

FARKLI YÖNTEMLER KULLANILARAK ÜRETİLEN PROPOLİS ÖRNEKLERİNDE BİYOLOJİK OLARAK AKTİF BİLEŞENLERİN BELİRLENMESİ

Determination of Biological Active Components in Propolis Samples Produced by Using Different Methods

Semiramis KARLIDAĞ^{1*}, Ferat GENÇ²

¹Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Akçadağ Meslek Yüksekokulu, Malatya, ORCID No: 0000-0002-9637-2479, Yazışma yazarı / Corresponding author: E-mail: semiramis.karlidag@ozal.edu.tr

²Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Erzurum, E-posta: fgenc@atauni.edu.tr, ORCID No: 0000-0003-3906-4442

Geliş tarihi / Received:04.01.2019 Kabul Tarihi / Accepted:28.02.2019 DOI: <https://doi.org/10.31467/uluaricilik.568297>

ÖZ

Bu çalışmada, farklı propolis üretim yöntemleri kullanılarak farklı dönemlerde üretilen propolis örneklerinin biyolojik olarak aktif bileşenleri tespit edildi. Çalışmada Langstroth tipi ahşap arı kovanları kullanıldı. Propolis örnekleri, nektar dönemi ve kışlatma öncesi dönem olmak üzere yılda iki dönem olmak üzere 2 yıl boyunca toplandı. Propolis üretim tuzağı olarak plastik ızgaralı örtü tahtası ile kovan ön ve yan yüzüne monte edilen Bell Board tipi ahşap tuzaklar kullanıldı. Toplandıktan sonra toz haline getirilen propolis örnekleri %96'lık etanol ile bir hafta boyunca karıştırılarak propolis ekstraktları elde edildi. Elde edilen propolisin etanolik ekstraktlarının fenolik bileşenleri GC-MS ile belirlendi. Propolis ekstraktlarının benzoik asit, kumarik asit, hekzadekanik asit, sinamik asit, eudesmol ve bisabolol türevlerini içerdiği tespit edildi. Farklı dönem ve yıllarda üretilen propolislerin 17 adet bileşeni ortak olarak içerdiği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Propolis, Fenolik İçerik, GS-MS, Propolis tuzağı, Bell Board

ABSTRACT

In this study, biologically active compounds were investigated in propolis samples produced in different periods by using different propolis production methods. Langstroth type wooden beehives were used in the study. Propolis samples were collected in the nectar period and in the pre-winter period for the two years. As propolis production traps, plastic grid inner cover, with wooden Bell Board types attached to the front and side face of the hive were used. The powdered propolis samples were extracted by using 96% ethanol for one week to obtain the solution. The phenolic components of propolis extracts were determined by GC-MS. The most common compounds in propolis samples are benzoic acids, coumaric acids, hexadecanoic acid, cinnamic acids, eudesmol and bisabolol and their derivatives. Propolis produced in different periods and years were found to contain 17 components in common.

Key Words: Propolis, Phenolic Content, GS- MS, Propolis trap, Bell Board

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

EXTENDED ABSTRACT

Introduction: Propolis is an important bee product which collected by bees from pine, oak, birch, eucalyptus, poplar, chestnut, some herbaceous plants. It consists of exudate from plants mixed with beeswax. It is used for many purposes in the hive. Propolis is a substance used in pharmaceutical, cosmetic industries and apitherapy and it is used by bees in the hive for its antibacterial, antiviral, fungicidal, antiulcer, anti-tumour etc effects. In this study, the phenolic components of propolis samples produced at different periods by using different propolis production methods and the chemical component was determined by using GC-MS.

Materials and Methods: The propolis samples were collected during the nectar period and pre-winter period for the two years by using different propolis production methods (plastic grid inner cover, with wooden Bell Board types attached to the front and side face of the hive). In the spring of 2001 year, Caucasian (*Apis mellifera caucasica*) was purchased from the market and replaced by the queen bees of the colonies. The plastic grid inner cover traps were get from abroad. Bell Board type traps were specially prepared. For this purpose, wooden Bell Board type traps were attached to the front or side face of the hive. The width of the wooden trap is 7.5 cm. 8 slits, each 0.46 cm wide, were opened to the trap (Iannuzzi 1993). Samples of finely powdered propolis were shaken continuously with 96% ethanol (10g propolis: 100ml ethanol) at room temperature for one week. One week later the extraction was filtered through filter paper (Whatmann No 1). The phenolic components of propolis extracts were determined by GC-MS.

