

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

ANADOLU'NUN FARKLI İLLERİNDEN TOPLANAN PROPOLİS ÖRNEKLERİNİN KİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Chemical Characterization of Propolis Samples Collected from Different Provinces of Anatolia

Şaban KESKİN¹, Levent YATANASLAN², Semiramis KARLIDAĞ^{3*}

¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Bilecik, TÜRKİYE. ORCID NO: 0000-0002-0287-4268, E-posta: saban.keskin@bilecik.edu.tr

²Veteriner Kontrol Enstitüsü Müdürlüğü, Gebze, TÜRKİYE. ORCID NO: 0000-0002-7605-7877, E-posta: leventyatanaslan@gmail.com

³Malatya Turgut Özal Üniversitesi Akçadağ Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Malatya, TÜRKİYE. ORCID NO: 0000-0002-9637-2479, *Yazışma yazarı/Corresponding author: E-posta: semiramis.karlidag@ozal.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 03.04.2020

Kabul Tarihi / Accepted 29.04.2020

DOI: 10.31467/uluaricilik.714317

ÖZ

Propolis; bal arılarının bitkilerin farklı kısımlarından topladıkları reçineleri işleyerek kovanlarında depoladıkları viskoz yapışkan reçinemsî bir maddedir. Bu reçinemsî madde arıcular tarafından farklı tekniklerle hasat edilerek ham propolis olarak endüstriye arz edilmektedir. Endüstrinin içeriği bilinen, belirli standartlarda propolis ürünleri üretebilmeleri adına bölgelerin propolislerinin balsam, toplam fenolik madde, kimyasal kompozisyon gibi kalite parametreleri açısından ortaya koyulması gerekmektedir. Bu çalışmada Marmara bölgesi ve civarındaki bazı illerden elde edilen propolis örnekleri analiz edilerek belirli özellikleri aydınlatıldı. %70'lik etanol ile hazırlanan propolis ekstraktları analize tabi tutuldu. Etanolde çözünen kısım olarak tanımlanan balsam miktarı gravimetrik olarak tayin edildi. Toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteu yöntemine göre belirlendi. Ekstraktların kimyasal kompozisyonu Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) metoduyla aydınlatıldı. Analiz edilen örneklerin balsam oranlarının %35 ile %72 arasında değiştiği tespit edildi. Ekstraktların toplam fenolik madde miktarının 28 ile 80 mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/ mL aralığında olduğu belirlendi. GC-MS ile yapılan içerik analizinde, propolis ekstraktlarının uçucu bileşenler, fenolik asitler/flavonoidler, terpenik bileşikler, serbest yağ asitleri ve esterleri ve organik asitleri ihtiva ettiği görüldü. Örneklerin kimyasal bileşiminin kavak tipi propolis ile yüksek benzerlik gösterdiği görülmekle birlikte farklı bitkisel kaynaklardan bileşenleri de içerdikleri tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Propolis, Balsam, Antioksidan aktivite, Kimyasal kompozisyon

ABSTRACT

Propolis is a viscous sticky resin-like substance that honey bees' process and store in their hives. Honey bees collect the resins from different parts of the certain plants. This resinous substance is harvested by beekeepers with different techniques and is supplied to the industry as raw propolis. In order to produce propolis products in a standardized way, it is necessary to establish the quality parameters of regional propolis such as balsam, total phenolic amount and chemical composition. In this study, propolis samples were obtained from some cities around Marmara region. Propolis extracts prepared with 70% ethanol were analyzed. The amount of balsam described as the ethanol soluble fraction was determined gravimetrically. The amount of total phenolic substance was determined

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

according to the folin-ciocalteu method. The chemical composition of the extracts was elucidated by using the Gas Chromatography- Mass spectrometry (GC-MS) method. The balsam ratios of the analyzed samples were found to vary between 35% and 72%. It was determined that the amount of total phenolic substances was between 28 and 80 mg of gallic acid equivalent (GAE)/ mL. From the content analysis using with GC-MS, it was found that propolis extracts contained the volatiles, phenolic acids/flavonoids, terpenic compounds, free fatty acids or esters and organic acids. Although the chemical composition of the samples appears to be of high similarity to the poplar type, it consists of different plant sources as well.

Keywords: Propolis, Balsam, Antioxidant activity, Chemical composition

EXTENDED ABSTRACT

Background: Propolis is a viscous, sticky, resin-like, substance that honey bees process and store in their hives. Honey bees collect the resins from different parts of the certain plants and add some pollen and bees wax while processing it. This is why the chemical composition of propolis, as with the other bee products, are highly dependent upon the flora in of the region. This resinous substance is harvested by beekeepers with different techniques and is supplied to industry as raw propolis. In order to produce standard products from processing propolis, it is necessary to establish the quality parameters of regional propolis such as balsam content, the total phenolic amount and the overall chemical composition. Identifying the phytochemicals in the propolis samples may result in an opportunity to produce certain chemicals from propolis as well.

