

## Propolis Katkılı Sporcu Gıdası ve İçeceklerinin İz Elementlerinin Belirlenmesi<sup>&</sup>

Pınar COŞKUN<sup>1\*</sup>, Hakan İNCİ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Arı ve Arı Ürünleri Anabilim Dalı

<sup>2</sup>Bingöl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootehni Bölümü, Bingöl, TÜRKİYE

\*Sorumlu Yazar: [pincoskun55@gmail.com](mailto:pincoskun55@gmail.com)

Geliş Tarihi: 05.12.2024 Düzeltme Geliş Tarihi: 19.12.2024 Kabul Tarihi: 19.12.2024

### ÖZ

Bu çalışmada sporcu beslenmesinde önemli bir yere sahip sporcu gıdası olarak isimlendirilen protein tozu (Sg), milkshake (M) ve enerji içeceği (E) örneklerinin çok değerli bir arı ürünü olan superkritik akışkan propolis ekstraktı ile zenginleştirilerek yeni fonksiyonel gıdalar geliştirilmesi (Sgp, Mp, Ep), ve bu gıdaların iz element içeriklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. ICP-MS cihazı kullanılarak sade ve propolis ilaveli ürünler ile propolis ekstraktının element (ağır metal) içerikleri tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada superkritik akışkan propolis ekstraktının element (ağır metal) ortalama içerik değerleri ppm cinsinden sırasıyla; Kurşun (Pb): 0,6933, Nikel (Ni): 3,1100, Demir (Fe): 786,2433, Bakır (Cu): 1,4733, Kadmiyum (Cd): TE olarak tespit edilmiştir. Ayrıca sade ve superkritik akışkan propolis ekstraktının ilave edildiği ürünlerin değerleri her bir element için ayrı ayrı değerlendirilmiş ve önemli farklılıklar görülmüştür. İncelenen ürünlerin ortalama element (ağır metal) içerik değerleri ppm cinsinden sırasıyla; Pb için; Sg: 0,117, Sgp: 0,226, M: 0,103, Mp: 0,127, E: 0,038, Ep: 0,103, Ni için; Sg: 6,35178, Sgp: 8,14263, M: 1,560, Mp: 2,137, E: 0,056, Ep: 0,079, Fe için Sg: 0,020, Sgp: 0,028, M: 31,424, Mp: 33,615, E: 1,122, Ep: 1,347, Cu için; Sg: 5,387, Sgp: 7,132, M: 3,940, Mp: 5,147, E: 0,074, Ep: 0,081, olarak tespit edilmiştir ve tüm örneklerde Cd tespit edilmemiştir. İz element değerleri her bir element için superkritik akışkan propolis ekstraktı ve ürünlere göre değerlendirilmiş ve önemli farklılıklar görülmüştür. Ayrıca tespit edilen tüm element içeriği konsantrasyonları (ppm) karşılaştırıldığında Sgp'de yüksek konsantrasyon gözlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Propolis, milkshake, enerji içeceği, protein tozu, iz element

### Determination of Trace Elements in Propolis Added Sports Food and Beverages

#### ABSTRACT

In this study, it was aimed to develop new functional foods (Sgp, Mp, Ep) by enriching protein powder (Sg), milkshake (M) and energy drink (E) samples, which have an important place in sports nutrition, with supercritical fluid propolis extract, a very valuable bee product, and to determine the trace element contents of these foods. The element (heavy metal) contents of plain and propolis added products and propolis extract were determined using ICP-MS device. In the study, the average element (heavy metal) content values of supercritical fluid propolis extract in ppm were as follows; Lead (Pb): 0,6933, Nickel (Ni): 3,1100, Iron (Fe): 786,2433, Copper (Cu): 1,4733, Cadmium (Cd): TE. In addition, the values of the products to which plain and supercritical fluid propolis extract was added were evaluated separately for each element and significant differences were observed. The average element (heavy metal) content values of the analyzed products in ppm are as follows; for Pb; Sg: 0,117, Sgp: 0,226, M: 0,103, Mp: 0,127, E: 0,038, Ep: 0,103, for Ni; Sg: 6,35178, Sgp: 8,14263, M: 1,560, Mp: 2,137, E: 0,056, Ep: 0,079, for Fe; Sg: 0,020, Sgp: 0,028, M: 31,424, Mp: 33,615, E: 1,122, Ep: 1,347, for Cu; Sg: 5,387, Sgp: 7,132, M: 3,940, Mp: 5,147, E: 0,074, Ep: 0,081, and Cd was not detected in all samples. Trace element values were evaluated for each element according to supercritical fluid propolis extract and products and significant differences were observed. In addition, when the concentrations (ppm) of all detected elemental contents were compared, high concentrations were observed in Sgp.

**Key words:** Propolis, milkshake, energy drink, protein powder, trace element

## GİRİŞ

Tarımsal, endüstriyel ve ekonomik gelişmelerdeki hızlı artış sebebiyle toprak, su, hava ve gıda kirliliği artmıştır. Bu gelişmelerle birlikte yaşam koşullarının değişmesi ile artan hastalıklar, protein eksikliği, yetersiz ve dengesiz beslenme gibi olumsuz durumların önüne geçebilmek ve insan sağlığını korumak amacıyla fonksiyonel gıdaların kullanımı ve koruyucu etkilerine yönelik araştırmalar son yıllarda artış göstermiştir. Bal arılarının ürettikleri, kullanımı oldukça yaygın olan ve git gide daha da artmakta olan çok değerli arı ürünlerinin de insan sağlığını koruyucu etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (İlkaya ve İnci, 2023).