Results and Discussion: In this study, the results of the propolis samples produced by using different periods and methods and their chemical components were determined by using GC-MS. The most common compounds in propolis samples are found benzoic acids, coumaric acids, hexadecanoic acid, cinnamic acids, eudesmol and bisabolol and their derivatives. Generally, hexadecanoic acid and 9-octadecenoic acid are from fatty acids, coumaric acid is from aromatic acids, 3,4-dimethoxycinnamic acid and 3-hydroxy-4-methoxycinnamic acid, alcohol and terpenes are from glycerin, alpha-eudesmol, beta-eudesmol, alpha-bisabolol and krisophanol and esters of acetic acid ethyl esters are the most frequently detected and ketones are the highest concentrations.

Conclusion: The chemical composition of propolis is very complex and its color, odor and medical characteristics are very different each other because the composition changes depending on the plant, region, season and colony. When the bees are unable to collect propolis from the environment, they have to collect the substances containing various dyes, asphalt and mineral oils to use them as propolis. We have to attention to the quality of propolis.

GİRİŞ

Balansı (*Apis mellifera* L.) bitkilerdeki yabancı tozlaşmayı gerçekleştirmesi yanında ürettiği bal, balmumu, polen, arı sütü gibi arı ürünlerinin kazandırdığı ekonomik yararlar nedeniyle, binlerce yıldır insanlar tarafından dünyanın hemen her yerinde yetiştirilen sosyal bir böcektir (Genç ve Dodoloğlu 2002).

Bal arılarının birçok amaca yönelik olarak kovanlarında kullanmak amacıyla ürettikleri önemli bir arı ürünü olan 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 kullanılan zambak gibi yapışkan, reçinemsiz kokulu ve rengi koyu sarıdan kahverengiye kadar değişen bir balsamdır (Ghisalberti 1979, Gençay ve Sorkun 2002a,

Kumova vd., 2002, Waykar ve Alqadhi 2016, Oruç vd., 2017).

Balarılarının depoladığı propolis, bazı bitkilerin yapışkan salgıları olan zambak, sakız, lipofilik maddeler olabileceği gibi resin, bitki ve ağaçların öz suyu olan sızıntılar da olabilmektedir (Crane 1991). Arı bu balsamı, polenle ve başı ile toraksı arasında bulunan bezlerden salgılamış olduğu aktif enzimlerle karıştırmaktadır (Gençay ve Sorkun 2002a, Oruç vd., 2017).

Geleneksel hekimlikte yaygın olarak kullanılan propolis, çok eski çağlardan bu yana insanlar tarafından ya çeşitli hastalıkların tedavisinde ya da hastalıkların etkilerinin azaltılmasında kullanılmıştır (Alencar vd., 2007, Bankova et al. 2014, Waykar ve Alqadhi 2016). Ayrıca propolisin ahşap koruma ve vernikleme veya cilalamada kullanıldığı, bu nedenle cilalanmasında propolis kullanılan kovanların 400

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

yıldan fazla sağlam kalarak günümüze kadar ulaştığı ifade edilmektedir (Jolly 1978, Gençay ve Sorkun 2002b).

Propolis çok farklı biyolojik aktif bileşen içermesi ve bu bileşenlerin antibakteriyel etkisinden dolayı kovan içinde arılar tarafından kullanımı dışında, ilaç ve kozmetik sanayisi ile apiterapi merkezlerinde de çok yönlü olarak kullanılan bir maddedir (Bankova vd., 2014, Oruç vd., 2017).

Propolis bileşimi bitkiye, bölgeye, mevsime, koloniye, arıların kullandığı toplama tekniklerine bağlı olarak değiştiğinden dolayı her propolisin rengi, kokusu, tıbbi karakterleri ve kimyasal kompozisyonu da farklılık gösterir (Bankova et al. 1998, Sforcin et al. 2000, Uzel et al. 2005, Bankova et al. 2014, Oruç et al. 2017). Arılar bitkinin resinlerini ve sızıntılarını propolis üretmek için kullandığından propolisin kimyasal kompozisyonu oldukça kompleks bir hale gelmektedir (Schmidt ve Buchmann 1992).

Yapılan bu çalışmada, farklı propolis üretim yöntemleri kullanılarak farklı dönemlerde üretilen propolis örneklerinin içerdiği fenolik bileşenler GC-MS kullanılarak aydınlatılmıştır.