Aim: The main aim of the present study is to characterize the chemical composition of propolis samples obtained from beekeepers in Marmara region. Possible botanical sources of the resins collected by bees is discussed as well.

Methods: In this study, propolis samples were obtained from cities located in or around the Marmara region of Turkey. Propolis extracts were prepared using 70% ethanol and a standard maceration technique from this the extracts were analyzed. The amount of balsam described as the ethanol soluble fraction was determined gravimetrically. The amount of total phenolic content was determined according to the folin-ciocalteu method. Antioxidant activity of the extract was tested by using ferric reducing activity (FRAP) test. The chemical composition of the extracts was elucidated by using the GC-MS method.

Results: The balsam ratios of the analyzed samples were found to vary between 35% and 72%. It was

determined that the amount of total phenolic substances was between 28 and 80 mg GAE_/mL. In the content analysis using GC-MS, it was found that propolis extracts contained volatiles, phenolic acids or flavonoids, terpenic compounds, free fatty acids or esters and organic acids. Glycerol, sorbitol, palmitic acid, benzoic acid, ferulic acid, caffeic acid, cinnamic acid derivatives, chrysin, galangin, pinostrobin, mannose, glucose, antraquinone derivatives, lactone derivatives, succinic acid, malic acid and L-proline were detected in nearly all samples. Pimaric and isopimaric acid, dehydroabietic acid, tyrosol and aloemodin were detected only in some propolis samples.

Conclusion: Although the chemical composition of the samples appears to be highly similar to the poplar type, it is obvious that different plant sources such as pine and olive trees might be in the resin as well. Dehydroabietic acid, pimaric and isopimaric acid, are carboxylic acid of pine tree resins and Tyrosol comes from olive tree. Our findings correspond well with the flora that are found in the area where the propolis samples were obtained.

GİRİŞ

Arıcılık, bitkilerde polinasyonu sağlamak ve özellikle koloniyeye dayalı bal, balmumu, propolis, polen, arı sütü, arı zehri, ana arı, oğul ve paket arı gibi çeşitli ürünlerin üretimini kapsayan bir tarım koludur (Genç ve Dodoloğlu 2002). Propolis, çam, meşe, huş, okaliptüs, kavak, kestane vb. ağaçlar ve bazı otsu bitkilerin tomurcuk, yaprak ve benzeri kısımlarından arılar tarafından toplanan ve mumla karıştırılarak kovan içerisinde birçok amaca yönelik olarak kullanılan ve rengi koyu sarıdan kahverengiye kadar değişen bir balsamdır (Ghisalberti 1979, Krell 1998). Arılar bitkilerden topladıkları bu balsamı bir kısım polen ve salgıladıkları enzimler ile karıştırarak kovanlarında depolamaktadırlar (Bayram v.d. 2018).

Propolis antioksidan, antibakteriyel, antifungal, antiviral, antikanser ve immün sistemi uyarıcı aktiviteleri nedeniyle son zamanlarda dikkat çekmektedir. Propolis çok çeşitli bir bileşime sahiptir ve fenolik asitler, flavonoidler, terpenler gibi potansiyel olarak biyoaktif bileşikler içerir (Bayram v.d. 2018, Omar v.d. 2019). Genel olarak propolis %45-55 reçine, %25-35 balmumu ve yağ asitleri, %10 esansiyel yağlar (uçucular), %5 polen ve %5 mineral maddelerden meydana gelmiştir (Krell 1996, İsmail v.d. 2018).

Propolis kimyasal bileşimi kaynağına bağlı olarak farklılık göstermektedir (Kamatou v.d. 2019) ve dünya genelinde ham propoliste 300 civarında farklı bileşik tespit edilmiştir (Huang v.d. 2014, Graikou v.d. 2016, Mehmetoğlu v.d. 2017, Keskin v.d. 2019). Herhangi bir bölgede üretilen propolis bitki kaynaklarının bilinmesi o bölge propolisinin kimyasal standardizasyonunun oluşturulması açısından önem taşımaktadır (Schmidt ve Buchmann 1992, Graikou v.d. 2016). Bankova (2005), propolis standardizasyonu ile ilgili bir makalesinde propolislerin botanik orijinlerine göre isimlendirilmesinin standardizasyonda bir yaklaşım olabileceğini ifade etmektedir. Bu yaklaşıma göre propolisin botanik orijini ile içeriğindeki biyoaktif bileşen sınıfları arasında bir ilişki kurulabileceği ifade edilmektedir (Bankova 2005).

