr*
25	41.114	2216	Олеин қышқылы	*tr*	3.45	3.61
26	42.681	2247	Стеарин қышқылы	*tr*	*tr*	0.29
27	45.306	2300	Трикозан С23	4.23	5.65	3.95
28		2400	Тетракозан С24	*tr*	*tr*	*tr*
29		2419	*цис*-11-Эйкосон қышқылы	*tr*	*tr*	-
30	53.296	2500	Пентакозан С25	9.70	16.63	11.02
31	58.039	2700	Гептакозан С27	37.65	64.33	55.54

38-кесте бойынша прополис құрамынан органикалық қосылыстарды анықтау барысында барлық сынамада жоғары мөлшерде гептакозан, пентакозан, α-эудесмол, β-эудесмол, τ-эудесмол, трикозан анықталды.

Диаграммада (29-сурет) алынған нәтиже негізінде прополиске тән қосылыстардың көп мөлшерде екендігін байқауға болады. Бұл қосылыстар алынған прополис сынамаларының шынайлығын көрсете алады. A. I Rushdi, N. Adgaba, және т.б. бастаған зерттеуші топ прополис құрамындағы алкан, тритерпеноид, карбон қышқылдар, эфирлер құрамы қаралып, гептакозан мөлшерінің көп мөлшері байқалды [215]. Сараптама барысында анықталған қосылыстар басқа елдердің прополистерінің құрамын зерттеу жұмыстарымен сәйкес келетіндігін көрсетеді [218–220]. Осы зерттеулерге сүйене отырып, гептакозан, пентакозан, α-эудесмол, β-эудесмол, τ-эудесмол қосылыстар прополистің биомаркері бола алатындығына көз жеткізуге болады.



29-сурет. Прополистің петролейн эфирі сынамаларының химиялық құрамы диаграммасы

3.5.2 Прополис сынамаларының HPLC-DAD талдауы

Прополис үлгілері Жамбыл, Шығыс Қазақстан, Ақмола облыстарынан зерттеуге алынды. Прополистің фенолды қосылыстар құрамын анықтау мақсатында прополистің этанол экстрактысы алынды.

Фенолды қосылыстар құрамын анықтау валидацияланған әдіспен HPLC-DAD құрылғысында жүргізілді [145]. Прополистің фенолды қосылыстар құрамы тәжірибе бойынша алынған хроматограммасы 30-суретте көрсетілген.

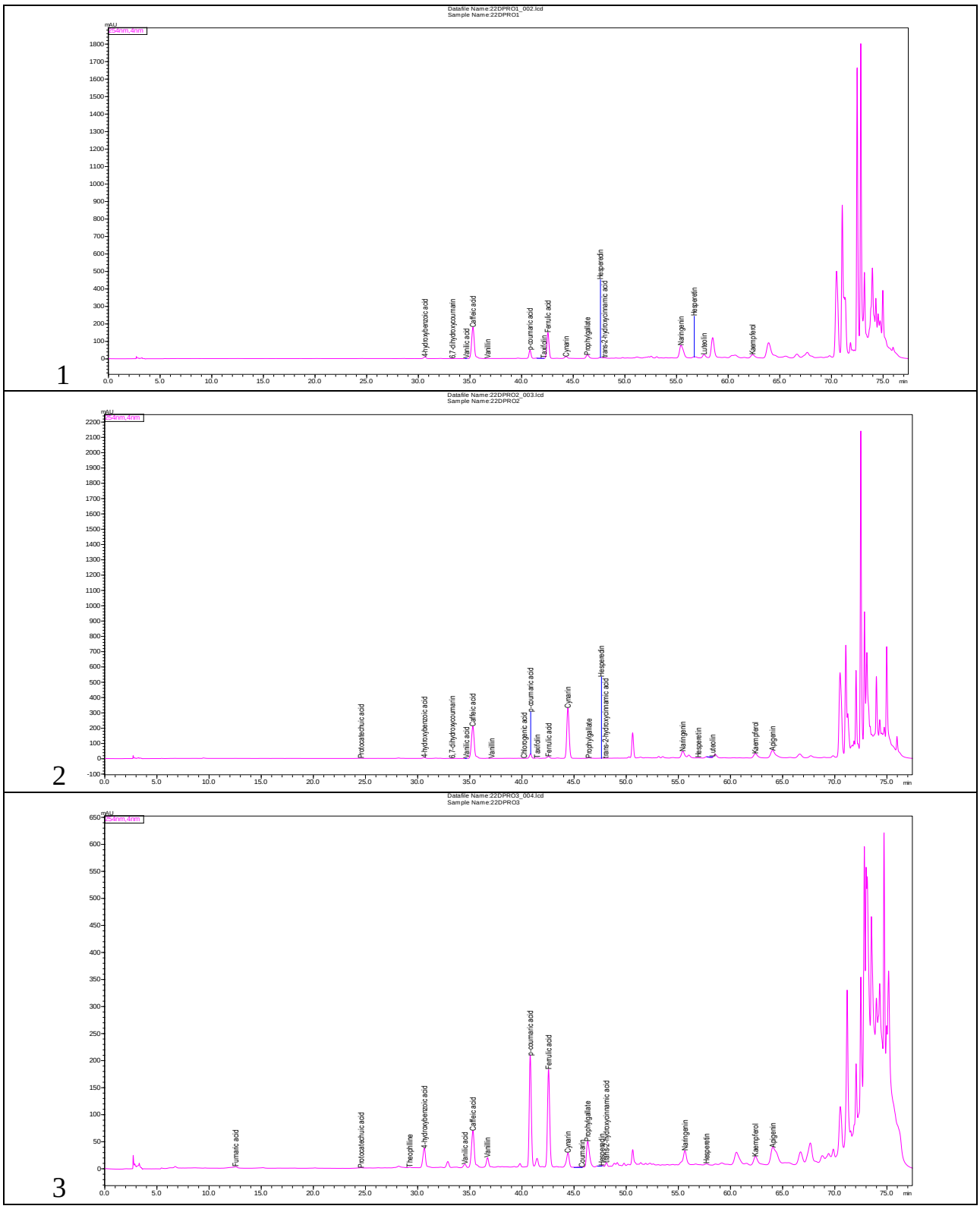
39-кестеде прополистің этанол экстрактысының үлгілері 36 фенолды қосылыстар стандартында анықталған. Алынған нәтижелер бойынша прополистің этанол экстрактысында 11 фенолды қосылыстар бар екені анықталды. Соның ішінде 4-гидроксилрезорцинол 84.39 – 1345.06 мг/г, гесперетин 10.12 – 23.53 мг/г, кофеин қышқылы 4.20 – 15.75 мг/г, цинарин 5.91 – 5.96 мг/г аралығында барлық үш үлгіде де жоғары нәтиже көрсетті.

Ең көп нәтиже берген: Pro-2 сынамасында 4-гидроксилрезорцинол 1345.06 мг/г, Pro-1 593.32 мг/г, Pro-3 84.39 мг/г; гесперетин қосылысы Pro-3 23.53 мг/г, Pro-1 16.36 мг/г, Pro-2 10.12 мг/г; кофеин қышқылы Pro-2 15.75 мг/г. Pro-2 үлгісінде ғана гесперидин қосылысы табылмады.

Жаңа Зеландияда жиналған прополис сынамаларын жоғарғы эффективті сұйықтықты хроматография (ЖЭСХ) әдісімен қаралғанда корич қышқылы көп мөлшерде анықталған [218]. Бразилия зерттеушілері ультра-ЖЭСХ әдісімен прополис сығындыларының құрамынан кумар қышқылының мөлшері көбірек байқалған [219], кумар қышқылы Қазақстанда алынған үлгілердің барлығында кездесті, соның ішінде ең жақсы нәтижені Pro-3 18.65 мг/г көрсетті. Ресей елінде М. Попова және т.б. бастаған зерттеушілер қарастырған, прополис сығындыларынан, п-кумар қышқылы, гидроксикорич қышқылы, феррул қышқылы қосылыстарының мөлшері айқындалды, бұл қосылыстар зерттеуге алынған үлгілерден де байқалды [220].

39-кесте. Прополис құрамындағы фумар қышқылы және фенолды қосылыстардың HPLC-DAD нәтижелері, мг/г

№	Қосылыстар атауы	**RT**	**PRO-1**	**PRO-2**	**PRO-3**
1	Фумар қышқылы	14.014	-	-	7.79
2	Протокатех қышқылы	24.625	-	0.080	0.050
3	п-Гидрокси-бензой қышқылы	30.867	0.060	0.020	0.600
4	6,7-дигидроксикумарин	33.435	*tr*	*tr*	-
5	Ванилин қышқылы	34.758	*tr*	*tr*	0.130
6	Кофеин қышқылы	35.280	7.70	9.61	2.83
7	Ванилин	36.915	*tr*	*tr*	0.670
8	Хлороген қышқылы	40.229	-	*tr*	-
9	*п*-Кумар қышқылы	40.874	2.23	0.510	18.65
10	Таксифолин	41.200	0.180	0.260	-
11	Феррул қышқылы	42.564	6.07	0.340	7.78
12	Цинарин	44.497	6.52	21.12	7.35
13	Кумарин	45.178	-	-	*tr*
14	Пропилгаллат	46.984	1.83	0.390	4.13
15	Гесперидин	47.381	5.94	1.79	1.04
16	*транс*-2-гидрокси корич қышқылы	48.243	*tr*	*tr*	*tr*
17	Наренгенин	55.518	45.99	22.83	13.01
18	Гесперетин	57.470	9.46	3.29	1.05
19	Лютеолин	57.872	0.850	0.530	-
20	Кемпферол	62.485	0.96	1.28	0.730
21	Апегенин	64.071	-	3.37	2.65



30-сурет. 1. Pro-1, 2. Pro-2, 3. Pro-3 прополис этанол экстрактысының ЖЭСХ хроматограммасы