GEREÇ VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılan propolis örnekleri, farklı propolis üretim yöntemleri kullanılarak (plastik ızgaralı örtü tahtası ile kovan ön ve yan yüzüne monte edilen Bell Board tipi ahşap tuzaklar) 2001 ve 2002 yıllarında nektar dönemi (Temmuz) ve kışlatma öncesi dönemlerde (Ağustos–Kasım) toplanmıştır.

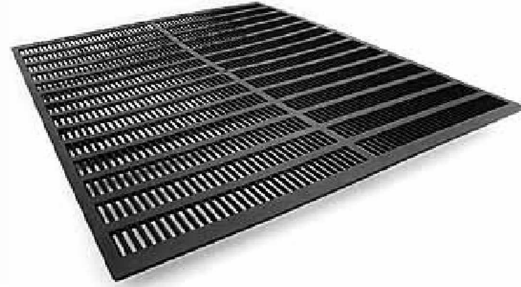
An Materyali

Araştırmanın anı materyalini Atatürk Üniversitesi İspir Hamza Polat Meslek Yüksekokulu Eğitim ve Araştırma arılığında bulunan koloniler oluşturmuştur. 2001 yılı ilkbaharında Kafkas (*Apis mellifera caucasica*) ana arıları piyasadan satın alınarak kolonilerin ana arıları ile şansa bağlı olarak değiştirilmiştir. Propolis örnekleri 2001 ve 2002 yılının nektar döneminde ve kışlatma öncesi döneminde toplanmıştır. Her bir yöntem için 2001 yılında 6'şar adet, 2002 yılında ise 5'er adet propolis tuzaklı arılı kovan kullanılmıştır.

Kovan ve Propolis Tuzakları

Araştırmada standart ölçülerde Langstroth tipi ahşap arı kovanları kullanılmıştır. Propolis üretim tuzağı olarak plastik ızgaralı örtü tahtası (plastik tuzak) ile kovan ön (önden tuzak) ve yan (yandan tuzak)

yüzüne monte edilen Bell Board tipi ahşap tuzaklar kullanılmıştır. Propolis üretiminde gerekli olan plastik tuzaklar yurt dışından (J&D Manufacturing, Romeo şirketi) sağlanmıştır. Bell Board yöntemi için ise Langstroth tipi ahşap kovanlar özel olarak hazırlanmıştır. Bu amaçla bir grubun kovanın sadece ön yüzünde, diğer bir grup kovanın ise sadece yan yüzünde 7.5 cm genişliğinde boyasız gürgen tahta parçası kullanılmıştır. Bu tahta parçasına 0.46 cm genişliğinde 8 yarık açılmış ve arıların bu yarıkları propolisle kapatmaları sağlanmıştır (Iannuzzi 1993). Kullanılan propolis tuzakları Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4' te gösterilmiştir.



Şekil 1. Plastik ızgaralı örtü tahtası biçimindeki propolis tuzağı

Figure 1. Plastic Propolis Trap



Şekil 2. Ön yüzüne Bell Board tipi ahşap propolis tuzağı takılmış koloniler

Figure 2. Colonies with pre-placed Bell Board type wood propolis trap

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE



Şekil 3. Ön ve yan yüzüne Bell Board tipi ahşap propolis tuzağı takılmış koloniler

Figure 3. Front and side face of colonies fitted with Bell Board type wood propolis trap



Şekil 4. Bell Board tipi ahşap propolis tuzağı
Figure 4. Bell Board Type Wood Propolis Trap

Propolis ekstraktlarının hazırlanması

Propolis örnekleri ekstraksiyon işlemine kadar derin dondurucuda (-20°C) muhafaza edilmiştir. Araştırma tamamlandıktan sonra derin dondurucuda donmuş olan propolis örnekleri havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Elekten geçirilen ince toz halindeki propolis örnekleri %96'lık etanol ile (10g propolis:100ml etanol) oda sıcaklığında bir hafta tutularak sürekli karıştırılmıştır. Bir hafta sonra elde edilen karışım filtre kağıdından (Whatmann No 1) geçirilerek filtre edilmiştir. Elde edilen her bir özüt koyu renkli şişelerde ve buzdolabında (+4°C) saklanmıştır (Sforcin et al. 2000, Karlıdağ ve Genç 2007). Buzdolabında saklanmış olan özütlerden 0,6ml alınarak 0,4ml metanol ile seyreltilmiştir. Elde edilen örneklerin GC-MS de analizleri Tübitak ATAL Laboratuvarında yapılmıştır.