Bu çalışma ile Marmara bölgesinin farklı illerinden (Bilecik, Bursa, Balıkesir, Çanakkale, İstanbul ve Sakarya) ve İzmir'den toplanan propolis örneklerinin kimyasal kompozisyonları aydınlatıldı. Benzer biyoaktif bileşenleri ortaya koyularak bölge propolislerinin botanik orijinleri ile kimyasal bileşimleri arasındaki ilişki tartışıldı. Böylece bölge propolisleri ile standardı belli ürünlerin üretilmesine katkı sunulmak amaçlandı.

GEREÇ ve YÖNTEM

Kimyasallar ve Propolis Örnekleri

Çalışmada kullanılan etanol, metanol, folin reaktifi, gallik asit, bis-(trimethylsilyl)-trifluoro-acetamide (BSTFA), piridin Sigma Aldrich (ABD) firmasından temin edilmiştir. Tuzak ile toplanmış olan propolis örnekleri Bilecik, Bursa, Balıkesir, Çanakkale, İstanbul, Sakarya ile İzmir illerinde faaliyet gösteren arıcılardan 2019 yılı sonbaharında temin edilmiştir. Her ilden 5'er örnek alınmıştır. Örnekler homojen olarak karıştırılmış ve analizler tek örnek üzerinden yapılmıştır.

Propolis Ekstraktlarının Hazırlanması

Propolis ekstraksiyonu klasik maserasyon tekniği ile gerçekleştirildi. Derin dondurucudan (-18°C) çıkarılan örnekler bir blender yardımı ile öğütülerek toz hale getirildi. Ekstraksiyonda 1:10 (g/v) oranı kullanıldı. Beş g öğütülmüş propolis örneği üzerine 50 mL %70'lik etanol karışımı ilave edildi. Yirmi dört saat 200 rpm sabit hızda manyetik karıştırıcı ile karıştırılan örnekler Whatman no 1 süzgeç kâğıdından süzüldü. Süzüntü etanol ekstraktı olarak etiketlendi.

Balsam Oranının Belirlenmesi

%70'lik etanolde çözünen kısım olarak ifade edilen balsam oranı Keskin ve Kolaylı (2019)'nın belirttiği yöntemle göre yapıldı. Sabit tartıma getirilmiş bir balona 5 mL etanol ekstraktı ilave edildi, çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı ve balon tekrar tartıldı. Dolu ve boş tartımlar arasındaki farktan örneklerin balsam oranı % olarak hesaplandı.

Toplam Fenolik Madde Miktarı

Hazırlanan ekstraktların toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteu metoduna göre tayin edildi (Singleton v.d. 1999). Gallik asit standardına göre hazırlanan standart grafiğinden örneklerin toplam fenolik madde miktarları mg GAE/mL cinsinden hesaplandı.

Antioksidan Aktivite Tayini

Örneklerin antioksidan aktiviteleri Fe³⁺ indirgeme metoduyla belirlendi. Demir indirgeme kapasitesi olarak bilinen FRAP metodunun esası, antioksidan bileşenler tarafından Fe(TPTZ)³⁺ kompleksindeki Fe³⁺ iyonlarının asidik ortamda mavi renkli Fe(TPTZ)²⁺ kompleksine indirgenmesidir. Oluşan mavi renkli kompleksin absorbanansı 593 nm'de saf su referansına karşı kaydedildi. Sonuçlar standart bir antioksidan olan Trolox eşdeğeri cinsinden hesaplandı.

GC-MS ile Kimyasal Bileşen Analizi

GC-MS analizi için her bir örnekten 5 mg kurutulmuş ekstrakt bir reaksiyon şişesine (vial) ayrı ayrı ilave edildi. Üzerine 50 µL susuz piridin ve 75 µL BSTFA pipetlendi. 80°C'de 20 dak türevleme reaksiyonunun tamamlanması sağlandı. GC-MS analizi, 30 m uzunluğunda, 0,25 mm i.d. ve 0,25 µm film kalınlığına sahip DB-17HT kılcal sütunu ile donatılmış bir Hewlett-Packard 5972 kütle spektrometre sistemine bağlı olan 5890 seri II Plus bir Hewlett-Packard gaz kromatografi cihazı ile yapıldı. Fırın sıcaklığı,

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

5°C/dak hızında 75 ila 325°C arasında programlandı ve 15 dakika 325°C'de tutuldu. Hareketli faz olarak 0,8 mL/dak akış hızında helyum gazı kullanıldı. Ayrılma oranı 1:50, enjektör sıcaklığı 300°C ve iyonlaşma voltajı 70 eV'ye ayarlandı (Bankova v.d. 2016).