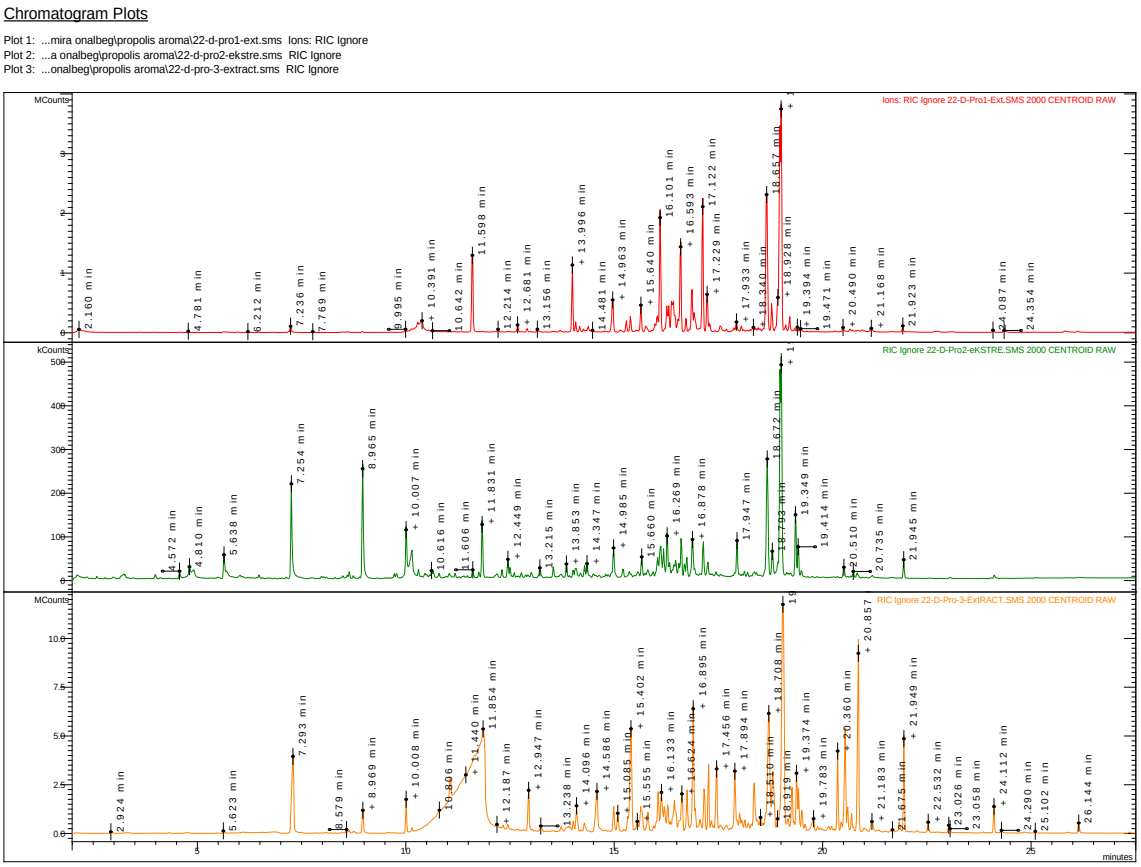
Сондай-ақ, В.В.Федотова, Д.А. Коновалов зерттеушілердің нәтижелері бойынша прополис құрамынан кофеин, феррул, кумар қышқылдары анықталды [221]. Географиялық орны мен климаттық жағдайлары бойынша Ресей мен Қазақстан бір-біріне жақын болғандықтан, прополис құрамындағы фенолды

қосылыстар құрамы сәйкес келетіндігін байқауға болады, және осы фенолды қосылыстарды прополистің биомаркерлері деп есептеуге болады.

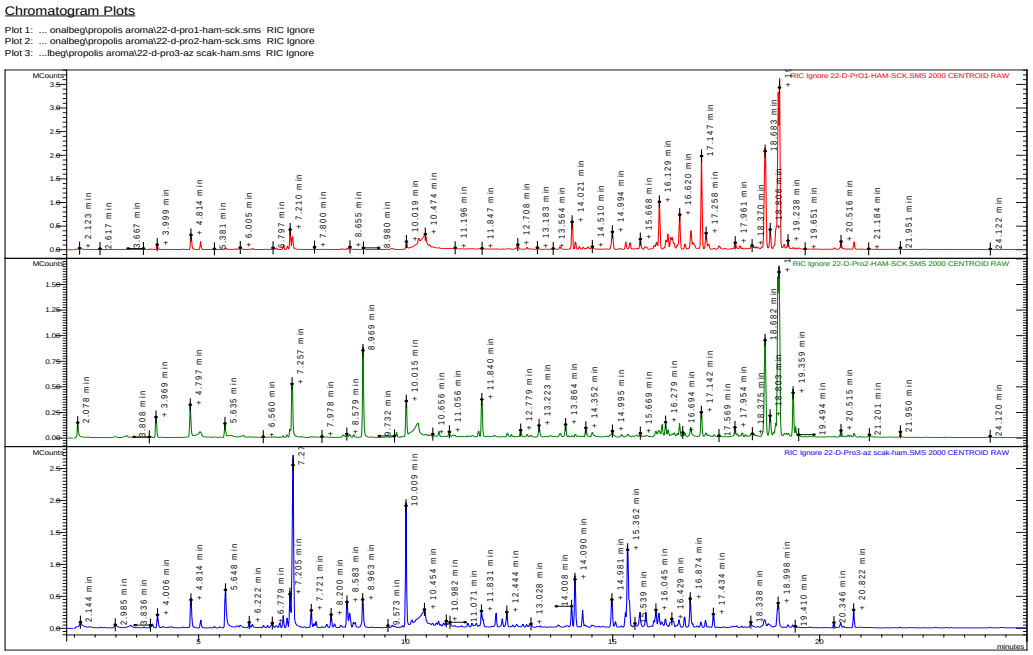
3.5.3 Прополис сынамаларының ароматты қосылыстар құрамы

Ұшпа қосылыстарды анықтау мақсатында прополис және прополистің этанол сығындысын БФ-ҚФМЭ ГХ/МС әдісі арқылы талдау жасалды. Талдау барысында 31, 32-суретте көрсетілгендей хроматограммалар алынып, оларды қарастыру барысында 40-кестедегі нәтижелер алынды.

Нәтижелерді қарастыру барысында прополис сынамалары сығындыларына қарағанда жақсы нәтиже байқалады. Талдау кезінде сынамалардан 79 ароматты компоненттер анықталды. Барлық үлгіде бензальдегид, п-цимен, бензил спирті, метилбензоат, бензил этанол, бензил ацетат, фенил пропанол, 2-фенилэтилацетат, карвакрол, копаен, *β*-кариофилен, гуа-6,9-диен, *α* – кориофиллен, *α* – муролен, фенил этил-2-метилбутан қышқылы, *β* - Эудесмен, каламен, *δ*- селинен, *β*-, *δ*-, *τ*- кадинен, *α* - копаен-11-ол, *транс*-каламен-10-ол, кориофилен эпоксиді, *α*-, *β*-, *τ* - эудесмол, *α* - бисаболол, гептадекан, бензилбензоат, *транс*-валеренил ацетат, октадекан қосылыстары анықталды. Осы компоненттердің ішінен көп мөлшерде *α*-, *β*-, *τ* – эудесмол, бензил спирті байқалды.



31-сурет. Прополис этанол экстрактысының құрамындағы ароматты қосылыстар хроматограммасы



32-сурет. Прополис сынамаларының құрамындағы ароматты қосылыстар хроматограммасы

40 - Кесте. Прополис және прополис - этанол сығындысының ароматты қосылыстар құрамы

№	Қосылыстар атауы	RI	RT	Pro1 ext	Pro1	Pro2 ext	Pro2	Pro3 ext	Pro3
1	3-метил-2-бутен альдегиді	744	2.144	*tr*	0.23	*tr*	1.46	*tr*	0.690
2	N-бутилацетат	802	2.617	-	0.07	-	-	-	-
3	Изо - амилацетат	850	3.832	-	0.08	-	0.060	-	0.170
4	3-метил-4-бутенилацетат	856	3.969	*tr*	0.46	*tr*	2.06	*tr*	1.06
5	Пренилацетат	918	4.797	*tr*	1.38	0.490	2.73	*tr*	2.77
6	1R - α - Пинен	922	5.046	*tr*	0.58	*tr*	0.590	*tr*	0.630

40-кестенің жалғасы

7	Бензальдегид	933	5.623	0.050	0.13	1.16	1.06	0.050	4.06
8	6-метил-5-гептен-2-он	961	6.212	*tr*	*tr*	*tr*	*tr*	*tr*	0.400
9	β - Пинен	970	6.303	-	0.090	*tr*	*tr*	*tr*	0.310
10	N-октан альдегиді	978	6.560	*tr*	-	*tr*	0.080	*tr*	0.190
11	Гексилацетат	985	6.784	*tr*	0.130	*tr*	0.030	*tr*	0.560
12	α -терпенен	1010	6.875	*tr*	0.130	*tr*	*tr*	-	-
13	*n*-Цимен	1018	7.039	*tr*	0.320	*tr*	0.140	*tr*	0.780
14	D-лимонен	1029	7.133	*tr*	0.260	*tr*	0.230	*tr*	0.670
15	Эвкалиптол	1033	7.210	*tr*	1.52	*tr*	0.540	*tr*	2.66
16	Бензил спирті	1037	7.293	2.78	1.33	6.27	6.06	2.78	15.92
17	Метилбензил эфирі	937	7.474	-	-	*tr*	0.060	-	-
18	4-гексанолид	1048	7.718	-	-	*tr*	0.090	-	-
19	γ- Терпен	1054	7.795	*tr*	0.200	*tr*	0.080	*tr*	0.450
20	Ацетофенон	1063	7.995	*tr*	0.020	*tr*	*tr*	*tr*	*tr*
21	*Цис*-линалолоксид	1071	8.100	*tr*	-	*tr*	0.100	*tr*	0.250
22	Бензил формиаты	1079	8.207	-	-	*tr*	0.030	*tr*	0.980
23	Терпинолен	1083	8.446	*tr*	0.070	*tr*	-	*tr*	*tr*
24	Метилбензоат	1077	8.579	0.070	0.100	*tr*	0.280	0.070	2.37
25	Линалоол	1099	8.655	*tr*	0.270	*tr*	-	*tr*	*tr*
26	Нонан альдегиді	1102	8.740	0.030	0.040	*tr*	0.250	0.030	0.290
27	6-метил-5-гептадиен-2-он	1106	8.770	0.030	-	*tr*	-	0.030	0.430
28	Бензил этанол	1116	8.969	0.580	0.160	7.64	7.35	0.580	2.62
29	Камфора	1139	9.674	*tr*	0.190	*tr*	-	-	*tr*
30	*n*-метоксистирол	1150	9.781	*tr*	-	*tr*	0.400	-	*tr*
31	Бензилацетат	1162	10.008	0.580	0.770	3.32	3.53	0.58	8.93
32	Бензой қышқылы	1170	10.144	0.070	9.64	4.01	-	0.07	6.86
33	β - циклоцитраль	1205	11.196	*tr*	0.150	*tr*	0.130	-	-