GC-MS analiz şartları

GC-MS analizleri için Agilent 6890 GC'ye bağlı 5973N Mass Selective Detektörden oluşan GC-MS'de Zebron (ZB-1) %100 methyl polysiloxane capillary GC kolon (30m Lx0.25mm 10x0.25µm)df)

kullanılmıştır. Cihaz analiz şartları Tablo 1' de belirtilmiştir. GC-MS kütüphanesinden yararlanılarak örneklerde bulunan bileşiklerin tespiti yapılmıştır.

İstatistik

Elde edilen deneysel verilerin istatistiksel hesaplamaları Microsoft excel programı kullanılarak yapıldı. Tablo 2, Şekil 5' de standart sapma değerleri $p < 0.01$ olduğu için standart sapma değerleri verilmemiştir.

Tablo 1. GC-MS analizi için gerekli olan koşullar

Table 1. GC-MS conditions (Silici, 2003)

Kolon	Zebron ZB-1 (%100 polydimethyl siloxane)
Başlangıç sıcaklığı (°C)	100
Başlangıç zamanı (dakika)	0.00
Oran 1 (derece/dakika)	5
Son sıcaklık 1(°C)	150
Tutunma zamanı (dakika)	0.00
Oran 2 (derece/dakika)	3
Son sıcaklık 2 (°C)	280
Tutunma zamanı (dk)	20

BULGULAR

Yapılan bu çalışmada 2001 ve 2002 yıllarında plastik tuzak ile kovanın ön ve yan yüzüne monte edilen Bell Board tipi ahşap tuzaklardan nektar dönemi ve kışlatma öncesi dönemde toplanan propolis örneklerinin kimyasal içerikleri tespit edilmiştir. Önden ve yandan tuzakların kullanıldığı kolonilerde nektar döneminde propolis toplanamamıştır. Arılar nektar döneminde bu tuzakları havalandırma olarak kullanmışlar ve tuzakta bulunan boşlukları propolisle kapatmamışlardır.

Tuzaklardan nektar dönemi ve kışlatma öncesi dönemde toplanan propolis örneklerinin kimyasal içerikleri GS-MS'de incelenmiş ve toplam 80 fenolik bileşik tespit edilmiştir. Her bir dönem ve yöntem için propolis örneklerinde major olarak bulunan 17 fenolik bileşik Tablo 2 ve Şekil 5' de özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda istatistiki olarak anlamlı bir fark tespit edilmemiştir. Farklı dönemler ve yöntemler kullanılarak elde edilen propolis örneklerinin hekzadekanoik asit miktarının %0.33-1.82, benzoik asit miktarının %0.30-1.25, kumarik asit miktarının %0.30-0.54, sinamik asit miktarının % 0.72-1.49, alfa ve beta eudesmol miktarlarının %0.30-2.73, krisofanol miktarının ise % 3.03-23.91 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

TARTIŞMA

Bu çalışmada, farklı dönemler ve yöntemler kullanılarak elde edilen propolis örneklerinde 17 major bileşen tespit edilmiştir. Hekzadekanoik asit, gliserin, beta eudesmol ve alfa-bisabolol en bol miktarda bulunan bileşikler olarak tespit edilmiştir.