İstatistiksel Hesaplamalar

Elde edilen deneysel verilerin istatistiksel hesaplamaları (ortalama değer, standart sapma ve korelasyon değerleri) Microsoft excel programı kullanılarak yapıldı.

BULGULAR

Balsam Oranının Belirlenmesi

Örneklerin balsam değerlerinin %35 ile %72 arasında değiştiği belirlendi (Tablo 1).

Toplam Fenolik Madde Miktarı

Bu çalışmada örneklerin toplam fenolik madde miktarının 28 mg GAE/mL ile 80 mg GAE/mL arasında değiştiği tespit edildi (Tablo 1).

Antioksidan Aktivite Tayini

Propolis örneklerinin antioksidan aktiviteleri FRAP metoduna göre belirlendi ve sonuçlar Tablo 1'de verildi. Örneklerin antioksidan değerlerinin 53 ile 155 $\mu\text{mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O/mL}$ aralığında değişen antioksidan kapasiteye sahip oldukları belirlendi.

GC-MS ile Kimyasal Bileşen Analizi

Propolis örneklerin kimyasal bileşimi GC-MS metodu ile aydınlatıldı. Tespit edilen bileşenler Tablo 2'de verildi. Marmara bölgesinin farklı illerinden elde edilen propolis örneklerinin uçucu bileşenler, alkoller, fenolik asitler/flavonoidler, yağ asitleri ve esterleri, şekerler, aminoasitler, organik asitler ve kinon türevi bileşenlerce zengin olduğu belirlendi. Örneklerin hemen hemen hepsinde gliserol ve sorbitol, palmitik asit, benzoik asit, ferulik asit, kafeik asit, hidrosinamik asit, krisin, galangin, pinostrobin, mannoz, glikoz, antrakınon türevleri, lakton türevleri, süksinik asit, malik asit ve L-polin tespit edildi.

İstatistik Analiz

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde toplam fenolik madde miktarı ile antioksidan aktivite arasındaki korelasyon katsayısı 0,98 olarak hesaplandı. Bu katsayı toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite arasında oldukça iyi bir ilişki (korelasyon) olduğunu göstermektedir.

TARTIŞMA

Etanolde çözünen kısım olarak ifade edilen balsam ham propolis için önemli bir kalite parametresidir. Propolis standardizasyonu ile ilgili yapılmış olan bir çalışmada ülkemizin farklı bölgelerinden elde edilen propolis örneklerinin balsam oranlarının %23,6 ile %71,1 arasında değiştiği bildirilmiştir (Keskin ve Kolaylı 2018). Popova v.d. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada kavak tip propolislerin %40 ile %60 arasında balsam içerdiği bildirilmektedir. Propolis, bitkilerin farklı kısımlarından toplanan reçinelerden orijin alan bir arı ürünüdür. Bitkisel reçineler ise fenolik reçineler ve terpenik reçineler olarak iki gruba ayrılmıştır (Langenheim 2003). Bu yönü ile propolisin orijin aldığı reçine kaynağının tipine bağlı olarak farklı oranlarda balsam içeriğine sahip olabileceği söylenebilir. Çalışmamızda elde edilen bulgular bu durumu desteklemektedir. Özellikle İstanbul, Balıkesir ve Çanakkale örneklerinin düşük balsam değerine sahip olmaları bu bölgelerin bitki örtüsünün ağırlıklı olarak çam ağaçları ile kaplı olması ile ilişkilendirilebilir.

Propolis ekstraktları için diğer önemli bir parametre de toplam fenolik madde miktarıdır. Keskin ve Kolaylı (2018) Anadolu propolislerinin toplam fenolik madde miktarının ham propolis için 16,13-178,34 mg GAE/g arasında değiştiğini bildirmiştir. Ozdal v.d. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada Anadolu'nun farklı bölgelerinden elde edilen propolislerin toplam fenolik madde miktarının 2748 mg GAE/100 g ile 19969 mg GAE/100 g arasında değiştiği bildirilmiştir. Folin-Ciocalteu metodu kullanılarak propolis etanol ekstraktının (EEP) toplam fenol içeriğini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada, EEP'de fenolün toplam konsantrasyonu %19,44, flavonoller ve flavonoller %2,616 ve flavanonoller %16,176 olarak tespit edilmiştir (Agarwal v.d. 2013). Çalışmamızda elde edilen bulgular literatürle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Elde edilen bulgular, yüksek toplam fenolik madde içeriğine sahip olan örneklerin aynı zamanda yüksek antioksidan aktiviteye de sahip olduklarını göstermiştir. Benzer sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda da bildirilmektedir (Keskin ve Kolaylı 2018).