40-кестенің жалғасы

34	*Фенил пропанол*	1219	11.440	8.26	0.010	*tr*	0.050	8.26	*tr*
35	п-изопропил бензальдегид	1239	11.616	-	-	-	0.160	-	-
36	Гераниол	1247	11.762	-	0.040	0.340	0.540	*tr*	0.510
37	2-Фенилэтилацетат	1255	11.854	20.46	0.100	3.40	3.70	20.46	1.48
38	Циннам альдегиді	1260	12.146	-	-	-	0.190	-	-
39	Метил гидроциннаматы	1277	12.187	0.060	0.080	-	-	0.060	*tr*
40	Тимол	1296	12.681	0.030	0.090	-	-	0.030	*tr*
41	Карвакрол	1309	12.947	0.980	0.200	0.730	1.34	0.980	0.200
42	α - Иланген	1349	14.021	*tr*	2.58	-	-	*tr*	1.60
43	Копаен	1353	14.096	0.650	*tr*	0.870	0.310	0.650	4.17
44	Белгісіз		14.285	0.240	0.190	0.660	0.120	0.240	1.19
45	Белгісіз		14.340	*tr*	-	1.13	0.990	*tr*	0.310
46	Белгісіз		14.403	*tr*	0.280	-	-	-	-
47	Белгісіз		14.586	1.57	0.340	0.270	0.520	1.57	*tr*
48	β -кариофилен	1420	14.988	0.570	2.07	1.86	0.960	0.570	2.72
49	Белгісіз		15.085	0.450	-	-	-	0.450	0.470
50	β - копаен	1430	15.146	*tr*	0.110	-	-	-	-
51	транс- α - бергамотен	1436	15.233	0.060	-	0.550	0.270	0.060	*tr*
52	Гуайен	1440	15.329	0.330	0.110	*tr*	0.330	0.330	1.04
53	Гуа - 6, 9 - диен	1450	15.402	3.66	0.700	*tr*	0.060	3.66	9.68
54	α - Кориофиллен	1458	15.638	1.04	1.01	1.21	0.340	1.04	1.50
55	Аллоаромадендрен	1464	15.812	0.540	-	-	-	0.540	1.24
56	α - Муролен	1478	16.133	1.31	4.19	2.94	1.02	1.31	1.34
57	Фенил этил-2-метилбутан қышқылы	1484	16.203	0.650	*tr*	1.84	1.29	0.650	0.540
58	β - Эудесмен	1492	16.286	0.760	0.940	2.73	1.38	0.760	0.820
59	Каламен	1495	16.345	0.150	1.21	0.990	0.740	0.150	*tr*

40-кестенің жалғасы

60	τ - Мауролен	1503	16.404	*tr*	1.26	*tr*	*tr*	-	-
61	δ- Селинен	1507	16.443	1.47	1.05	2.25	0.420	1.47	1.11
62	δ – Кадинен	1520	16.624	1.38	3.13	2.56	1.22	1.38	0.480
63	τ-Кадинен	1524	16.749	0.950	0.440	1.20	0.380	0.950	0.860
64	β - Кадинен	1524	16.895	3.54	2.93	3.27	1.11	3.54	2.76
65	α - Копаен-11-ол	1547	17.160	2.42	9.40	2.15	3.13	2.42	0.650
66	Транс-Каламен-10-ол	1570	17.263	1.30	1.49	0.900	0.420	1.30	0.520
67	Кориофилла - 4(2), 8(13) -диен-5 - α - ол	1610	17.456	1.68	0.110	-	0.210	1.68	1.10
68	Кориофилен эпоксиді	1588	17.894	2.78	1.43	1.82	1.29	2.78	0.550
69	τ - Кардинол	1640	18.132	0.190	0.340	-	0.370	0.190	*tr*
70	τ - Эудесмол	1646	18.708	7.10	14.88	11.29	14.40	7.10	0.990
71	β - Эудесмол	1650	19.046	10.05	16.00	11.08	12.29	10.05	2.88
72	α - Эудесмол	1654	19.046	10.05	13.40	12.66	16.40	10.05	2.88
73	α - Бисаболол	1684	19.374	1.35	0.070	4.04	4.15	1.35	0.240
74	Гептадекан $C_{17}H_{36}$	1700	19.420	0.840	0.070	2.27	0.810	0.840	0.180
75	Бензилбензоат	1758	20.538	2.53	0.690	0.760	0.750	2.53	0.110
76	*транс*-валеренил ацетаты	1831	20.857	4.29	0.560	0.310	0.420	4.29	1.26
77	Октадекан $C_{18}H_{38}$	1800	21.949	1.60	0.120	1.02	0.450	1.60	0.420
78	Эйкозан $C_{20}H_{42}$	2000	24.112	0.480	0.050	-	0.140	0.480	0.140
79	Бензил циннаматы	2100	24.290	0.070	-	-	-	0.070	*tr*

N. Keskin және басқалар бастаған топ прополис құрамынан α-, β-, γ- эудесмол, этил гексадеканоат қосылыстарын [222], Soraia I. Falcão бастаған топ, португалиялық прополистердің ұшпа компоненттерін қарастырып, құрамынан α-, β-, γ- эудесмол, тимол, виридифлорол анықтаған [223]. Хамадан прополис эфир майының ең маңызды құрамдастары β-

эудесмол, α-эудесмол, α-копаен және γ- эудесмол болды [224]. Аталған қосылыстар, Қазақстаннан алынған прополис үлгілерінен табылды, осылайша, α-, β-, τ – эудесмол компоненттерін прополистің биомаркерлері деп тануға болады.

3.5.4 Прополис үлгілерінің тотығу үрдісін және ферменттік тежеу белсенділік нәтижелерін талқылау

Прополистің тотығу үрдісін және ацетил-, бутирилхолинэстеразаны тежеу белсенділіктері 41 – кестеде көрсетілген.

41-кесте. Прополис экстракт үлгілерінің тотығу үрдісін және холинэстеразаны тежеу белсенділіктері

Прополис экстракт-тысының сынамалары	**Тотығу үрдісін тежеу белсенділігі**				**Ферменттерді тежеу белсенділігі**	
	DPPH• талдау	ABTS•+ талдау	CUPRAC талдау	β-каротинді талдауы	AChE	BChE
	IC_{50} (мкг/мл)[a]	IC_{50} (мкг/мл)[a]	IC_{50} (мкг/мл)[a]	IC_{50} (мкг/мл)[a]	IC_{50} (мкг/мл)[a]	IC_{50} (мкг/мл)[a]
Pro-1	20.09±0.35	7.70±1.32	28.52±1.75	19.28±2,60	*NA*	24.93±6.26
Pro-2	13.60±0.19	9.22±1.43	21.34±0.85	11.98±0,84	>200	33.67±2.09
Pro-3	30.29±1.41	6.19±1.30	39.34±0.45	23.32±2,17	>200	79.52±4.33
Стандарттар						
Аталуы	2-трет-бутил-4-гидроксионизол				Галатамин	
IC_{50} (мкг/мл)[a]	4.23 ± 0.08	5.30±0.06	2.05±0.04	22.12±0.79	6.65±0.24	14.51±0.11

[a] IC_{50} мәндері үш параллельді өлшеудің орташа ± SEM мәнін білдіреді ($p<0.05$).

41-кесте бойынша прополис сынамаларының белсенділіктері өте жақсы нәтиже берді. Үш сынаманың ішінде: DPPH, CUPRAC және β-каротинді талдаулары бойынша **Pro-2** басқа сынамаларға қарағанда айрықша белсенділік танытса, ABTS+ талдауында **Pro-3** басқаларымен салыстырғанда жақсы белсенділік байқалды. Ацетилхолинэстеразаны тежеу белсенділігін сынамалар көрсетпегенімен, бутилхолинэстеразаны тежеу бойынша **Pro-1** сынамасы IC_{50}: 24.93±6.26 (мкг/мл) мәнімен жоғары белсенділік көрсетті.

Алдыңғы зерттеулер бойынша Қазақстан прополистерінің микробқа қарсы белсенділіктері қарастырылып, *H.Pylori* бактериясына жоғары белсенділік көрсеткен [225]. S. Fabris бастаған топ зерттеушілер, Еуропа және Бразилия прополис үлгілерін тотығуға қарсы және ферменттік тежеу белсенділіктерін салыстырып, липидтердің асқын тотығуы IC_{50} ретінде көрсетілген прополис үлгілерінің қасиеті еуропалық және бразилиялық прополистің мүлдем басқа екендігін көрсетеді. Итальяндық және ресейлік прополис жоғары тотығуға қарсы қабілетімен сипатталатын ұқсас мәндерді (IC_{50}<1 мг/л), ал бразилиялық прополис IC_{50} мәндері (шамамен 2-ден 20 мг/л) 4-тен 40 есеге дейін жоғары көрсеткен [226]. Қазақстан прополистерінің тотығуға қарсы белсенділігі алғаш

қаралып отырғандықтан, әлі де толықтай зерттеуді қажет етеді. Алайда, ресейлік прополистердің белсенділігімен салыстырғанда, бір-біріне жақын келеді, бұл Қазақстанның Ресеймен шекаралас орналасқандығынан, географиялық орындары жақын болғандықтан, айтарлықтай өзгерістің байқалмағандығын түсіндіре алады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеулер нәтижесінде келесідей қорытындылар жасалды:

1. Барлық 54 үлгі Халықаралық бал комиссиясы ұсынған физика-химиялық әдістерді қолдану арқылы талданды. Зерттелген үлгілер стандарттар талаптарына сәйкес келеді және коммерциялық құндылыққа ие.