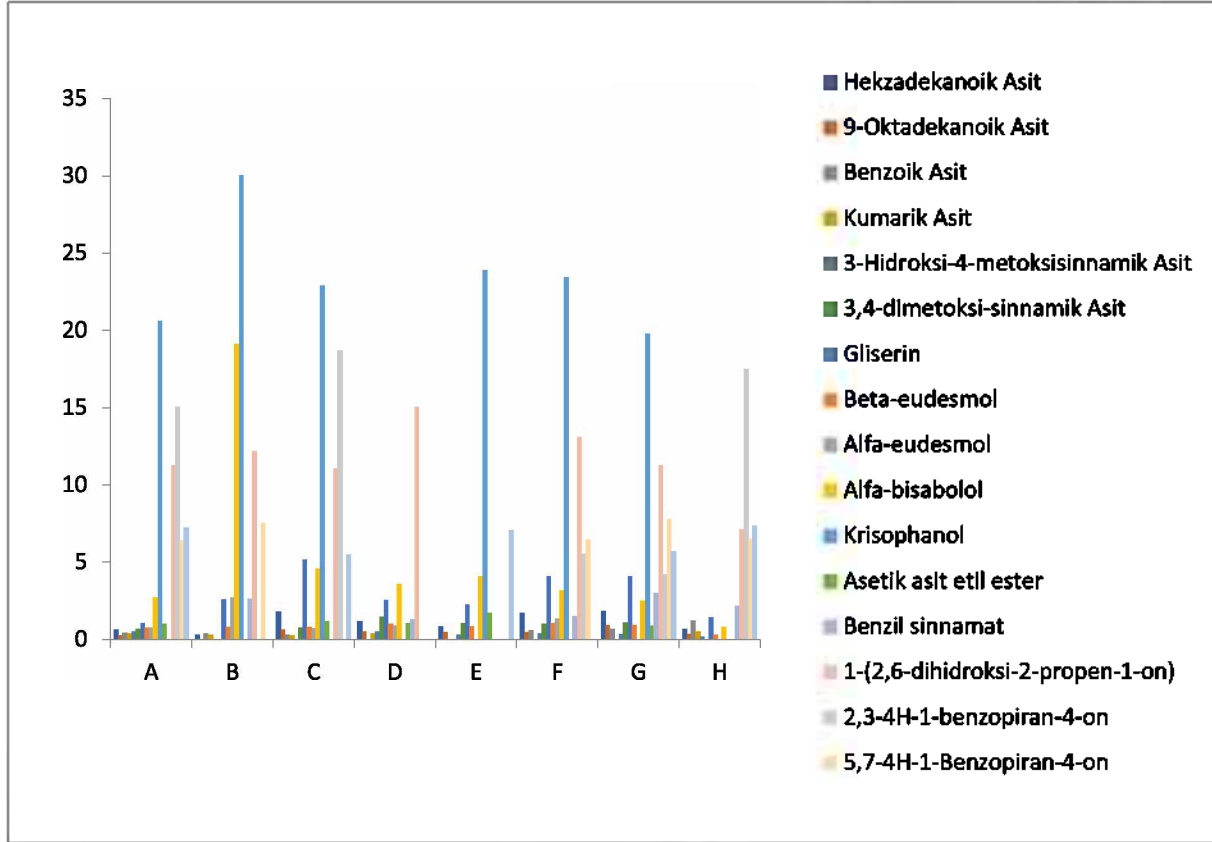
Diğer fenolik bileşikler 9-oktadekanoik asit, benzoik asit, 3-hidroksi-4-metoksisinamik asit, 3,4-dimetoksi-sinamik asit, krisofanol ve 1-(2,6-dihidroksi-2-propen-1-on) da bütün propolis örneklerinde yüksek oranlarda bulunmuştur (Tablo 2, Şekil 5).