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Tablo 1: Hazırlanan propolis ekstraktlarının balsam, toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite değerleri
Table 1: Balsam amount, total phenolic content and antioxidant activity of the propolis extracts

Örnek Samples	Balsam Miktarı (%) Balsam Value (%)	Toplam Fenolik Madde Total Phenolic Content mg GAE/mL	Antioksidan Aktivite Antioxidant Activity $\mu\text{mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O/mL}$
İzmir	66.2±0.14	74.21±0.18	136.74 ±1.86
Balıkesir	48.5±0.12	36.24±0.08	61.26 ±1.14
Bursa	46.3±0.21	56.64±0.12	108.64 ±1.48
Bilecik	72.8±0.24	80.24±0.14	155.28 ±2.28
Sakarya	59.4±0.15	68.26±0.09	114.12 ±1.33
İstanbul	35.6±0.11	45.36±0.15	83.18 ±0.89
Çanakkale	55.2±0.14	28.48±0.17	53.42 ±0.67

Propolisin bileşimi bitkiye, bölgeye, mevsime, koloniye, propolis toplama tekniklerine bağlı olarak değişmesi nedeniyle, her propolisin rengi, kokusu, tıbbi karakterleri ve kimyasal kompozisyonları farklılık göstermektedir (Oruç v.d. 2017, Karlıdağ ve Genç 2019). Çeşitli ülkeler kendi propolis standartlarını oluşturmak için çalışmalarına devam etmektedirler. Örneğin, Romanya, propolisin kompozisyonu ve biyolojik aktivitesini belirlemek için kalite kriteri çalışmalarına odaklanmıştır (Mărghitaş v.d. 2013). Farklı coğrafik orijinlerden elde edilen 114 kavak tipi propolis örneğinde üç ana biyoaktif madde grubunu (fenolikler, flavonlar/flavonoller, flavanonlar/dihidroflavonoller) ölçmek için valide edilmiş spektrofotometrik prosedürler kullanılmıştır.

Tek tek bileşenler yerine aktif bileşik gruplarının konsantrasyonlarının ölçülmesinin, propolis için kalite standartlarının geliştirilmesinde uygun bir yaklaşım olduğu ifade edilmiştir (Popova v.d. 2007). Roman propolisinin kimyasal bileşimini analiz etmek amacıyla yapılan bir çalışmada (Mărghitaş v.d. 2013) propolis örneklerinin yüksek miktarlarda fenolik asitleri ve farklı flavonoidleri (flavonlar/flavonoller, flavanonlar/dihidroflavonoller, oroterfenoller) içerdiği tespit edilmiştir. Ham propolisin kompozisyonu arılar tarafından kullanılan bitki kaynağına göre değişmektedir. Kavak tipi ham propolisine ait biyoaktif bileşenlerin karakterize edildiği bir çalışmada (Popova v.d. 2007), %21 toplam fenolik madde, %4 toplam flavon/flavonol, %4 toplam flavanonlar/dihidroflavonolların varlığı bildirilmiştir.

Ülkemizde de farklı bölgelerin propolisleri ile ilgili yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bayram v.d. (2018) tarafından Hakkâri'nin dört farklı ilçesinden (Merkez, Yüksekova, Şemdinli ve Çukurca) toplanan

64 propolis örneğinin etanol ekstraktları, gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Şemdinli örneklerinde flavonoidler genel olarak yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Çalışılan 64 propolis örneğinin 28 tanesinde 27 kumarin tespit edilmiştir. Suberosin dışındaki kumarinlerin, Türk kökenli herhangi bir propolis örneğinde daha önce hiç rapor edilmediği ifade edilmiştir. Yüksekova'ya ait propolis örneklerinin diğer ilçelerin örneklerine göre kumarin içeriği açısından daha zengin olduğu, Yüksekova propolisleri arasında ise Akocak (%41,99) ve Akçalı (%30,86) örneklerinin kumarinlerce en zengin örnekler olduğu bildirilmiştir. Hakkâri'nin propolis örnekleri kumarin ve furokumarinler dâhil flavonoidler açısından zengin bir kimyasal içerik sergilediği de vurgulanmıştır. Marmara bölgesi propolislerinin fenolik/flavonoid içeriğinin yükseklik ve mevsime göre değişiminin araştırılması amacıyla yapılan bir çalışmada bölge propolislerinin ferulik asit, kafeik asit, gallik asit gibi fenolik asitler ve pinosebrin, galangin, rutin, apigenin gibi flavonoidlerce zengin olduğu bildirilmiştir (Sorucu ve Oruç, 2019). Literatürdeki bu çalışmada propolis örnekleri LC-MS-MS tekniği ile sadece fenolik asit ve flavonoid içeriği açısından değerlendirilmiş olduğundan bölge propolislerinin içerdiği diğer bileşenler ile ilgili bir bulguya rastlanılamamıştır. Çalışmamızın bulguları literatürdeki bu çalışma ile fenolik bileşenler yönü ile uyum içerisindedir. Ancak bu çalışma ile bölge propolislerinde bulunabilen uçucu bileşenler, amino asitler, organik asitler, şekerler, alkoller, yağ asitleri ve esterleri, antrakinonlar ve lakton türevleri gibi diğer bileşik sınıflarının varlığı da ortaya koyulmuştur (Tablo 2).