2. Этилацетат сығындыларының фенолды қосылыстар құрамы ЖЭСХ әдісімен табылды: галл қышқылы (жыңғыл балының Т3 1075.0 мг/кг; ошаған балы А7 908.7 мг/кг), п-гидроксибензой қышқылы (қарақұмық балында КВ14 243.0 мг/кг), *транс*-2-гидроксикорич қышқылы (күнбағыс балының S6 47.4 мг/кг), прополистің этанол сығындысында ең көп нәтиже берген: нарингенин Pro-1 45.99 мг/г, Pro-2 22.83 мг/г, Pro-3 13.01 мг/г, гесперитин Pro-1 9.46 мг/г, Pro-2 3.29 мг/г, цинарин Pro-1 6.52 мг/г, Pro-2 21.12 мг/г, Pro-3 7.35 мг/г, п-кумар қышқылы Pro-3 18.65 мг/г, кофеин қышқылы Pro-29.61мг/г, Pro-1 7.70мг/г.

3. Бал үлгілеріндегі ұшпа қосылыстардың статистикалық талдауы жүргізілді, басым құрамдас компоненттері күнбағыс балында – хотриенол, космен, *α*-пинен және карвакрол; қарақұмық балында - нонанол, бензальдегид, октанол, дегидро-*п*-цимен және *β*-линалол; жыңғыл балында - *β*-цитраль, сирень альдегиді А, лимонен, *β*-дамасценон және линалол оксиді; ошаған балында - дегидро-*п*-цимен, *β*-линалол, 2-нонен-1-ол және линалол оксиді.

4. Зерттелген бал мен прополис өнімдерінің биологиялық белсенділігі дәлелденді: қарақұмық балының барлық үлгілері жоғары тотығуға қарсы белсенділікті көрсетті. Жыңғыл балы Т2 (*Tamarix sp.*) уреаза мен ацетилхолинэстеразаны тежейді. Прополис үлгілері тотығуға қарсы белсенділіктері бойынша жоғары нәтиже берді.

Алға қойылған міндеттердің толық шешілу бағасы.

Зерттеу жұмысына қойылған міндеттер толықтай орындалды. Қазақстанның оңтүстік, шығыс, солтүстік аймақтарынан жиналған әртүрлі бал сынамалары физика-химиялық талданды. Алынған төрт түрлі бал, прополис өнімдерінің құрамындағы ароматты қосылыстары айқындалып, бал үлгілерінің құрамы статистикалық талдаумен салыстырылды. ЖЭСХ әдісі арқылы жиналған ара өнімдерінің экстрактылары құрамынан фенолды қосылыстар зерттелді. Зерттеу нысанына алынған *Fagopyrum sp., Tamarix sp., Helianthus sp., Agrimonia sp.* бал, прополис сынамаларының тотығу үрдісіне, ферменттерді тежеу белсенділіктері анықталды. Сынамалардың жиналған аймағы мен олардың химиялық құрамы бойынша статистикалық талдау жасалды.

Нәтижелердің нақты қолданылуы жөніндегі ұсыныстар.

Тотығуға қарсы және ферменттік тежеу белсенділіктерін анықтау нәтижесінде алынған 4 түрлі бал сынамаларының ішінде қарақұмық балы басқа бал үлгілеріне қарағанда тотығуға қарсы жоғары белсенділік көрсетті. Барлық нәтижелер алынған бал түрлерінің химиялық сәйкестігі мен болашақта потенциалды терапиялық қолдану үшін негіз ретінде пайдаланылуы мүмкін.

Сонымен қатар, жыңғыл, күнбағыс, қарақұмық бал сынамалары жақсы ферменттік тежеу белсенділіктері анықталды. Осы нәтижелерге байланысты зерттеу жұмысын тағам химиясы, фармация, апитерапия және ара

шаруашылығына кеңінен пайдалануға ұсынылады. Алынған нәтижелер «Ара-Бал» ұйымына беріліп, омарта шаруашылығының дамуына үлесін қосады.

Зерттеу нәтижелерін енгізуді техника-экономикалық тұрғыдан бағалау.

- Алынған бал сынамаларының физика-химиялық қасиеттері Халықаралық стандарттар бойынша бағаланып тауарлық құндылығы бағаланды.
- Зерттеу жұмыстарының нәтижесінде ара өнімдерінің құрамындағы фенолды және органикалық қосылыстары валидацияланған әдіспен жоғары эффективті сұйықтық хроматографияның диод массивті детекторы арқылы анықталып, айқындалды.
- Зерттеу нәтижелері негізінде бал сынамаларының фенолды және ұшқыш заттар құрамына статистикалық талдау жасалып, *Fagopyrum sp., Tamarix sp., Helianthus sp., Agrimonia sp.* бал үлгілеріне биомаркер болып табылатын қосылыстар анықталды.
- Алғаш рет елімізде ара өнімдерінің құрамы бағаланып, тотығуға қарсы және ферменттік тежеу белсенділіктері қарастырылып, медицина, апитерапия, фармацевтика салаларындағы маңызы дәлелденді.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Pasini F. et al. Buckwheat honeys: Screening of composition and properties // Food Chemistry. 2013. Vol. 141, № 3. P. 2802–2811.
2. Bankova V., Trusheva B., Popova M. Propolis extraction methods: a review // Journal of Apicultural Research. 2021. Vol. 60, № 5. P. 734–743.
3. Sıcak Y., Şahin-Yağlıoğlu A., Öztürk M. Bioactivities and phenolic constituents relationship of Muğla thyme and pine honey of Turkey with the chemometric approach // Food Measure. 2021. Vol. 15, № 4. P. 3694–3707.
4. Castro-Vázquez L. et al. Floral origin markers for authenticating Lavandin honey (Lavandula angustifolia x latifolia). Discrimination from Lavender honey (Lavandula latifolia) // Food Control. 2014. Vol. 37, № 1. P. 362–370.
5. Mamedova M.R., Orynbassar A.B., Alimzhanova M.B. Determination of biomarkers of buckwheat honey By solid-phase microextraction in order to establish authenticity // jour. 2022. Vol. 19, № 3. P. 23–32.
6. Mamedova M., Alimzhanova M.B. Determination of Biomarkers in Multifloral Honey by Vacuum-Assisted Headspace Solid-Phase Microextraction // Food Anal. Methods. 2023. Vol. 16, № 7. P. 1180–1190.
7. Fuente-Ballesteros A. et al. Green sample preparation methods for the analysis of bioactive compounds in bee products: A review // Advances in Sample Preparation. 2023. Vol. 6. P. 100060.
8. Kurek-Górecka A. et al. Bee Products in Dermatology and Skin Care // Molecules. 2020. Vol. 25, № 3. P. 556.
9. Lu P. et al. NMR and HPLC profiling of bee pollen products from different countries // Food Chemistry: Molecular Sciences. 2022. Vol. 5. P. 100119.
10. Habryka C., Kruczek M., Drygaś B. Bee products used in apitherapy. 2016. № 48. P. 254–258.
11. Wu C. et al. Quantitative determination of pyriproxyfen and its metabolite residues in bee products of China using a modified QuEChERS approach with UPLC-MS/MS // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2021. Vol. 220. P. 112388.
12. Ahuja A., Ahuja V. Apitherapy - A sweet approach to dental diseases - Part I : Honey. 2010.
13. Ross A.B., Braggins T.J. The rapid evaporative ionisation mass spectrometry metabolite fingerprint of Leptospermum honey is strongly associated with geographic origin // Food Chemistry Advances. 2023. Vol. 3. P. 100414.
14. Zhang X.-H. et al. Authentication of honey of different nectar sources and antioxidant property evaluation by phenolic composition analysis with chemometrics // Food Control. 2021. Vol. 124. P. 107900.
15. Rao P.V. et al. Biological and therapeutic effects of honey produced by honey bees and stingless bees: a comparative review // Revista Brasileira de Farmacognosia. 2016. Vol. 26, № 5. P. 657–664.
16. Zhang X.-H. et al. A comprehensive review of the current trends and recent advancements on the authenticity of honey // Food Chemistry: X. 2023. Vol. 19. P. 100850.
17. Carrera M.A. et al. Method optimisation for large scope pesticide multiresidue