Tablo 2. Farklı Dönemlerde elde edilen propolislerin kimyasal içeriği

Table 2. The chemical composition of propolis which collected at different times

Kafkas An Irkı	A		B		C		D		E		F		G		H	
	RT	%	RT	%	RT	%	RT	%	RT	%	RT	%	RT	%	RT	%
Yağ asitleri																
Hekzadekanoik asit	33.81	0.65	33.58	0.33	33.58	1.80	33.58	1.21	33.58	0.87	33.57	1.73	33.57	1.82	33.58	0.70
9-Oktadekanoik asit	38.97	0.28	-	-	38.95	0.68	38.95	0.65	38.95	0.48	38.94	0.48	38.94	0.96	38.97	0.36
Aromatik asitler																
Benzoik asit	9.09	0.43	9.06	0.40	9.02	0.30	-	-	-	-	9.05	0.63	9.06	0.70	9.14	1.25
Kumarik asit	29.48	0.40	29.39	0.30	29.40	0.29	26.53	0.38	-	-	-	-	-	-	26.58	0.54
3-Hidroksi-4-metoksisinamik asit	30.41	0.25	-	-	-	-	30.35	0.58	30.34	0.32	30.31	0.40	41.89	0.34	30.38	0.21
3,4-dimetoksi-sinamik asit	30.75	0.72	-	-	30.68	0.79	30.72	1.48	30.69	1.04	30.66	1.01	30.67	1.08	-	-
Alkoller, Terpenler, Sesquiterpenler																
Gliserin	5.45	1.04	5.46	2.62	5.43	5.18	5.46	2.59	5.45	2.26	5.44	4.10	5.47	4.12	5.46	1.43
Beta-eudesmol	24.08	0.77	24.20	0.83	24.07	0.83	24.07	1.00	24.07	0.86	24.07	1.06	24.08	0.96	24.07	0.30
Alfa-eudesmol	24.22	0.77	24.94	2.73	24.20	0.73	24.20	0.88	-	-	24.21	1.37	-	-	-	-
Alfa-bisabolol	24.94	2.73	52.16	19.16	24.93	4.61	24.92	3.58	24.93	4.09	24.92	3.16	24.91	2.53	24.92	0.81
Krisofanol	52.28	20.64	53.57	3.03	52.14	22.88	-	-	52.16	23.91	52.10	23.46	52.11	19.81	-	-
Esterler																
Asetik asit etil ester	3.19	1.02	-	-	3.18	1.18	3.19	1.06	3.19	1.71	-	-	3.19	0.92	-	-
Benzil sinamat	-	-	36.97	2.67	-	-	36.98	1.35	-	-	36.98	1.54	36.98	3.00	37.00	2.18
Ketonlar																
1-(2,6-Dihidroksi-2-propen-1-on)	45.44	11.28	45.37	12.20	45.38	11.04	45.40	15.08	-	-	45.37	13.11	45.38	11.30	45.40	7.10
2,3--4H-1-benzopiran-4-on	47.48	15.06	-	-	47.35	18.73	-	-	-	-	53.89	5.54	50.54	4.23	47.44	17.52
5,7--4H-1-Benzopiran-4-on	52.84	6.41	52.51	7.55	-	-	-	-	-	-	52.41	6.45	52.44	7.83	52.59	6.54
2-2,4-Sikloheptadien-1-on	54.05	7.25	-	-	53.92	5.52	-	-	53.93	7.09	-	-	53.88	5.71	54.00	7.39

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE



Şekil 5. Farklı Dönemlerde elde edilen propolislerin kimyasal içeriği

Figure 5. The chemical composition of propolis which collected at different times

Standart sapma değerleri $p < 0.01$ olduğu için grafiğe yansıtılmamıştır.

A: 2001 yılı nektar dönemi plastik ızgaralı örtü tahtalı kolonilerden toplanan propolis, B: 2002 yılı nektar dönemi plastik ızgaralı örtü tahtalı kolonilerden toplanan propolis, C: 2001 yılı kışlatma öncesi dönem önden ahşap tuzaklı kolonilerden toplanan propolis, D: 2001 yılı kışlatma öncesi dönem yandan ahşap tuzaklı kolonilerden toplanan propolis, E: 2001 yılı kışlatma öncesi dönem plastik ızgaralı örtü tahtalı kolonilerden toplanan propolis, F: 2002 yılı kışlatma öncesi dönem önden ahşap tuzaklı kolonilerden toplanan propolis, G: 2002 yılı kışlatma öncesi dönem yandan ahşap tuzaklı kolonilerden toplanan propolis, H: 2002 yılı kışlatma öncesi dönem plastik ızgaralı örtü tahtalı kolonilerden toplanan propolis.

Farklı dönemler ve yöntemler kullanılarak 2001 ve 2002 yıllarında üretilen propolis örneklerinin yapılan kimyasal analizleri sonucunda, örneklerin kimyasal kompozisyonları benzerlik göstermiştir. Plastik tuzakların propolis örnekleri nektar dönemi için değerlendirildiğinde, örneklerin kimyasal kompozisyonlarında özellikle ketonların yüksek oranda bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yağ asitlerinden hezadekanoinik asit ve 9-oktadekanoinik asit, aromatik asitlerden benzoik asit ve kumarik asit, alkollerden gliserin, beta-eudesmol, alfa-eudesmol, alfa bisabolol, krisofanol; esterlerden asetik asit etil ester bileşiklerinin propolis örneklerinde genel olarak

buldukları tespit edilmiş ve Tablo 2, Şekil 5'te verilmiştir.

Kışlatma öncesi dönemde önden tuzaklı yöntemin propolis örneklerinin kimyasal analiz sonuçları değerlendirildiğinde, genellikle krisofanol ile ketonların konsantrasyonlarının yüksek oranda olduğu tespit edilmiştir. Yağ asitlerinden hezadekanoinik asit ve 9-oktadekanoinik asit, aromatik asitlerden 3,4-dimetoksisinnamik asit, 3-hidroksi-4-metoksisinnamik asit, alkollerden gliserin, alfa-eudesmol, beta-eudesmol ve alfa-bisabolol, esterlerden asetik asit etil ester bileşiklerinin daha

düşük oranlarda propolis örneklerinde tespit edilmiştir.