Akla gelen ilk arı ürünü genellikle bal olsa da, arılar ayrıca arı sütü, polen, balmumu, arı zehri, erkek arı larvası (apilarnil) ve propolis gibi her biri birbirinden farklı ve zengin biyolojik değerliliğe sahip ürünlerin üretimini yapar. Propolis, bal arılarının (*Apis mellifera*) bitkilerin yaprak, tomurcuk, eksüdaları gibi kısımlarından topladıkları maddeleri kendi tükürük enzimleri ile birleştirerek oluşturdukları reçineli kompleks bir maddedir. Propolis arıların kovadaki delikleri ve çatlakları kapatmak için kullanırlar bu nedenle arı tutkalı olarak da bilinir. Aynı zamanda kovan içine dışardan böcek, fare gibi zararlıların girişini ve patojen mikroorganizmaları engelleyerek kovanın korunmasını ve dezenfeksiyonunu sağlamaktadır (Coşkun ve İnci, 2020). Ana bileşenleri %50-60 oranında reçine ve balsam, %30-40 oranında balmumudur. Polenler, vitaminler ve mineraller gibi diğer bileşenler tipik olarak %5'in altındadır (Döner ve İnci, 2021). Propolisin organik içeriği analiz edilerek alkoller, alifatik asitler, aromatik asitler, esterler, flavonoidler, antrakinonlar, ketonlar, şekerler, terpenler gibi 300'den fazla bileşik tanımlanmıştır (Soós ve ark., 2021). Propolis içeriğinde bulunan bu fenolik asitler, flavonoidler, terpenoidler, fenolik esterler ve şekerler gibi maddeler sayesinde antioksidan, antibakteriyel, antiviral, anti-inflamatuar ve antitümör gibi biyolojik olarak çeşitli faydalı özelliklere sahiptir, bu nedenle de sağlığı koruyucu ajanlar olarak kullanılabilirler. Bu özellikleri sayesinde propolis tıp, kozmetik, farmakoloji, apiterapi ve sağlıklı gıda üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Kebede ve ark., 2024).

Propolis bileşiminin kompleks olması sebebiyle hammadde olarak kullanılamaz. Doğrudan tüketilebilen arı ürünlerinden biri değildir. Ekstraksiyon işlemi ile yabancı maddelerin uzaklaştırılması gerekir (Bakkaloğlu & Arıcı 2019). Ekstraksiyon, propolis örneğindeki inert bileşiklerin uzaklaştırılmasını ve flavonoidler ile polifenolik fraksiyonun korunmasını hedefler. Propolis ekstraksiyonunda kullanılan en yaygın teknik etanol, su, hekzan, etilasetat ve kloroform gibi çözücülerin kullanımını içeren çözücü ekstraksiyonudur. Ancak, bu geleneksel tekniklerin, olası ters reaksiyonlar, çevreye zarar, içerisinde yüksek kalıntı olasılığı ile düşük ekstrakt kalitesi ve uzun işlem süresi gibi bazı dezavantajları vardır. En çok kullanılan geleneksel ekstraksiyon yöntemleri arasında hidro-distilasyon, soxhlet ve maserasyon işlemlerini içeren organik çözücü ekstraksiyonları yer almaktadır. Öte yandan, propolis ekstraksiyonu ile ilgili modern teknikler, örneğin ultrason ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon, liyofilizasyon, nanofiltrasyon ve süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu gibi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (İdrus ve ark., 2018).

Süperkritik karbondioksit (SC-CO<sub>2</sub>), doğal kaynaklardan biyoaktif bileşiklerin saflaştırılması ve fraksiyonlanması için mükemmel bir yöntem olduğu bildirilen geleneksel ekstraksiyona alternatif tekniklerden biridir (İdrus ve ark., 2018).

Ağır metaller, doğal olarak ve antropojenik faaliyetler sonucu oluşan çevresel kirleticilerdir. İnsanların ağır metallere maruziyeti hava, toz ve toprak yoluyla olsa da çoğunlukla su ve gıda yoluyla olmaktadır. Kurşun, kadmiyum, nikel gibi ağır metaller gıda ürünlerinde biyolojik olarak birikebilen ve bu gıdaların tüketimi sonucu insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilen kanserojenler olarak kabul edilir (Budianta ve ark., 2022). Bununla birlikte eser elementler, insanlarda günde <100 mg miktarında gerekli olan doğal olarak oluşan inorganik maddelerdir. Biyolojik yapıların temel bileşenleridir. Hayati biyokimyasal reaksiyonlara aracılık ederek yaşam için gerekli olan çeşitli süreçler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve bu süreçlerde kilit rol oynarlar. Bu elementlerin biyolojik işlevler için gerekenden daha yüksek seviyede alımı, vücut sağlığı için toksik olabilir. Bu nedenle, eser elementlerin optimum seviyelerinde alınmaları çok önemlidir (Al-Fartusie ve Mohssan, 2017).

Propolis, insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri olan zengin besin içeriğine sahip anlamına gelen "süper gıdalar" olarak önerilen gıdalar arasında yer almaktadır (Taulavuori ve ark., 2013). Bu sebeple, yüksek kalitede olmalıdır. Ancak propolisin bileşimi, coğrafi bölgeye, iklim ve mevsime bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Farklılıklar, mineral içerikleri de dahil olmak üzere birçok besin grubunu içerebilir (Golubkina ve ark., 2016). Aşırı element alımı insan sağlığında olumsuz etkilere yol açabileceğinden, propolisteki ağır metallerin konsantrasyonları kesin olarak tanımlanmalıdır.