analysis in bee pollen: A pilot monitoring study // Food Chemistry. 2023. P. 137652.
18. Arung E.T. et al. Cytotoxicity effect of honey, bee pollen, and propolis from seven stingless bees in some cancer cell lines // Saudi Journal of Biological Sciences. 2021. Vol. 28, № 12. P. 7182–7189.
19. Hii S.-L., Ling Y.-S., Koh C.-C. Proximate, nutritional, phytochemical and stability analysis of stingless bee pollen from Sarawak, Malaysia // Journal of Asia-Pacific Entomology. 2023. Vol. 26, № 4. P. 102145.
20. Aylanc V. et al. From the hive to the table: Nutrition value, digestibility and bioavailability of the dietary phytochemicals present in the bee pollen and bee bread // Trends in Food Science & Technology. 2021. Vol. 109. P. 464–481.
21. Mayda N. et al. Bee bread and bee pollen of different plant sources: determination of phenolic content, antioxidant activity, fatty acid and element profiles // Food Measure. 2020. Vol. 14, № 4. P. 1795–1809.
22. Martinello M., Mutinelli F. Antioxidant Activity in Bee Products: A Review // Antioxidants. 2021. Vol. 10, № 1. P. 71.
23. Ongalbek D., Yeskaliyeva B. Propolis: An update on its chemistry and pharmacological applications // Chin Med. 2022. Vol. 17, № 1. P. 100.
24. Wagh V.D. Propolis: A Wonder Bees Product and Its Pharmacological Potentials // Advances in Pharmacological Sciences. 2013. Vol. 2013. P. 1–11.
25. Abduh M.Y. et al. Determination of productivity, yield and bioactivity of propolis extract produced by Tetragonula spp. Cultivated in Modular tetragonula hives // Heliyon. 2023. Vol. 9, № 6. P. e17304.
26. Ahmed M. et al. In vitro activity of natural honey alone and in combination with curcuma starch against Rhodotorula mucilaginosa in correlation with bioactive compounds and diastase activity // Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. 2013. Vol. 3, № 10. P. 816–821.
27. Abdullah N.A. et al. Phytochemicals, mineral contents, antioxidants, and antimicrobial activities of propolis produced by Brunei stingless bees Geniotrigona thoracica, Heterotrigona itama, and Tetrigona binghami // Saudi Journal of Biological Sciences. 2020. Vol. 27, № 11. P. 2902–2911.
28. Bacanlı M., Başaran N. Importance of antibiotic residues in animal food // Food and Chemical Toxicology. 2019. Vol. 125. P. 462–466.
29. Franchin M. et al. Food-grade delivery systems of Brazilian propolis from Apis mellifera: From chemical composition to bioactivities in vivo // Food Chemistry. 2024. Vol. 432. P. 137175.
30. Norafiza A., Nora'aini A., Fadzilah A.A.M. Total flavonoids and phenolic contents of sticky and hard propolis from 10 species of Indo-Malayan stingless bees // MJAS. 2018. Vol. 22, № 5.
31. Ahangari Z., Naseri M., Vatandoost F. Propolis: Chemical Composition and Its Applications in Endodontics // Iranian Endodontic Journal. 2018. Vol. 13, № 3.
32. Codex Alimentarius // Revised Codex Standard for Honey Codex Stan. 2001. P. 1–7.
33. Özcan M.M., Ölmez Ç. Some qualitative properties of different monofloral honeys // Food Chemistry. 2014. Vol. 163. P. 212–218.

34. Zammit Young G.-W., Blundell R. A review on the phytochemical composition and health applications of honey // Heliyon. 2023. Vol. 9, № 2. P. e12507.
35. Bella G.D. et al. Mineral content and physico-chemical parameters of honey from North regions of Algeria // Natural Product Research. 2022. Vol. 36, № 2. P. 636–643.
36. Ajibola A., Chamunorwa J.P., Erlwanger K.H. Nutraceutical values of natural honey and its contribution to human health and wealth // Nutr Metab (Lond). 2012. Vol. 9, № 1. P. 61.
37. Biluca F.C. et al. Physicochemical profiles, minerals and bioactive compounds of stingless bee honey (Meliponinae) // Journal of Food Composition and Analysis. 2016. Vol. 50. P. 61–69.
38. Ranneh Y. et al. Honey and its nutritional and anti-inflammatory value // BMC Complement Med Ther. 2021. Vol. 21, № 1. P. 30.
39. Vit P. et al. Entomological Origin of Honey Discriminated by NMR Chloroform Extracts in Ecuadorian Honey. 2015. Vol. 9, № 5.
40. Shantal Rodríguez Flores M., Escuredo O., Carmen Seijo M. Assessment of physicochemical and antioxidant characteristics of Quercus pyrenaica honeydew honeys // Food Chemistry. 2015. Vol. 166. P. 101–106.
41. Seow E.-K. et al. Honey diastase: a natural halal enzyme and its potential application in food // Innovation of Food Products in Halal Supply Chain Worldwide. Elsevier, 2023. P. 115–125.
42. Delgado C., Espinoza R.V. Physicochemical parameters and chemoprofiling of honey of two species of stingless bees in the Peruvian Amazon // Food and Humanity. 2023. Vol. 1. P. 1145–1156.
43. Hassan N.H. et al. Physicochemical properties, proline content and furanic compounds of stingless bee honey marketed in Malaysia // Journal of Food Composition and Analysis. 2023. Vol. 121. P. 105371.
44. Jaffé R. et al. Bees for Development: Brazilian Survey Reveals How to Optimize Stingless Beekeeping // PLoS ONE / ed. Blenau W. 2015. Vol. 10, № 3. P. e0121157.
45. AL-Shehri B.M. et al. Status of artificial sweeteners, glucose oxidase and some quality parameters of honey samples from the Asir region, Saudi Arabia // Journal of King Saud University - Science. 2022. Vol. 34, № 6. P. 102209.
46. Gela A. et al. Physico-chemical characteristics of honey produced by stingless bees (Meliponula beccarii) from West Showa zone of Oromia Region, Ethiopia // Heliyon. 2021. Vol. 7, № 1. P. e05875.
47. Ng W.J. et al. Sensory, physicochemical and antioxidant properties coupled with chemometric analysis of ginger (Zingiber officinale Roscoe var. Bentong) enriched Apis cerana honey // Food Chemistry Advances. 2023. Vol. 3. P. 100459.
48. Alghamdi B.A. et al. Analysis of sugar composition and pesticides using HPLC and GC–MS techniques in honey samples collected from Saudi Arabian markets // Saudi Journal of Biological Sciences. 2020. Vol. 27, № 12. P. 3720–3726.
49. Escuredo O. et al. Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon // Food Chemistry. 2014. Vol. 149. P. 84–90.
50. De La Fuente E. et al. Carbohydrate composition of Spanish unifloral honeys //

Food Chemistry. 2011. Vol. 129, № 4. P. 1483–1489.
51. Escuredo O. et al. Nutritional value and antioxidant activity of honeys produced in a European Atlantic area // Food Chemistry. 2013. Vol. 138, № 2–3. P. 851–856.
52. Khatun Mst.A. et al. Isotopic characteristics (δ13C, δ15N, and δ18O) of honey from Bangladesh retail markets: Investigating sugar manipulation, botanical and geographical authentication // Food Chemistry. 2023. Vol. 435. P. 137612.
53. Kukurová K. et al. Authentication of honey by multivariate analysis of its physico–chemical parameters. 2008. № 47. P. 170–180.
54. Yücel Y., Sultanog˘lu P. Characterization of honeys from Hatay Region by their physicochemical properties combined with chemometrics // Food Bioscience. 2013. Vol. 1. P. 16–25.
55. Gebeyehu H.R., Jalata D.D. Physicochemical and mineral contents of honey from Fitche and Addis Ababa districts in Ethiopia // Food Chemistry Advances. 2023. Vol. 2. P. 100177.
56. Karabagias I.K. et al. Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics // Food Chemistry. 2014. Vol. 146. P. 548–557.
57. Suárez-Luque S. et al. Rapid determination of minority organic acids in honey by high-performance liquid chromatography // Journal of Chromatography A. 2002. Vol. 955, № 2. P. 207–214.
58. Ribeiro R.D.O.R. et al. Detection of honey adulteration of high fructose corn syrup by Low Field Nuclear Magnetic Resonance (LF 1H NMR) // Journal of Food Engineering. 2014. Vol. 135. P. 39–43.
59. Abera T., Alemu T. Physico-chemical characteristics of honey produced from northeastern Ethiopia // Heliyon. 2023. Vol. 9, № 2. P. e13364.
60. Alves A. et al. Antioxidant activity, quality parameters and mineral content of Portuguese monofloral honeys // Journal of Food Composition and Analysis. 2013. Vol. 30, № 2. P. 130–138.
61. Nikolova K. et al. Selected Physical Properties of Lime Bee Honey in Order to Discriminate Between Pure Honey and Honey Adulterated with Glucose // International Journal of Food Properties. 2012. Vol. 15, № 6. P. 1358–1368.
62. Chakir A. et al. Major and trace elements in different types of Moroccan honeys. 2011.
63. Kaškonienė V. et al. Antimicrobial and antioxidant activities of natural and fermented bee pollen // Food Bioscience. 2020. Vol. 34. P. 100532.
64. Bogdanov A., Gramakov Y., Shevtsov V. Methods of position definition of subscribers in networks of a wireless telecommunication // 2009 3rd ICTON Mediterranean Winter Conference (ICTON-MW). Angers: IEEE, 2009. P. 1–3.
65. Rizelio V.M. et al. Development of a fast MECK method for determination of 5-HMF in honey samples // Food Chemistry. 2012. Vol. 133, № 4. P. 1640–1645.
66. Tesfaye B. Evaluation of Physico-Chemical Properties of Honey Produced in Bale Natural Forest, Southeastern Ethiopia // Int J Agric Sc Food Technol. 2016. P. 021–027.
67. Gianelli Barra M.P., Ponce-Díaz M.C., Venegas-Gallegos C. Volatile

Compounds in Honey Produced in the Central Valley of Ñuble Province, Chile // Chilean J. Agric. Res. 2010. Vol. 70, № 1.
68. Castro-Vázquez L., Díaz-Maroto M.C., Pérez-Coello M.S. Aroma composition and new chemical markers of Spanish citrus honeys // Food Chemistry. 2007. Vol. 103, № 2. P. 601–606.
69. Capuano E., Fogliano V. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies // LWT - Food Science and Technology. 2011. Vol. 44, № 4. P. 793–810.
70. Oddo L.P., Piazza M.G., Pulcini P. Invertase activity in honey // Apidologie. 1999. Vol. 30, № 1. P. 57–65.
71. Antoń S., Denisow B. Nectar production and carbohydrate composition across floral sexual phases: contrasting patterns in two protandrous Aconitum species (Delphinieae, Ranunculaceae) // Flora - Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants. 2014. Vol. 209, № 9. P. 464–470.
72. McLoone P. et al. Qualitative phytochemical analysis and *in vitro* investigation of the immunomodulatory properties of honeys produced in Kazakhstan // Natural Product Research. 2023. Vol. 37, № 6. P. 996–1001.
73. Bentabol Manzanares A. et al. Physicochemical characteristics of minor monofloral honeys from Tenerife, Spain // LWT - Food Science and Technology. 2014. Vol. 55, № 2. P. 572–578.
74. Adenekan M.O. et al. Physico-chemical and microbiological properties of honey samples obtained from Ibadan.
75. Da Silva P.M. et al. Honey: Chemical composition, stability and authenticity // Food Chemistry. 2016. Vol. 196. P. 309–323.
76. Maroof K. et al. The effects of drying methods and leucine addition on properties of propolis powder: Towards the development of a new formulation // Food Chemistry Advances. 2023. Vol. 3. P. 100449.
77. Woźniak M. et al. The role of seasonality on the chemical composition, antioxidant activity and cytotoxicity of Polish propolis in human erythrocytes // Revista Brasileira de Farmacognosia. 2019. Vol. 29, № 3. P. 301–308.
78. Grainger M.N.C. C4 sugar adulteration methodology: Understanding false-positive results for mānuka honey // Food Chemistry Advances. 2022. Vol. 1. P. 100128.
79. Kamal M.A., Klein P. Determination of sugars in honey by liquid chromatography // Saudi Journal of Biological Sciences. 2011. Vol. 18, № 1. P. 17–21.
80. Mustafina R. et al. Contamination of honey produced in the Republic of Kazakhstan with Clostridium botulinum // Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy. 2015. Vol. 59, № 2. P. 241–246.
81. Kaškonienė V., Venskutonis P.R., Čeksterytė V. Composition of volatile compounds of honey of various floral origin and beebread collected in Lithuania // Food Chemistry. 2008. Vol. 111, № 4. P. 988–997.
82. Soldatkin O.O. et al. Development of conductometric biosensor array for simultaneous determination of maltose, lactose, sucrose and glucose // Talanta. 2013. Vol. 115. P. 200–207.