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Tablo 2: Propolis ekstraktlarının GC-MS ile tespit edilen bileşenler
Table 2: Chemical composition of propolis extracts detected by GC-MS

Compounds	TIC %						
	İzmir	Balıkesir	Bursa	Bilecik	Sakarya	İstanbul	Çanakkale
Linalool		1,1215		0,4568			
Terpineol		0,8563		0,2154			
B-Selinen				0,1245	2,1592		
Linalool Oksid			0,4836		0,1317		
Timol				1,4582			
Tetrakosanoik Asit						0,6833	0,3945
Fenil Asetaldehit			0,0571				
Benzil Alkol			0,0932	0,0845			
Gliserol	0,6482	0,8756	1,2294	0,7854	0,2217	0,7782	0,5478
Sorbitol	0,4617		0,0258	0,3256	0,321		0,265
Dehidrokakalohastin-14-Ol							3,045
2-Dodekanol			0,1124				
Palmitik Asit	0,243	0,4256		0,5621	0,2485	0,3782	0,7131
Oleik Asit							1,7392
Linoleik Asit		0,3254		0,2965			0,3539
Stearik Asit	0,1599					0,1076	0,4394
Oktadekanoik Asit		0,6574				0,8797	
Etil Palmitat		0,3541	0,2206	0,4125			
Etil Oleat		0,2456	0,9088				0,1897
Etil Laurat		0,1124					
Etil Linoleat			0,178	0,2145			
Etil Stearat			0,1126				
Tirosol		1,1542					
Benzoik Asit	0,0954	1,2985	0,9704	1,2642		0,2359	0,5721
Ferulik Asit	0,2314	1,2548	1,5645	3,2451	0,3023	1,1516	0,5887
Isoferulik Asit							0,2951
Kafeik Asit	0,588	2,8956	1,4153	3,1542	0,4908	1,7088	2,0379
Hidrosinnamik Asit		0,0654	0,0637	0,0542	0,0285	0,0277	
Sinnamil Sinnamat		0,8695		0,8546			
3-Metil-3-Butenil Isoferulat	0,1438	0,1856	0,0426	0,2145	0,1321	0,0699	
3-Metil-2-Butenil Isoferulat	0,2678		0,3735	0,5784	0,3058	0,2182	0,6265
Sinnamik Asit		0,3568	0,4248	0,6875	0,0744		0,4072
P-Kumarik Asit			1,057	1,1245		1,0862	0,3024
3,4 Dimetoksi Sinnamik Asit				0,8745		0,2666	0,8579
Pinobanskin Isobutanoat				0,6124			0,5115
Krisin	0,8546	0,7586	1,1236	1,1452	0,9845	0,8456	0,8964
Galangin	2,4624	1,8625	2,8453	3,0215	2,1542	2,8541	2,4632
Pinostrobin	1,5214	1,8524	2,4568	2,8654	1,2145	1,7456	1,7458
Vanillik Asit	0,4677	0,3256			0,2488		
Glukoz	0,8619	0,4586					
Furuktoz	0,471	0,2154				0,027	
Sorboz		1,2546	2,4264		0,9136	2,7941	
Ksiloz		0,7452		0,4521		0,4015	1,5345
Mannoz	1,8192	1,6523	1,0255		1,435	0,0478	1,625
Galaktoz	0,0876			1,1245			1,7652
L-Ramnoz	1,0776		0,0385		0,3962		
Alloz	0,0662				0,5955		
Myo-Inositol	0,1907			0,0865	0,0606	0,0924	
Dehidroabietik Asit	0,2985		0,7247		0,117		3,7157
Isopimarik Asit							1,9251
Pimarik Asit							0,3206
Kinon Türevleri							
Aloe Emodin		4,6512					6,6682
1,6-Dihidroksi-2-Metil Antrakinin	2,2011		3,396		1,8362		
1,6-Dihidroksi-3-Metil Antrakinin		3,6548		1,1452		2,7871	
5,7 Dimetoksi-2,2 Dimetil Kromen		2,1546					4,5527
1,3,8-Trihidroksi-6-Metil Antrakinin			4,2198				
1,8-Dihidroksi-3-(Hidroksimetil) Antrakinin					2,429	5,2489	
Glukonik Asit Gama Lakton	0,0998	0,0846		0,0752	0,02		
Mannoonik Asit Gama Lakton	0,0455		0,2948			0,4859	
L-Prolin	0,0484	0,0321		0,0574	0,0173	0,0216	
L-Alanin							
Malik Asit	1,2505	0,2415	0,0463	0,0321	0,2492	0,3811	0,1545
Suksinik Asit	0,2296	0,3568	0,0606	0,3254	0,1051	0,5529	
1h-İndol-3-Asetik Asit	4,0136		0,4603		1,3722		
5-Hidroksindol-3-Propionik Asit			0,2348			0,4406	
Sitroflex A					0,0826		
Δ9-Tetrahidrokannabinol Asit	0,0459						0,3564
Tiazepin Türevleri		6,6542					