Pastukhova ve ark. (2016), farklı kirlilik seviyelerine sahip bölgelerde arı ürünlerindeki ağır metal birikiminin özelliklerini incelediği çalışmada, propolis, polen, bal, balmumu ve arıların vücutlarındaki ağır metal içeriği araştırmıştır. Yazara göre kirliliğin en bilgilendirici göstergeleri propolis ve polendir. Bölgenin ekolojik durumunu izlemeye arıcılık ürünlerinin ve özellikle propolisin kullanılması olasılığında bahsetmiştir. Murashova ve ark. (2020), atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi kullanılarak yaptıkları çalışmalarında ağır metallerle en çok kirlenmiş arı ürünlerinin propolis, polen, arı ekmeği olduğunu, en temiz ürünün ise bal olduğunu

bildirmişlerdir. Ek olarak birkaç farklı araştırmacı da benzer veriler ile, toksik elementlerle çevre kirliliğinin tüm arıcılık ürünlerinde, ancak daha büyük ölçüde polen ve propoliste konsantrasyonlarının daha fazla olduğunu bildirmiştir (Matuszewska ve ark, 2021; Vakhonina ve ark, 2021). Ancak, propoliste toksik elementlerin teknolojik kaynaklara ek olarak, kontamine ekipman ve veteriner ilaçları kullanıldığında daha da çok birikebileceği bildirilmiştir. Bu sebeple, propolis en fazla miktarda toksik element içeren arı ürünlerinden biri olduğu ve ham propolislerin bazılarının ilaç, kozmetik ve gıda ürünlerinin üretimi için güvenli olmadığı bildirilmiştir (Vakhonina ve ark., 2021).

Bu çalışmada, superkritik propolis ekstraktı ve genellikle sporcu beslenmesinde ön plana çıkan sporcu gıdası olarak da bilinen protein tozu, milkshake ve enerji içeceğinin bu ekstraktın ilave edildiği ve edilmediği toz içecek örneklerindeki bir grup eser elementin içeriği indüktif eşleşmiş plazma spektrometresi (ICP-MS) ile ölçülmüştür.

## MATERYAL ve METOT

### Süperkritik akışkan propolis ekstraktı hazırlanması

Süperkritik akışkan propolis ekstraktı eldesi için Süperkritik CO<sub>2</sub> Ekstraktör F-500 Cihazı ile çalışılmıştır. Propolis örnekleri -80 °C' de dondurulup daha sonra öğütücü ile öğütüldü. 200 g ham propolis tartılarak torbanın içerisine konuldu ve torba cihazın ilgili kısmına yerleştirildi. Propolis 300 bar basınçta 360 dk süreyle CO<sub>2</sub> gazı ile ekstrakte edildi.

### Ürünlerin Hazırlanması

OMS group Mossa Toz İçecek Firmasında üretilen çikolata aromalı protein tozu (Sg), çikolata aromalı milkshake (M) ve enerji içeceği (E) ile aynı örneklere %1 oranında süperkritik akışkan propolis ekstraktı ilave edilerek homojen hale getirilmiş, propolis ilaveli çikolata aromalı protein tozu (Sgp), propolis ilaveli çikolata aromalı milkshake (Mp) ve propolis ilaveli enerji içeceği (Ep) hazırlanmıştır.

### ICP-MS ile Metal İçerik Analizi

#### ICP-MS analizi için Mikrodalga Fırınında Çözündürme İşlemi

ICP-MS metodu numune hazırlanmasında, numunelerden yaklaşık 1000 mg tartılarak teflon kaplarına aktarıldı ve her bir numunenin üzerine derişik 10 mL %65' lik Merck nitrik asit eklendi. Blank için boş bir teflon kapa 7 mL % 65'lik nitrik asit eklendi. Teflon kaplar CEM marka MARS6 ONE TOUCH (USA) model mikrodalga parçalayıcı fırınına yerleştirildi. 25 dakika içinde maksimum sıcaklık 210 °C' ye kadar yükseltilecek bu sıcaklıkta 15 dakika bekletildi. Toplamda 40 dakika kapalı sistemde bekletilerek çözündürme işlemi gerçekleştirildi. Mikrodalga fırın sıcaklığının ortam koşullarına dönmesinden sonra teflon kaplarda bulunan çözelti ultra saf su ile teflon kaplar kapakları ile beraber iyice yıkanarak 50 mL balon jöjelere alındı. Çözeltilerin uygun seyreltmeleri yapılarak ICP-MS cihazında belirlenen şartlarda okumaları yapıldı.

#### Element analizi için ICP-MS Metodu

ICP-MS kalibrasyon çözeltileri ticari olarak satılan çoklu element standartları % 1'lik (suprapure nitrik asit-ultra saf su) ile seyreltilerek kalibrasyon grafiği Tablo 1' de belirtilen konsantrasyonlar hazırlanarak oluşturulmuştur. Yapılan çalışmada numunelerin element analizleri için kuarz nebulizer (sisleştirici), cyclonic spraychamber (sisleştirme odası) ve entegre bir auto-sampler bulunduran ICP-MS NexION ® 2000 C (PerkinElmer®Inc., USA) cihazı kullanıldı. Sartorius™ -Wall Mounted-,Arium pro Ultrapure Water System cihazından elde edilen 18,2 MΩ ultra saf su kullanılarak % 1 suprapure nitrik asit-ultra saf su içeren yıkama çözeltisi hazırlanarak Tablo 1'de belirtilen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Element analizlerinin kontrolü için 25 ppb konsantrasyonunda <sup>89</sup>Y internal standardı kullanılmıştır.