83. Hermosín I., Chicón R.M., Dolores Cabezudo M. Free amino acid composition and botanical origin of honey // Food Chemistry. 2003. Vol. 83, № 2. P. 263–268.
84. Iglesias M.T. et al. Changes in the Free Amino Acid Contents of Honeys During Storage at Ambient Temperature // J. Agric. Food Chem. 2006. Vol. 54, № 24. P. 9099–9104.
85. Kečkeš J. et al. Amino acids profile of Serbian unifloral honeys: Amino acids in Serbian honeys // J. Sci. Food Agric. 2013. Vol. 93, № 13. P. 3368–3376.
86. Rebane R., Herodes K. A sensitive method for free amino acids analysis by liquid chromatography with ultraviolet and mass spectrometric detection using precolumn derivatization with diethyl ethoxymethylenemalonate: Application to the honey analysis // Analytica Chimica Acta. 2010. Vol. 672, № 1–2. P. 79–84.
87. Di Girolamo F., D'Amato A., Righetti P.G. Assessment of the floral origin of honey via proteomic tools // Journal of Proteomics. 2012. Vol. 75, № 12. P. 3688–3693.
88. Truzzi C. et al. Determination of proline in honey: Comparison between official methods, optimization and validation of the analytical methodology // Food Chemistry. 2014. Vol. 150. P. 477–481.
89. Won S.-R. et al. Honey major protein characterization and its application to adulteration detection // Food Research International. 2008. Vol. 41, № 10. P. 952–956.
90. Sak-Bosnar M., Sakač N. Direct potentiometric determination of diastase activity in honey // Food Chemistry. 2012. Vol. 135, № 2. P. 827–831.
91. Mato I. et al. Rapid Determination of Nonaromatic Organic Acids in Honey by Capillary Zone Electrophoresis with Direct Ultraviolet Detection // J. Agric. Food Chem. 2006. Vol. 54, № 5. P. 1541–1550.
92. Suto M., Kawashima H., Nakamura Y. Determination of Organic Acids in Honey by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry // Food Anal. Methods. 2020. Vol. 13, № 12. P. 2249–2257.
93. Jurado-Sánchez B., Ballesteros E., Gallego M. Gas chromatographic determination of 29 organic acids in foodstuffs after continuous solid-phase extraction // Talanta. 2011. Vol. 84, № 3. P. 924–930.
94. Bonté F., Desmoulière A. Le miel : origine et composition // Actualités Pharmaceutiques. 2013. Vol. 52, № 531. P. 18–21.
95. León-Ruiz V. et al. Analysis of Water-Soluble Vitamins in Honey by Isocratic RP-HPLC // Food Anal. Methods. 2013. Vol. 6, № 2. P. 488–496.
96. Ciulu M. et al. RP-HPLC determination of water-soluble vitamins in honey // Talanta. 2011. Vol. 83, № 3. P. 924–929.
97. Demir Kanbur E. et al. A comparison of the physicochemical properties of chestnut and highland honey: The case of Senoz Valley in the Rize province of Turkey // Food Chemistry. 2021. Vol. 345. P. 128864.
98. Alqarni A.S. et al. Mineral content and physical properties of local and imported honeys in Saudi Arabia // Journal of Saudi Chemical Society. 2014. Vol. 18, № 5. P. 618–625.
99. Madejczyk M., Baralkiewicz D. Characterization of Polish rape and honeydew

honey according to their mineral contents using ICP-MS and F-AAS/AES // Analytica Chimica Acta. 2008. Vol. 617, № 1–2. P. 11–17.
100. Tutun H. et al. The content and health risk assessment of selected elements in bee pollen and propolis from Turkey // Journal of Food Composition and Analysis. 2022. Vol. 105. P. 104234.
101. Hodel K.V.S. et al. Metal Content of Nutritional and Toxic Value in Different Types of Brazilian Propolis // The Scientific World Journal. 2020. Vol. 2020. P. 1–9.
102. Aksoy C. et al. Elemental content profiles in propolis from several cities of Turkey // FFHD. 2017. Vol. 7, № 8. P. 661.
103. Kalaycıoğlu Z. et al. Characterization of Turkish honeybee pollens by principal component analysis based on their individual organic acids, sugars, minerals, and antioxidant activities // LWT. 2017. Vol. 84. P. 402–408.
104. Bilandžić N. et al. Determination of trace elements in Croatian floral honey originating from different regions // Food Chemistry. 2011. Vol. 128, № 4. P. 1160–1164.
105. Tan Y. et al. Human health risk assessment of toxic heavy metal and metalloid intake via consumption of red swamp crayfish (Procambarus clarkii) from rice-crayfish co-culture fields in China // Food Control. 2021. Vol. 128. P. 108181.
106. Pohl P. et al. Bioaccessibility of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn and Zn from commercial bee honeys // Food Chemistry. 2012. Vol. 134, № 1. P. 392–396.
107. Kečkeš S. et al. The determination of phenolic profiles of Serbian unifloral honeys using ultra-high-performance liquid chromatography/high resolution accurate mass spectrometry // Food Chemistry. 2013. Vol. 138, № 1. P. 32–40.
108. Çayan F. et al. A chemometric study on phenolic profiles and biological properties of cotton honeys from Turkey // European Food Research and Technology. 2023.
109. Pyrzynska K., Biesaga M. Analysis of phenolic acids and flavonoids in honey // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2009. Vol. 28, № 7. P. 893–902.
110. Challacombe C.A. et al. Influence of phenolic acid content on sensory perception of bread and crackers made from red or white wheat // Journal of Cereal Science. 2012. Vol. 56, № 2. P. 181–188.
111. Alvarez-Suarez J.M. et al. Phenolics from monofloral honeys protect human erythrocyte membranes against oxidative damage // Food and Chemical Toxicology. 2012. Vol. 50, № 5. P. 1508–1516.
112. Küçükaydın S. et al. Characterization of Turkish Astragalus honeys according to their phenolic profiles and biological activities with a chemometric approach // Food Bioscience. 2023. Vol. 53. P. 102507.
113. Ben Sghaier M. et al. Flavonoids and sesquiterpenes from Tecurium ramosissimum promote antiproliferation of human cancer cells and enhance antioxidant activity: A structure–activity relationship study // Environmental Toxicology and Pharmacology. 2011. Vol. 32, № 3. P. 336–348.
114. Adaškevičiūtė V. et al. Comparison of Physicochemical Properties of Bee Pollen with Other Bee Products // Biomolecules. 2019. Vol. 9, № 12. P. 819.
115. Pontes M., Marques J.C., Câmara J.S. Screening of volatile composition from Portuguese multifloral honeys using headspace solid-phase microextraction-gas

chromatography–quadrupole mass spectrometry // Talanta. 2007. Vol. 74, № 1. P. 91–103.
116. Pasupuleti V.R. et al. Honey, Propolis, and Royal Jelly: A Comprehensive Review of Their Biological Actions and Health Benefits // Oxidative Medicine and Cellular Longevity. 2017. Vol. 2017. P. 1–21.
117. Moreira R.F.A. et al. Chemical changes in the volatile fractions of Brazilian honeys during storage under tropical conditions // Food Chemistry. 2010. Vol. 121, № 3. P. 697–704.
118. Spano N. et al. Free fluoride determination in honey by ion-specific electrode potentiometry: Method assessment, validation and application to real unifloral samples // Arabian Journal of Chemistry. 2018. Vol. 11, № 4. P. 492–500.
119. Bankova V. Recent trends and important developments in propolis research // Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. 2005. Vol. 2, № 1. P. 29–32.
120. Lee I.-K. et al. Phenylpropanoid acid esters from Korean propolis and their antioxidant activities // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2014. Vol. 24, № 15. P. 3503–3505.
121. Lee M.-S. et al. Novel Antidepressant-Like Activity of Caffeic Acid Phenethyl Ester Is Mediated by Enhanced Glucocorticoid Receptor Function in the Hippocampus // Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. 2014. Vol. 2014. P. 1–10.
122. Miguel M.G. et al. Phenols and antioxidant activity of hydro-alcoholic extracts of propolis from Algarve, South of Portugal // Food and Chemical Toxicology. 2010. Vol. 48, № 12. P. 3418–3423.
123. Kubiliene L. et al. Alternative preparation of propolis extracts: comparison of their composition and biological activities // BMC Complement Altern Med. 2015. Vol. 15, № 1. P. 156.
124. Zheng Y. et al. Electrochemical Determination of Antioxidant Activity of Different Bee Products // International Journal of Electrochemical Science. 2019. Vol. 14, № 4. P. 3663–3672.
125. Vieira De Morais D. et al. Active Antioxidant Phenolics from Brazilian Red Propolis: An Optimization Study for Their Recovery and Identification by LC-ESI-QTOF-MS/MS // Antioxidants. 2021. Vol. 10, № 2. P. 297.
126. Calegari M.A. et al. Fourier transform near infrared spectroscopy as a tool for predicting antioxidant activity of propolis // Journal of King Saud University - Science. 2020. Vol. 32, № 1. P. 784–790.
127. Marín F.R. et al. Changes in nutraceutical composition of lemon juices according to different industrial extraction systems // Food Chemistry. 2002. Vol. 78, № 3. P. 319–324.
128. Gülçin İ. et al. Polyphenol contents and antioxidant activity of lyophilized aqueous extract of propolis from Erzurum, Turkey // Food and Chemical Toxicology. 2010. Vol. 48, № 8–9. P. 2227–2238.
129. Chua L.S. et al. Antioxidant Activity of Three Honey Samples in relation with Their Biochemical Components // Journal of Analytical Methods in Chemistry. 2013.