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

SONUÇ

Yapılan bu çalışma ile Marmara bölgesine ait farklı iller ile İzmir ilinden elde edilen propolis örneklerinin balsam, toplam fenolik madde miktarları, antioksidan aktiviteleri ve kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular bölge propolislerinin kavak tipi (poplar type) propolis ile benzer kimyasal bileşenlere sahip olmakla birlikte farklı kaynaklardan gelen bileşenler içerdiklerini de göstermiştir. Özellikle Balıkesir, Bursa ve Çanakkale örneklerinde tespit edilen pimarik asit, dehidroabiyetik asit, tirosol gibi bazı bileşenlerin kavak ağaçlarının yanında çam ve zeytin ağaçlarının da bal arılarının reçine kaynağı olarak ziyaret edildiğini düşündürmektedir. Propolis örneklerinin elde edildiği bu illerin bitki örtüsü bu düşünceyi desteklemektedir. Nitekim Sorucu (2015), Marmara bölgesi propolisleri ile ilgili yaptığı çalışmada, bölgede propolis kaynağı olarak sırasıyla söğüt, meşe, kavak, çam, ıhlamur, ceviz ve kestanenin en sık rastlanan ağaçlar olarak belirlendiğini bildirmektedir. Bölge propolislerinin toplam fenolik madde miktarları ile antioksidan kapasiteleri arasında doğrusal bir ilişki bulunduğu da tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Agarwal, G., Vemanaradhya, GG., Mehta, DS. 2013. Evaluation of Chemical Composition and Efficacy of Chinese Propolis Extract on *Porphyromonas gingivalis* and *Aggregatibacter actinomycetemcomitans*: An *In Vitro* Study <http://www.contemplindent.org> July 16: 256-261, IP: 164.100.31.82.
- Bankova, V., 2005. Chemical Diversity of Propolis and The Problem of Standardization *Journal of Ethnopharmacology* 100: 114–117.
- Bankova, V., Bertelli, D., Borba, R., José Conti, B., Silva Cunha, IB., Danert, C. 2016. Standard Methods for *Apis mellifera* Propolis Research *Journal of Apicultural Research* 58(2): 1-49.
- Bayram, NE. Sorkun, K., Öz, GC., Salih, B., Topçu, G. 2018. Chemical Characterization of 64 Propolis Samples from Hakkari Turkey *Rec. Nat. Prod.* 12(6): 569-581.
- Genç, F., Dodoloğlu, A. 2002. Arıcılığın Temel Esasları *Atatürk Üniv. Zir. Fak., Ders Yayınları* No: 166, *Erzurum*. 338 s.
- Ghisalberti, EL. 1979. Propolis: A review *Bee World* 60(2): 59-84.
- Graikou, K., Popova, M., Gortzi, O., Bankova, V., Chinou, I. 2016. Characterization and Biological Evaluation of Selected Mediterranean Propolis Samples. Is it a New Type? *LWT - Food Science and Technology* 65: 261-267.
- Huang, S., Zhang, CP., Wang, K., Li, GQ., Hu, FL. 2014. Recent Advances in The Chemical Composition of Propolis *Molecules* 19(12): 19610-19632.
- Ismail, TNNT., Sulaiman, SA., Ponnuraj, KT., Man, CN., Hassan, NB. 2018. Chemical Constituents of Malaysian *Apis mellifera* Propolis *Sains Malaysiana* 47(1): 117–122, <http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2018-4701-14>.
- Kamatou, G., Sandasi, M., Tankeu, S., Vuuren, S.V., Viljoen, A. 2019. Headspace Analysis and Characterisation of South African Propolis Volatile Compounds Using GCxGC – ToF – *MS Revista Brasileira de Farmacognosia* 29: 351–357.
- Karlıdağ, S., Genç, F. 2019. Farklı Yöntemler Kullanılarak Üretilen Propolis Örneklerinde Biyolojik Olarak Aktif Bileşenlerin Belirlenmesi *U. Arı D. - U. Bee J.* 19(1): 34-42 ., Doi: 10.31467/Uluaricilik.568297.
- Keskin, M., Keskin, Ş., Mayda, N., Özkök, A. 2019. Determination of Biochemical Profile of Bilecik Propolis *Hacettepe J. Biol. & Chem.* 47(4): 403-409.
- Keskin, M., Kolaylı S. 2018. Standardization of Propolis, is it Possible? *U. Arı D. - U. Bee J.* 18(2): 101-110.
- Keskin, M., Kolaylı, S. 2019. Ticari Propolis Ekstraktlarının Kalite Parametreleri Açısından Karşılaştırılması *U. Arı D. - U. Bee J.* 19(1): 43-49.
- Krell, R. 1996. Value-added Products from Beekeeping: Food & Agriculture Org. <http://www.fao.org/docrep/w0076e/w0076e00.htm>.
- Krell, R. 1998. Beeswax & Propolis (For Pleasure and Profit) *International Bee Research Association, 18 North Road, Cardiff CFI 3DY, UK.* 30 p.
- Langenheim, JH. 2003. Plant Resins Chemistry, Evolution, Ecology and Ethnobotany *Timber Press, Inc. Oregon 97204, U.S.A.* ISBN 0-88192-574-8.