Tablo 1. Kalibrasyon standartları

Analitler	Std1 (ppb)	Std2 (ppb)	Std3 (ppb)	Std4 (ppb)	Std5 (ppb)	Internal Standart
Cd, Cu, Fe, Ni, Pb	1	5	25	50	100	<sup>89</sup> Y

### Verilerin Analizi

İstatistiksel analizler, SPSS 23.0 istatistiksel yazılım paketi kullanılarak yapılmıştır. Veilerin aritmetik ortalama ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Gruplar arasındaki farklılıklar, tek yönlü varyans analizi (Tek Yönlü ANOVA) prosedürü ile P<0.05'e göre değerlendirilmiştir. Gruplara ait ortalamalar arasındaki farklılıkların önemlilik testinde Duncan testi kullanılmıştır.

## BULGULAR ve TARTIŞMA

Bazı ağır metaller de dahil olmak üzere eser elementler (Fe, Zn, Cu, Mn ve Se vb.), canlı organizmalardaki fizyolojik ve biyokimyasal süreçler için gereklidir, ancak aşırı miktarlarda alınırlarsa toksik etki yapmaları sonucu sağlık sorunları ortaya çıkabilir. Bu nedenle, mineraller insan sağlığı için oldukça önemlidir. İz elementlerin toksisitesi, doz, maruz kalma koşulları, biyoyararlanım ve etkilenen biyolojik türler dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır (Khaneggh vd., 2020).

Propolisin mineral bileşenlerindeki farklılık, kaynak bitkilerin mineral içeriğinin yanı sıra toprak yapısı ve iklim koşullarından kaynaklanmaktadır. Yapılan bir çalışmada Türkiye (TP), Çin (CP), Brezilya (BP1, BP2) ve Etiyopya (Ep)' dan elde edilen beş propolis örneğinin element içeriğinin indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile tespit edilmiştir. Propolis örneklerinde Li, B, Be, Mg, Na, Al, Cu, Ca, Zn, Cr, K, V, Mn, Co, Fe, Ga, Ni, Sr, In, Rb, Ru, Ag, Cs, Pd, Cd, Pt, Ba, Hg, Tl ve Au olmak üzere toplamda 29 element belirlenmiştir. Tüm örneklerde rutenyum (Ru), platin (Pt), altın (Au), civa (Hg) ve talyum (Tl) bulunmadığı bildirilmiştir. Ayrıca, propolis örneklerinde az miktarda lityum (Li), berilyum (Be), vanadyum (V), krom (Cr), kobalt (Co), nikel (Ni), bakır (Cu), galyum (Ga), stronsiyum (Sr), kadmiyum (Cd), indiyum (In), sezyum (Cs), paladyum (Pd), gümüş (Ag) konsantrasyonları tespit edildiği ve genel olarak, TP numunesindeki birçok elementin konsantrasyonunun diğer numunelerdekinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Bayram, 2020).

Roman ve ark., (2011) Polonya propolisinde yalnızca Cd, Co, Pb, Zn ve As içeriğini analiz etmişlerdir. Daha sonra Matuszewska ve ark., (2021) tarafından daha detaylı bir inceleme yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçlarına göre seçilen elementlerin konsantrasyonu ilk çalışmada daha yüksek bulunmuştur. Yazarlar bu durumun muhtemelen arı kovanlarının konumundan kaynaklandığını, Roman ve ark., yoğun bir şekilde sanayileşmiş bir bölgeden toplanan propolisi analiz ettiklerini, Matuszewska ve ark., ise, arı kovanlarının büyük bir taşra şehri bölgesinde bulunduğunu bildirmişlerdir. Bu karşılaştırmalar ışığında yüksek kirletici içeriğinin yüksek endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerle ilişkili olabileceği bildirilmiştir.

Izol ve Turhan (2024), ICP-MS ile Bitlis propolisinin mineral içeriğini belirledikleri çalışmalarında propolis örneklerinde Fe (1068 mg/kg), Pb (18,6 mg/kg), Ni (2,8 mg/kg), Cu (2,2 mg/kg) olarak ve Cd'nin tespit edilmediğini bildirmişlerdir.

Yapılan araştırmalar, farklı bitki örtüsü, toprak ve iklim gibi birçok etkenin propolisin mineral içeriğini etkilediğini ortaya koymaktadır. Biz de bu çalışmamızda Bingöl ilinden elde edilen propolis örneğinin superkritik ekstraksiyonu ile bu propolis ekstraktının ilaveli ve sade protein tozu, milkshake ve enerji içeceği örneklerindeki bazı mineral içeriklerini ICP-MS ile belirledik.

ICP-MS analizlerinde kullanılan örnek hazırlama yöntemleri, su ile seyreltilen örneklerin yanı sıra mikrodalga sindirimi gibi prosedürleri içerir. Mikrodalga sindirimi, örneğin nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yöntem, örneklerin tam olarak çözünmesini sağlar, ardından deiyonize su eklenerek seyreltme işlemi yapılır (Analytik Jena, 2018). Kalibrasyon çözeltileri, iz elementler ve matris elementler için uygun konsantrasyon aralıklarında hazırlanır. Böylece, analizde yüksek doğruluk sağlanır (Agilent Technologies, 2024). ICP-MS'nin avantajlarından biri, çok düşük algılama limitlerine sahip olmasıdır. Örneğin, potasyum (K), kalsiyum (Ca) ve bakır (Cu) gibi elementler, µg/L seviyesinin çok altındaki konsantrasyonlarda bile doğru bir şekilde ölçülebilir. Bu özellik, gıda ürünlerinin besin değeri ve kirleticilerin izlenmesi açısından büyük bir fayda sağlar (Analytik Jena, 2018). Ayrıca, iç standart kullanımı, yöntem doğruluğunu ve analizdeki stabiliteyi garanti eder, böylece uzun süreli analizlerde bile sonuçların tutarlılığı korunur (Agilent Technologies, 2024).