Vol. 2013. P. 1–8.
130. Elbanna K. et al. Impact of floral sources and processing on the antimicrobial activities of different unifloral honeys // Asian Pacific Journal of Tropical Disease. 2014. Vol. 4, № 3. P. 194–200.
131. Taş-Küçükaydın M. et al. Chemometric classification of chestnut honeys from different regions in Turkey based on their phenolic compositions and biological activities // Food Chemistry. 2023. Vol. 415. P. 135727.
132. Küçük M. et al. Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia // Food Chemistry. 2007. Vol. 100, № 2. P. 526–534.
133. Wang Y. et al. Antibiotic residues in honey in the Chinese market and human health risk assessment // Journal of Hazardous Materials. 2022. Vol. 440. P. 129815.
134. Han M. et al. Neonicotinoids residues in the honey circulating in Chinese market and health risk on honey bees and human // Environmental Pollution. 2022. Vol. 313. P. 120146.
135. Al-Mamary M., Al-Meeri A., Al-Habori M. Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey // Nutrition Research. 2002. Vol. 22, № 9. P. 1041–1047.
136. Halliwell B. How to Characterize a Biological Antioxidant // Free Radical Research Communications. 1990. Vol. 9, № 1. P. 1–32.
137. Aruoma O.I. Nutrition and health aspects of free radicals and antioxidants // Food and Chemical Toxicology. 1994. Vol. 32, № 7. P. 671–683.
138. Gazzani G. et al. Protective Activity of Water Soluble Components of Some Common Diet Vegetables on Rat Liver Microsome and the Effect of Thermal Treatment // J. Agric. Food Chem. 1998. Vol. 46, № 10. P. 4123–4127.
139. Mello L.D., Quadros G.P. Correlation between antioxidant activity and total phenolic content with physicochemical parameters of blended extracts of *Camellia sinensis* // Acta Sci. Health Sci. 2014. Vol. 36, № 1. P. 97.
140. Kıvrak Ş., Kıvrak İ. Assessment of phenolic profile of Turkish honeys // International Journal of Food Properties. 2017. Vol. 20, № 4. P. 864–876.
141. Halliwell B., Gutteridge J.M.C. Free radicals in biology and medicine, second edition // Free Radical Biology and Medicine. 1991. Vol. 10, № 6. P. 449–450.
142. Lau Y.S. et al. Boldine protects endothelial function in hyperglycemia-induced oxidative stress through an antioxidant mechanism // Biochemical Pharmacology. 2013. Vol. 85, № 3. P. 367–375.
143. Can Z. et al. An investigation of Turkish honeys: Their physico-chemical properties, antioxidant capacities and phenolic profiles // Food Chemistry. 2015. Vol. 180. P. 133–141.
144. Gül A., Pehlivan T. Antioxidant activities of some monofloral honey types produced across Turkey // Saudi Journal of Biological Sciences. 2018. Vol. 25, № 6. P. 1056–1065.
145. Tokul-Ölmez Ö. et al. Rapid and easy method for simultaneous measurement of widespread 27 compounds in natural products and foods // J.Chem.Metrol. 2020. Vol. 14, № 1. P. 1–11.
146. Louveaux J., Maurizio A., Vorwohl G. Methods of Melissopalynology // Bee World. 1978. Vol. 59, № 4. P. 139–157.

147. Bogdanov S., Harmonised methods of the IHC, 2009.
148. Ongalbek D. et al. Classification of buckwheat honey produced in Kazakhstan according to their biochemical ingredients and bioactivities by chemometric approach // Food Chemistry. 2024. Vol. 451.
149. Conti M.E. Lazio region (central Italy) honeys: a survey of mineral content and typical quality parameters // Food Control. 2000. Vol. 11, № 6. P. 459–463.
150. Bogdanov S. et al. Honey quality and international regulatory standards: review by the International Honey Commission // Bee World. 1999. Vol. 80, № 2. P. 61–69.
151. Directive C. 2001|110|ES of 20 December 2001 relation to honey (Text) // Off. J. Eur. Communities. 2002. Vol. 10. P. 47.
152. Fallico B. et al. Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys // Food Chemistry. 2004. Vol. 85, № 2. P. 305–313.
153. Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. Food chemistry. Springer Science & Business Media. 2008. Vol. 1.
154. Dżugan M. et al. Physicochemical quality parameters, antibacterial properties and cellular antioxidant activity of Polish buckwheat honey // Food Bioscience. 2020. Vol. 34. P. 100538.
155. Zhou J. et al. Protective effects of buckwheat honey on DNA damage induced by hydroxyl radicals // Food and Chemical Toxicology. 2012. Vol. 50, № 8. P. 2766–2773.
156. Deng J. et al. Biochemical properties, antibacterial and cellular antioxidant activities of buckwheat honey in comparison to manuka honey // Food Chemistry. 2018. Vol. 252. P. 243–249.
157. Socha R. et al. Phenolic profile and antioxidant properties of Polish honeys // Int J of Food Sci Tech. 2011. Vol. 46, № 3. P. 528–534.
158. Shen S. et al. Evaluation of cellular antioxidant components of honeys using UPLC-MS/MS and HPLC-FLD based on the quantitative composition-activity relationship // Food Chemistry. 2019. Vol. 293. P. 169–177.
159. Puścion-Jakubik A. et al. Content of Phenolic Acids as a Marker of Polish Honey Varieties and Relationship with Selected Honey-Quality-Influencing Variables // Antioxidants. 2022. Vol. 11, № 7. P. 1312.
160. Kędzierska-Matysek M. et al. Relationships between the Content of Phenolic Compounds and the Antioxidant Activity of Polish Honey Varieties as a Tool for Botanical Discrimination // Molecules. 2021. Vol. 26, № 6. P. 1810.
161. Ramanauskiene K. et al. The quantitative analysis of biologically active compounds in Lithuanian honey // Food Chemistry. 2012. Vol. 132, № 3. P. 1544–1548.
162. Tel G. et al. Antioxidant and Cholinesterase Inhibition Activities of Three Tricholoma Species with Total Phenolic and Flavonoid Contents: The Edible Mushrooms from Anatolia // Food Anal. Methods. 2012. Vol. 5, № 3. P. 495–504.
163. Apak R. et al. Novel Total Antioxidant Capacity Index for Dietary Polyphenols and Vitamins C and E, Using Their Cupric Ion Reducing Capability in the Presence of Neocuproine: CUPRAC Method // J. Agric. Food Chem. 2004. Vol. 52, № 26. P. 7970–7981.

164. Sawalda M. et al. Evaluation of Radical Scavenging and Metal Chelating Potential of Cameroonian Propolis and Isolation of Some Chemical Constituents // Rec. Agric. Food. Chem. 2022. Vol. 2, № 2. P. 84–93.
165. Tel G. et al. Antioxidant and Cholinesterase Inhibition Activities of Three Tricholoma Species with Total Phenolic and Flavonoid Contents: The Edible Mushrooms from Anatolia // Food Anal. Methods. 2012. Vol. 5, № 3. P. 495–504.
166. Kuś P.M. et al. Antioxidant activity, color characteristics, total phenol content and general HPLC fingerprints of six Polish unifloral honey types // LWT - Food Science and Technology. 2014. Vol. 55, № 1. P. 124–130.
167. Tomczyk M. et al. The Use of HPTLC and SDS-PAGE Methods for Coniferous Honeydew Honey Fingerprinting Compiled with Mineral Content and Antioxidant Activity // Molecules. 2022. Vol. 27, № 3. P. 720.
168. Wesołowska M., Dżugan M. The Use of the PHOTOCHEM Device in Evaluation of Antioxidant Activity of Polish Honey // Food Anal. Methods. 2017. Vol. 10, № 5. P. 1568–1574.
169. Aljadi A.M., Kamaruddin M.Y. Evaluation of the phenolic contents and antioxidant capacities of two Malaysian floral honeys // Food Chemistry. 2004. Vol. 85, № 4. P. 513–518.
170. Van Den Berg A.J.J. et al. An *in vitro* examination of the antioxidant and anti-inflammatory properties of buckwheat honey // J Wound Care. 2008. Vol. 17, № 4. P. 172–178.
171. Liesener A. et al. Screening of acetylcholinesterase inhibitors in snake venom by electrospray mass spectrometry // Pure and Applied Chemistry. 2007. Vol. 79, № 12. P. 2339–2349.
172. Baranowska-Wójcik E., Szwajgier D., Winiarska-Mieczan A. Honey as the Potential Natural Source of Cholinesterase Inhibitors in Alzheimer's Disease // Plant Foods Hum Nutr. 2020. Vol. 75, № 1. P. 30–32.
173. Parvez S. et al. Naturally occurring tyrosinase inhibitors: mechanism and applications in skin health, cosmetics and agriculture industries // Phytotherapy Research. 2007. Vol. 21, № 9. P. 805–816.
174. Amtul Z. et al. Chemistry and Mechanism of Urease Inhibition // CMC. 2002. Vol. 9, № 14. P. 1323–1348.
175. Rückriemen J., Klemm O., Henle T. Manuka honey (Leptospermum scoparium) inhibits jack bean urease activity due to methylglyoxal and dihydroxyacetone // Food Chemistry. 2017. Vol. 230. P. 540–546.
176. Karabagias I.K. et al. Palynological, physicochemical, biochemical and aroma fingerprints of two rare honey types // Eur Food Res Technol. 2020. Vol. 246, № 9. P. 1725–1739.
177. Terrab A., Díez M.J., Heredia F.J. Characterisation of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics // Food Chemistry. 2002. Vol. 79, № 3. P. 373–379.
178. Silva L.R. et al. Honey from Luso region (Portugal): Physicochemical characteristics and mineral contents // Microchemical Journal. 2009. Vol. 93, № 1. P. 73–77.
179. Official Journal of the European Communities, EC. (2001).