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

- Märghitaş, LA., Dezmiorean, DS., Bobiş, O. 2013. Evidence - Based Complementary and Alternative Medicine, 1-9 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/159392>, ID159392.
- Mehmetoğlu, S., Tarakçı, Z., Demirkol, M., Çakıcı, N., Güney, F. 2017. Gıda Katkı Maddesi Olarak Propolis *Arcılık Araştırma Dergisi* 9 (1): 32-39.
- Omar, B., Badia, D. Abdelhakim, B., Yousif, L., Nadia, SS., Jamal, A. 2019. Phenolic Content, Antibacterial and Antioxidant Activities of Moroccan propolis *Bentham Science Publishers* 15 (6): 696-705.
- Oruç, HH., Sorucu, A., Ünal, HH., Aydın, L. 2017. Mevsim ve Rakımın Propolisteki Biyolojik Olarak Aktif Belirli Fenolik Bileşiklerin Düzeylerine Etkisi ve Propolisin Kısmi Standardizasyonu *Ankara Üniv Vet Fak Derg.* 64: 13-20.
- Ozdal, T., Ceylan, FD., Eroglu, N., Kaplan, M., Olgun, EO., Capanoglu, E. 2019. Investigation of Antioxidant Capacity, Bioaccessibility and LC-MS/MS Phenolic Profile of Turkish Propolis *Food Research International* 122: 528-536.
- Popova, M., Bankova, VS., Bogdanov, S., Tsvetkova, I., Naydenski, C., Marcuzzan, GL., Sabatini, AG. 2007. Chemical Characteristics of Poplar Type Propolis of Different Geographic Origin *Apidologie* 38: 306-311, DOI: 10.1051/apido:2007013.
- Popova, M., Giannopoulou, E., Skalicka-Woźniak, K., Graikou, K., Widelski, J., Bankova, V., Kalofonos, H., Sivolapenko, G., Gawel-Beben, K., Antosiewicz, B., Chinou, I. 2017. Characterization and Biological Evaluation of Propolis from Poland *Molecules* 22: 1159.
- Schmidt, JO., Buchmann, SL. 1992. Other Products of The Hive, The Hive and Honey Bee *Dadant and Sons Hamilton Illinois.p* 928-977.
- Singleton, VL., Orthofer, R., Lamuela-Raventos, RM. 1999. Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent *Methods in Enzymology* 299: 152-178.
- Sorucu, A. 2015. Marmara Bölgesindeki Propolislerde Biyolojik Etkisi Olan Fenolik Madde ve Miktarlarının Mevsim ve Rakım Farkına Bağlı Olarak Belirlenmesi *Uludağ Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 118 s. Tez No:426562.
- Sorucu, A., Oruç, HH. 2019. Determination of Biologically Active Phenolic Compounds in Propolis By LC-MS/MS According to Seasons and Altitudes *Journal of Food Measurement and Characterization*. 13(3): 2461-2469.