Yaptığımız çalışmada, ICP-MS cihaz yöntemiyle superkritik propolis ekstraktı ve bu ekstraktın %1 oranında ilave edildiği protein tozu, milkshake ve enerji içeceği tozları ile sade olan içecek örneklerinin istatistiksel olarak element değerleri (ortalama, standart sapma, standart hata ve istatistiksel olarak önem derecesi) Tablo 2 ve Tablo 3' te verilmiştir.

Superkritik propolis ekstraktının ICP-MS ile Pb, Ni, Fe, Cd ve Cu elementleri kantitatif olarak belirlendi. Sonuçlar Tablo 2' de verilmiştir. En yüksek Fe (786,2433 mg/kg), Ni (3,1100 mg/kg), Cu (1,4733 mg/kg) ve en düşük Pb (0,6933 mg/kg) konsantrasyonları belirlenirken, toksik bir element olan Cd belirlenemedi. Genel olarak propolisin superkritik ekstraksiyonunun iz elementleri içerdiği bulunmuştur.

Tablo 2. Superkritik Propolis Ekstraktının Element Analizi Konsantrasyonu (µg/kg)

Elementler	Ortalama	Std. Sapma	Std. Hata	Önem derecesi (p)
Pb	0,6933 <sup>a</sup>	0,01155	0,00667	*
Ni	3,1100 <sup>c</sup>	0,07211	0,04163	*
Fe	786,2433 <sup>d</sup>	0,99108	0,57220	*
Cu	1,4733 <sup>b</sup>	0,10693	0,06173	*
Cd	TE	-	-	ÖNZ

Yapılan çalışmada, propolisin Pb içeriği ortalama 0,69 µg/kg olarak saptanmıştır. Bu değer, FAO-WHO'nun gıdalarda tanımladığı maksimum Pb değerinden (0,3 ppm) ve TGK'nin gıdalarda tolere edilebilir Pb değerinden (0,1 ppm) düşüktür (Anonim, 1982; Anonim, 1989). Propolisin Cu içeriği ortalama 1,47 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu değer, FAO-WHO'nun gıdalarda tanımladığı maksimum bakır içeriği değerinden (5,0 ppm) daha düşüktür. Ayrıca, Fe içeriği ortalama 786,24 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Fe içeriğine ait bulgular, FAO-WHO'nun gıdalarda izin verdiği maksimum değerden (15 ppm) düşük bulunmuştur (Anonim, 1982; Anonim, 1989). Propolisin Ni içeriği ortalama 3,11 µg/kg olarak saptanmıştır. Bu değer, FAO-WHO'nun gıdalarda tanımladığı maksimum Ni değerinden (67 ppm) düşüktür (Mundi ve ark, 2019). Bununla birlikte analiz edilen propolislerde Cd içeriğine rastlanmamıştır. FAO-WHO'ya göre gıdalarda Cd bulunmaması istenmektedir. Elde edilen Cd değerleri, FAO-WHO'nun ve TGK'nin gıdalarda izin verdiği Cd değerinden (0,1 ppm) daha düşük bulunmuştur (Mundi ve ark, 2019).

ICP-MS, gıda ürünlerinde, özellikle sütlü içeceklerdeki ve protein tozlarındaki iz elementlerin analizinde oldukça etkili bir tekniktir. Bu yöntem, düşük konsantrasyonlardaki elementlerin hassas bir şekilde belirlenmesini sağlar ve genellikle besin değerlerinin doğruluğunu kontrol etmek ve kirleticilerin varlığını tespit etmek için kullanılır. Süt tozu örneklerinde yapılan çalışmalarda, ICP-MS, iz elementlerin çok düşük seviyelerde bile tespit edilmesine olanak tanır. Bu, gıda güvenliği açısından oldukça önemlidir, çünkü gıda ürünlerinde bulunan mikro seviyedeki elementler, beslenme değerinin yanı sıra potansiyel sağlık riskleri açısından da kritik olabilir (Analytik Jena, 2018; Agilent Technologies, 2024).

Tablo 3. Superkritik Propolis Ekstraktı İlaveli ve İlavesiz Ürünlerin Element Analizi Konsantrasyonu (ppm)