180. Al-Khalifa A.S., Al-Arify I.A. Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Saudi honeys // Food Chemistry. 1999. Vol. 67, № 1. P. 21–25.
181. Commission, C. A. (2001). Codex Alimentarius Commission Standards. Codex Stan 12-1981. https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius.
182. Turkish food codex TÜRK GIDA KODEKSİ BAL TEBLİĞİ (TEBLİĞ NO: 2020/7), Resmî Gazete, 22 Nisan 2020, vol: 31107.
183. Guler A. et al. Determination of important biochemical properties of honey to discriminate pure and adulterated honey with sucrose (*Saccharum officinarum* L.) syrup // Food Chemistry. 2007. Vol. 105, № 3. P. 1119–1125.
184. Mani R., Natesan V. Chrysin: Sources, beneficial pharmacological activities, and molecular mechanism of action // Phytochemistry. 2018. Vol. 145. P. 187–196.
185. Estevinho L. et al. Antioxidant and antimicrobial effects of phenolic compounds extracts of Northeast Portugal honey // Food and Chemical Toxicology. 2008. Vol. 46, № 12. P. 3774–3779.
186. Gheldof N., Wang X.-H., Engeseth N.J. Identification and Quantification of Antioxidant Components of Honeys from Various Floral Sources // J. Agric. Food Chem. 2002. Vol. 50, № 21. P. 5870–5877.
187. Bertoncelj J. et al. Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey // Food Chemistry. 2007. Vol. 105, № 2. P. 822–828.
188. Jantakee K., Tragoolpua Y. Activities of different types of Thai honey on pathogenic bacteria causing skin diseases, tyrosinase enzyme and generating free radicals // Biol Res. 2015. Vol. 48, № 1. P. 4.
189. Pauliuc D., Oroian M. Organic acids and physico-chemical parameters of Romanian Sunflower honey // Food and Environment. 2020. № 2.
190. Furkan Yardibi M., Gumus T. Some physico-chemical characteristics of honeys produced from sunflower plant (*Helianthus annuus* L.) // Int J of Food Sci Tech. 2010. Vol. 45, № 4. P. 707–712.
191. Babacan S., Rand A.G. Characterization of Honey Amylase // Journal of Food Science. 2007. Vol. 72, № 1.
192. Şahinler N., Gül A. Yayla ve ayçiçeği ballarının biyokimyasal analizi. 2010. P. 217–218.
193. Serrano S. et al. Diastase and invertase activities in Andalusian honeys // Int J of Food Sci Tech. 2007. Vol. 42, № 1. P. 76–79.
194. Terrab A., Díez M.J., Heredia F.J. Palynological, physico-chemical and colour characterization of Moroccan honeys: III. Other unifloral honey types // Int J of Food Sci Tech. 2003. Vol. 38, № 4. P. 395–402.
195. Önür İ. et al. Effects of ultrasound and high pressure on physicochemical properties and HMF formation in Turkish honey types // Journal of Food Engineering. 2018. Vol. 219. P. 129–136.
196. Sakač M.B. et al. Physicochemical properties and mineral content of honey samples from Vojvodina (Republic of Serbia) // Food Chemistry. 2019. Vol. 276. P. 15–21.
197. Živkov Baloš M. et al. Sunflower Honey—Evaluation of Quality and Stability during Storage // Foods. 2023. Vol. 12, № 13. P. 2585.

198. Gośliński M., Nowak D., Szwengiel A. Multidimensional Comparative Analysis of Bioactive Phenolic Compounds of Honeys of Various Origin // Antioxidants. 2021. Vol. 10, № 4. P. 530.
199. Aydogan-Coskun B., Coklar H., Akbulut M. Effect of heat treatment for liquefaction and pasteurization on antioxidant activity and phenolic compounds of Astragalus and sunflower-cornflower honeys // Food Sci. Technol. 2020. Vol. 40, № 3. P. 629–634.
200. Emin Duru M. et al. HPLC-DAD Analysis and Versatile Bioactivities of Turkish Sunflower Honeys Using Chemometric Approaches // Chemistry & Biodiversity. 2023. Vol. 20, № 6. P. e202300486.
201. Ongalbek D. et al. Biomarker Aroma Compounds of Monofloral Honey From Kazakhstan by Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS) and Chemometric Analysis* // Analytical Letters. 2024. P. 1–18.
202. Bayraktar D., Onoğur T.A. Investigation of the aroma impact volatiles in Turkish pine honey samples produced in Marmaris, Datça and Fethiye regions by SPME/GC/MS technique // Int J of Food Sci Tech. 2011. Vol. 46, № 5. P. 1060–1065.
203. Vazquez L. et al. Optimization of a miniaturized solid-phase microextraction method followed by gas chromatography mass spectrometry for the determination of twenty four volatile and semivolatile compounds in honey from Galicia (NW Spain) and foreign countries // Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2021. Vol. 21, № 2. P. 100451.
204. Karabagias I.K. et al. Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics // Food Chemistry. 2014. Vol. 146, № 3. P. 548–557.
205. Kaškonienė V., Venskutonis P.R., Čeksterytė V. Composition of volatile compounds of honey of various floral origin and beebread collected in Lithuania // Food Chemistry. 2008. Vol. 111, № 4. P. 988–997.
206. Patrignani M. et al. Volatile compounds of Argentinean honeys: Correlation with floral and geographical origin // Food Chemistry. 2018. Vol. 246, № 4. P. 32–40.
207. Castro-Vázquez L. et al. Differentiation of monofloral citrus, rosemary, eucalyptus, lavender, thyme and heather honeys based on volatile composition and sensory descriptive analysis // Food Chemistry. 2009. Vol. 112, № 4. P. 1022–1030.
208. Juan-Borrás M. et al. Effect of country origin on physicochemical, sugar and volatile composition of acacia, sunflower and tilia honeys // Food Research International. 2014. Vol. 60, № 6. P. 86–94.
209. Machado A.M. et al. Honey Volatiles as a Fingerprint for Botanical Origin—A Review on their Occurrence on Monofloral Honeys // Molecules. 2020. Vol. 25, № 2. P. 374.
210. Oroian M. et al. Classification of unifloral honeys using multivariate analysis // Journal of Essential Oil Research. 2015. Vol. 27, № 6. P. 533–544.
211. Panseri S. et al. Melissopalynological and Volatile Compounds Analysis of Buckwheat Honey from Different Geographical Origins and Their Role in Botanical Determination // Journal of Chemistry. 2013. Vol. 2013, № 1. P. 1–11.
212. Zhou Q., Wintersteen C.L., Cadwallader K.R. Identification and Quantification of Aroma-Active Components that Contribute to the Distinct Malty Flavor of

Buckwheat Honey // J. Agric. Food Chem. 2002. Vol. 50, № 7. P. 2016–2021.
213. Plutowska B. et al. A headspace solid-phase microextraction method development and its application in the determination of volatiles in honeys by gas chromatography // Food Chemistry. 2011. Vol. 126, № 3. P. 1288–1298.
214. Alissandrakis E. et al. Evaluation of four isolation techniques for honey aroma compounds // J Sci Food Agric. 2005. Vol. 85, № 1. P. 91–97.
215. Rushdi A.I. et al. Characteristics and chemical compositions of propolis from Ethiopia // SpringerPlus. 2014. Vol. 3, № 1. P. 253.
216. Al-Ghamdi A.A. et al. Chemical compositions and characteristics of organic compounds in propolis from Yemen // Saudi Journal of Biological Sciences. 2017. Vol. 24, № 5. P. 1094–1103.
217. ArseriM Uçar D.K. et al. Bingöl Propolis İzolatlarının Biyolojik Aktivitesinin, Lipofilik ve Uçucu Organik Bileşenlerinin Belierlenmesi // Türk Doğa ve Fen Dergisi. 2020. Vol. 9, № Özel Sayı. P. 92–102.
218. Markham K.R. et al. HPLC and GC-MS identification of the major organic constituents in New Zeland propolis // Phytochemistry. 1996. Vol. 42, № 1. P. 205–211.
219. Contieri L.S. et al. Ultra-high-performance liquid chromatography using a fused-core particle column for fast analysis of propolis phenolic compounds // J of Separation Science. 2023. Vol. 46, № 3. P. 2200440.
220. Popova M. et al. The Triple Botanical Origin of Russian Propolis from the Perm Region, Its Phenolic Content and Antimicrobial Activity // Natural Product Communications. 2013. Vol. 8, № 5. P. 1934578X1300800.
221. Fedotova V.V., Konovalov D.A. Propolis Research in Russia // IJPER. 2019. Vol. 53, № 4s. P. s500–s509.
222. Keskin N. et al. Antibacterial Activity and Chemical Composition of Turkish Propolis // Zeitschrift für Naturforschung C. 2001. Vol. 56, № 11–12. P. 1112–1115.
223. Falcão S.I. et al. The Volatile Composition of Portuguese Propolis Towards its Origin Discrimination // Rec. Nat. Prod. 2016.
224. Dastan D. et al. Evaluation of Chemical Composition of Hamadan Propolis as a Potential Anticancer Agent // Jentashapir J Cell Mol Biol. 2021. Vol. 12, № 2.
225. Widelski J. et al. Phytochemical Profile and Antimicrobial Potential of Propolis Samples from Kazakhstan // Molecules. 2023. Vol. 28, № 7. P. 2984.
226. Fabris S. et al. Antioxidant Properties and Chemical Composition Relationship of Europeans and Brazilians Propolis // PP. 2013. Vol. 04, № 01. P. 46–51.