Elementler ve Ürünler		Ortalama	Std. Sapma	Std. Hata	Önem derecesi (p)
Pb	Sg	0,117 <sup>c</sup>	0,33	0,57	*
	Sgp	0,226 <sup>e</sup>	0,57	1,00	*
	M	0,103 <sup>b</sup>	0,33	0,57	ÖNZ
	Mp	0,127 <sup>d</sup>	0,33	0,57	*
	E	0,038 <sup>a</sup>	0,33	0,57	*
	Ep	0,103 <sup>b</sup>	0,33	0,57	ÖNZ
Ni	Sg	6,35178 <sup>e</sup>	0,57	1,00	*
	Sgp	8,14263 <sup>f</sup>	0,57	1,00	*
	M	1,560 <sup>c</sup>	0,57	1,00	*
	Mp	2,137 <sup>d</sup>	0,57	1,00	*
	E	0,056 <sup>a</sup>	0,57	1,00	*
	Ep	0,079 <sup>b</sup>	0,57	1,00	*
Fe	Sg	0,020 <sup>c</sup>	0,57	1,00	*
	Sgp	0028 <sup>d</sup>	0,57	1,00	*
	M	31,424 <sup>e</sup>	0,57	1,00	*
	Mp	33,615 <sup>f</sup>	0,57	1,00	*
	E	1,122 <sup>a</sup>	0,57	0,99	*
	Ep	1,347 <sup>b</sup>	0,57	1,00	*
Cu	Sg	5,387 <sup>e</sup>	0,57	1,00	*
	Sgp	7,132 <sup>f</sup>	0,57	1,00	*
	M	3,940 <sup>c</sup>	0,57	1,00	*
	Mp	5,147 <sup>d</sup>	0,57	1,00	*
	E	0,074 <sup>a</sup>	0,57	1,00	*
	Ep	0,081 <sup>b</sup>	0,57	1,00	*
Cd	Sg	TE	-	-	ÖNZ
	Sgp	TE	-	-	ÖNZ
	M	TE	-	-	ÖNZ
	Mp	TE	-	-	ÖNZ
	E	TE	-	-	ÖNZ
	Ep	TE	-	-	ÖNZ

Yapılan bazı çalışmalarda, protein tozlarındaki elementel içerik ve potansiyel olarak zararlı iz metallerin varlığı incelenmiştir. Örneğin, İrlanda pazarındaki protein tozları üzerinde yapılan bir çalışmada arsenik, kadmiyum ve cıva gibi elementlerin seviyeleri analiz edilmiştir. Çoğu örnekte bu elementlerin kabul edilebilir seviyelerde olduğu belirlenmiş, ancak bazı ürünlerde arsenik seviyeleri güvenli limitleri aşmıştır. Bu durum, uzun süreli kullanımda sağlık riskleri oluşturabileceğinden, bu tür analizler daha da önemli hale gelmektedir (Ring ve ark, 2021). Bu konuda yapılan başka bir çalışmada, alternatif kaynaklardan elde edilen protein tozları, örneğin

çekirge proteini, ICP-MS ile analiz edilmiştir. Bu analizde, farklı protein tozlarındaki kalsiyum, magnezyum ve krom gibi elementlerin farklı konsantrasyonları gözlemlenmiştir. Bu durum, ICP-MS'nin protein takviyelerinin güvenliği ve kalitesi hakkında değerli bilgiler sunduğunu ortaya koymaktadır (Agilent Technologies, 2023).

ICP-MS, enerji içeceklerinde de metal içeriğini analiz etmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Yapılan çalışmalar, bu içeceklerdeki iz elementlerin, özellikle kadmiyum, krom, bakır ve kurşun gibi ağır metallerin varlığını ortaya koymuştur. Bu metaller, sağlık açısından risk oluşturabilecek seviyelerde bulunabilir. Özellikle krom ve bakır gibi elementlerin yüksek konsantrasyonları, enerji içeceklerinin potansiyel kontaminasyonunu göstermektedir (Biorxiv, 2020).

Örnekler ve Cu (63), Fe (57), Ni (60) ve Pb (208) ortalamalarına ait sonuçlar tablo 3'te verilmiştir. En düşük Cu ortalamasına E isimli örnekte ulaşılırken bunu sırasıyla Ep, M, Mp, Sg izlemiştir. En yüksek Cu ortalamasına ise Sgp örneğinde ulaşılmıştır. Cu değerinin genel ortalaması ise 3,627 ppm olarak hesaplanmıştır. Fe değerinin genel ortalaması 19,353 ppm olarak hesaplanırken bu değer E örneğinde en düşük, Sgp örneğinde ise en yüksek değere ulaşmıştır. Ni değerinin genel ortalaması 3,054 ppm olarak hesaplanır iken bu değer E örneğinde en düşük, Sgp örneğinde ise en yüksek değere ulaşmıştır. Pb değerinin genel ortalaması 0,119,67 olarak hesaplanır iken bu değer E örneğinde en düşük, Sgp örneğinde ise en yüksek değere ulaşmıştır.

## SONUÇ ve ÖNERİLER

Bal arıları, bal, arı zehri, arı sütü, polen, apilarnil, balmumu ve propolis gibi çok değerli ürünlerin üretimini yapar. Bu ürünlerin gıda ve geleneksel olarak tedavi amaçlı kullanımının insanlık tarihi kadar eski olduğu bilinmektedir. Propolis, arıların kovanlarının içindeki delikleri kapatmak, hava akımını engellemek, kirlenmeye ve dışarıdan gelen davetsiz misafirlere karşı koruma sağlamak amacıyla ürettiği reçinemi bir maddedir ve antiseptik, antifungal, antibakteriyel, antiviral, anti-enflamatuar ve antioksidan özellikler gibi çok sayıda sağlık faydaları vardır. Karmaşık yapısından dolayı ham olarak kullanılamaz, ekstrakte edilerek kullanılmaktadır. Ekstaraksiyon işlemi geleneksel ve modern yöntemler olmak üzere birçok farklı yöntemle yapılmaktadır. Geleneksel yöntemlerin daha az maliyetli olmasının yanı sıra çok fazla kimyasal kullanımı ve işlem gerektirmesi, ekstrakt kalitesinin düşük olması ve uzun ekstaksiyon süresi, çevreye verilen zarar gibi dezavantajları bulunmaktadır. Geleneksel yöntemlere alternatif olarak yenilikçi ve modern yöntemler araştırılmaya devam etmektedir. Bu yöntemlerden biri olan süperkritik akışkan ekstraksiyonu, çözücü olarak yüksek basınç ve sıcaklık altındaki bir gazın (genellikle karbondioksit) kullanılmasıdır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu elde edilen propolis ekstraktı yüksek saflıkta olup daha üstün özelliklere sahiptir. Bu yöntem daha az kimyasal kullanımı ve zararsız gazların kullanımına imkan verdiği için diğer yöntemlere göre daha çevre dostu bir yöntemdir. Yüksek maliyet gerektirse de endüstriyel olarak kullanımı oldukça avantajlıdır.

Bal arılarının sağlığı, insan sağlığı ve tarımdaki birçok hayati rolü nedeniyle dünya çapında bir endişe haline gelmiştir. Bu nedenle, arıların doğal ortamlarında maruz kaldıkları kirliliği değerlendirmek zorunludur. Genelde gıdalar, su ve hava yoluyla vücuda alınan iz elementlerdeki eksiklikler ciddi sağlık sorunlarına neden olur. Öte yandan, uzun süre aşırı yüksek seviyelerde tüketilirse bu elementler toksik olabilir ve olumsuz etkilere neden olabilir. Dahası, iz elementler reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimini artırarak kansere, dejeneratif hastalıklara ve merkezi sinir sisteminde hasara da neden olabilir. Bu nedenle, tüketiciler gıdaların iz element içeriğinin farkında olmalıdır. Ancak, arı ürünleri de dahil olmak üzere tüm gıda ürünleri henüz kapsamlı bir şekilde araştırılmamıştır.

Arı ürünlerinde bulunan elementler, çevre kirliliği ve çevresel faktörlerin etkisiyle vücuda zarar verebilecek seviyelere ulaşabilir. Çevresel kirleticiler, arıların ve arı ürünlerinin bileşiminde önemli değişikliklere neden olabilir. Örneğin, atmosferdeki ağır metallerin, arı ürünlerinde birikmesi insan sağlığını tehdit edebilir. Arı sütü ve polende bulunan yüksek düzeydeki ağır metaller, immün sistem bozuklukları ve organik hasarlarla ilişkilendirilmiştir. Bununla birlikte, propolisin antioksidan etkileri, bazı toksik elementlerin zararlı etkilerine karşı koruyucu olabilir.

Bu çalışmada, süperkritik propolis ekstraktı ile bu ekstraktın ilave edildiği ve edilmediği protein tozu, milkshake ve enerji içeceği örneklerindeki bir grup eser elementin içeriği ICP-MS ile değerlendirilmiştir. Ana toksik eser elementlerden olan Pb, Cd, Ni ve Cu gibi iz elementlerin yanı sıra insanlar için gerekli olduğu düşünülen ancak günlük alım seviyesine bağlı olarak toksik hale gelebilen Fe gibi diğer elementlerin seviyeleri ile ilgili olarak yürütülen risk değerlendirme çalışmalarının tamamlanmasına katkıda bulunabilecek verilerin sağlanması amaçlanmıştır. Temel amaç, bunların besin değerini ve özellikle propolisin gıda katkı maddesi olarak güvenliğini değerlendirmektir. Ayrıca, gıda endüstrisinde propolisin potansiyel faydaları ve olası toksik etkileri hakkında daha fazla bilgi edinilmesi gereklidir. Arı ürünlerinin içerdiği mikrobeyinler ve besin değerleri, sağlık üzerindeki potansiyel etkiler açısından dikkatlice incelenmelidir. Bu tür araştırmalar, arı ürünlerinin güvenli ve etkin kullanımı hakkında daha derin bir anlayış sağlayabilir. Arı ürünlerinin, özellikle propolisin, potansiyel sağlık yararları, toksik




olmayan ve güvenli tüketim için dikkatle değerlendirilmelidir. Ayrıca, çevresel kirliliğin arı ürünlerine etkisi ve bu ürünlerdeki kirleticilerin, arıların sağlığına ve dolayısıyla insanların sağlığına olan olası etkileri, sürdürülebilir arıcılık için kritik öneme sahiptir.

**Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti:** Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

\*: Bu çalışma “Yüksek Basıncılı Homojenizatörde Üretilen Süper Kritik Akışkan Propolis Ekstraktının Katma Değeri Arttırılmış Ürün Geliştirilmesinde Kullanımı” isimli Doktora tez çalışmasına ait bir kısım veriler kullanılarak özetlenmiştir.

## YAZAR ORCID NUMARALARI

Pınar COŞKUN  <http://orcid.org/0000-0002-9170-5799>

Hakan İNCİ  <http://orcid.org/0000-0002-9791-0435>

## KAYNAKLAR

- Agilent Technologies. (2023). Application note: Multielement analysis of protein powders using ICP-MS. Agilent Technologies. Retrieved from <https://www.agilent.com/chem/icp-ms>
- Agilent Technologies. (2024). *ICP-MS: Advanced Techniques for Food and Environmental Analysis*.
- Al-Fartusie, F. S., & Mohssan, S. N. (2017). Essential trace elements and their vital roles in human body. *Indian J Adv Chem Sci*, 5(3), 127-136.
- Analytik Jena. (2018). *Characterization of Powdered Milk by ICP-MS*. Analytik Jena.
- Anonim (1982) World Health Organization, WHO, “Toxicological Evaluation of Certain Food Additives”, Joint FAO / WHO Expert Committee of Food Additives. WHO Food Additives Series, number 17.
- Anonim, (1989) FAO-WHO Food Standart Programme. Codex Standart for Sugar (Honey). CAC/vol. III. Ed. 1, supplement 2.
- Bakkaloğlu, Z., & Arıcı, M. (2019). Farklı çözücülerle propolis ekstraksiyonunun toplam fenolik içeriği, antioksidan kapasite ve antimikrobiyal aktivite üzerine etkileri. *Akademik Gıda*, 17(4), 538-545.
- Bayram, N. E. (2020). A study on free-radical scavenging activity, individual phenolic compounds and element concentration of propolis. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 20(2), 145-156.
- Biorxiv. (2020). ICP-MS analysis of metal and metalloid concentrations of common microbiological growth media reveals presence of heavy metals. *bioRxiv*.
- Budianta, D., Napoleon, A., & Habi, M. L. (2022, March). Save our soil from heavy metals (Pb and Cd) accumulation for rice growth. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 1005, No. 1, p. 012001). IOP Publishing.
- Coşkun, P., & İnci, H. (2020). Antibacterial, antiviral, antioxidant activity and chemical content of propolis. *ISPEC Tarım Bilimleri Dergisi*, 4(4), 1053-1070.
- Döner, Ö., & İnci, H. (2021). Bingöl ilinin farklı bölgelerinden elde edilen propolislerin protein oranı ve kül miktarı açısından karşılaştırılması. *ISPEC Journal of Agricultural Sciences*, 5(2), 372-380.
- Golubkina, N. A., Sheshnitsan, S. S., Kapitalchuk, M. V., & Erdenotsogt, E. (2016). Variations of chemical element composition of bee and beekeeping products in different taxons of the biosphere. *Ecological indicators*, 66, 452-457.
- Idrus, N. F. M., Yian, L. N., Idham, Z., Aris, N. A., Putra, N. R., Aziz, A. H. A., & Yunus, M. A. C. (2018). Mini review: Application of supercritical carbon dioxide in extraction of propolis extract. *J. Malays. J. Fundam. Appl. Sci*, 14, 387-396.
- İlkaya, M., & İnci, H. (2023). Bingöl ilinin Farklı Bölgelerinden Toplanmış Apilarnilin İz Element (Ağır Metal) İçeriğinin Belirlenmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 10(3), 715-725.
- İzol, E., & Turhan, M. (2024). In-Depth Phytochemical Profile by LC-MS/MS, Mineral Content by ICP-MS, and In-Vitro Antioxidant, Antidiabetic, Antiepilepsy, Anticholinergic, and Antiglaucoma Properties of Bitlis Propolis. *Life*, 14(11), 1389.
- Kafouris, D., Christoforou, E., Stefani, D., Sarandi, A., Stavroulakis, G., Christou, E., & Yiannopoulos, S. (2024). Lead, cadmium and mercury determination and human health risk assesment in foods from Cyprus. *Journal of Food Composition and Analysis*, 128, 106007.

- Kebede, I. A., Gebremeskel, H. F., & Ahmed, A. D. (2024). Bee products and their processing: a review. *Pharm Pharmacol Int J*, 12(1), 5-12.
- Khaneghah, A. M., Fakhri, Y., Nematollahi, A., & Pirhadi, M. (2020). Potentially toxic elements (PTEs) in cereal-based foods: a systematic review and meta-analysis. *Trends in Food Science & Technology*, 96, 30-44.
- Matuszewska, E., Klupczynska, A., Maciołek, K., Kokot, Z. J., & Matysiak, J. (2021). Multielemental analysis of bee pollen, propolis, and royal jelly collected in west-central Poland. *Molecules*, 26(9), 2415.
- Mundi, A. A., Ibrahim, U., & Mustapha, I. M. (2019). Contamination and Pollution Risk Assessment of Heavy Metals in Rice Samples (*Oryza sativa*) from Nasarawa West, Nigeria. *Asian Journal of Advanced Research and Reports*, 3(4), 1-8.
- Murashova, E. A., Tunikov, G. M., & Nefedova, S. A. (2020). The main factors determining the accumulation of poisonous elements by bees and honey products. *International Journal of Transactions in Engineering, Management and Applied Sciences and Technologies*, 3, 1-14.
- Pastukhova, M. A., Galuts, O. A., Dashkevich, M. M., & Mikhalchuk, S. N. (2016). Peculiarities of accumulation of heavy metals in the system soil-plant-bee-beekeeping products. *Natural resource management*, 30, 70-75.
- Roman, A., Madras-Majewska, B., & Popiela-Pleban, E. (2011). Comparative study of selected toxic elements in propolis and honey. *J. Apic. Sci*, 55(2), 97-106.
- Ring, J. M., Kelliher, A., & McCormick, K. L. (2021). Analysis of trace elements in protein powders from the Irish market using ICP-MS. *Food Chemistry*, 345, 128-136. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128136>
- Soós, Á., Bódi, É., Várallyay, S., Molnár, S., & Kovács, B. (2021). Microwave-assisted sample preparation of Hungarian raw propolis in quartz vessels and element analysis by ICP-OES and ICP-MS for geographical identification. *Talanta*, 233, 122613.
- Taulavuori, K., Julkunen-Tiitto, R., Hyöky, V., & Taulavuori, E. (2013). Blue mood for superfood. *Natural Product Communications*, 8(6), 1934578X1300800627.
- Vakhonina, E. A., Lapynina, E. P., & Lizunova, A. S. (2021, November). Study of toxic elements in propolis. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 845, No. 1, p. 012122). IOP Publishing.