Kışlatma öncesi dönemde yandan tuzaklı yöntemin propolis örneklerinin kimyasal bileşimleri karşılaştırıldıklarında, kimyasal bileşikler açısından büyük benzerlikler olduğu saptanmıştır. Aromatik asitlerden heksadekanik asit ve 9-oktadekanik asit, aromatik asitlerden 3-hidroksi-4-metoksisinnamik asit, 3,4-dimetoksisinnamik asit, alkollerden gliserin, alfa-eudesmol, beta-eudesmol, alfa-bisabolol ve krisofanol, esterlerden ise asetik asit etil ester ve benzil sinamat örneklerin içeriklerinde çoğunlukla bulunurken, 1-(2,6-Dihidroksi-2-propen-1-on) diğer tuzak tipi örneklerinde olduğu gibi yüksek oranda bulunmuştur.

Kışlatma öncesi dönemde plastik tuzakların propolis örneklerinin kimyasal analizi sonucunda, diğer yöntem örneklerinde olduğu gibi 3-hidroksi-4-metoksisinnamik asit, 3,4-dimetoksisinnamik asit, gliserin, beta-eudesmol, alfa-bisabolol, asetik asit etil ester, heksadekanik asit ve 9-oktadekanik asit gibi bileşiklerin yaygın olduğu, krisofanol ve ketonların ise daha yüksek oranda olduğu belirlenmiştir.

Bileşiklerden heksadekanik asit propolis örneklerinin tümünde mevcut olup, plastik tuzakların örneklerinde oranı düşük iken, önden ve yandan tuzaklı örneklerinde daha yüksek ve benzer oranlarda tespit edilmiştir. Yine gliserin ve beta-eudesmol tüm örneklerde mevcut olup, gliserin önden tuzaklı propolis örneklerinde diğer örneklere göre daha yüksek oranlarda belirlenmiştir. Propolis örneklerinde Beta-eudesmol ise birbirlerine benzer oranlarda olduğu gözlenmiştir.

Oruç vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada p-kumarik asit miktarı sonbaharda yaz dönemine göre daha yüksek olduğu tespit edilirken, yapılan bu çalışmada kumarik asit oranları nektar ve kışlatma öncesi dönemlerde benzer oranlarda oldukları belirlenmiştir. Hegazi vd., (2000) tarafından Avusturya, Almanya ve Fransa propolis örneklerinde yapılan bir çalışmada, Benzoik asit oranının Avusturya ve Fransa örneklerinde Almanya örneklerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve yapılan bu çalışmada dönem ve yöntemler bakımından benzoik asit oranları daha düşük bulunmuştur. Uzel vd., (2005) Bartın, Trabzon, Bursa ve Ankara illerinin propolis örneklerinin kimyasal kompozisyonu ve antimikrobiyal özelliklerini araştırmışlar ve Bartın, Ankara ve

Trabzon propolis örneklerinde bulunan alfa-bisabolol oranının, yapılan bu çalışmada tespit edilen alfa-bisabolol oranından oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan aynı çalışmada 4 llin propolis örneklerinde tespit edilen benzoik asit ve 1-3-hidroksi-4-metoksisinnamik asit bileşikleri oranı bu çalışmada elde edilen sonuçlara yakın oranlarda olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada farklı dönemlerde önden, yandan ve plastik tuzakların propolis örneklerinin içerdiği reçine miktarları % 21.22 – 47.00 arasında değişmiştir (Karlıdağ ve Genç 2007). Ancak tespit edilen kimyasal bileşikler ve bu bileşiklerin oranları bakımından belirgin farklılıklar olmamıştır.

Sorkun vd., (2001) Erzurum, Trabzon ve Gümüşhane propolis örneklerinin kimyasal bileşik karşılaştırmalarında, Trabzon ve Gümüşhane örneklerinin birbiriyle benzer olduğunu, ancak Erzurum propolis örneğinin farklılıklar gösterdiğini ve özellikle amino asit içeriğinin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Erzurum örneğinin temel bileşiklerinin aromatik asit esterler ve alkoller olarak bildirilmesi yapılan bu çalışmanın analiz sonuçlarıyla uygunluk göstermiştir.

Silici (2003)'nin tespit etmiş olduğu, Bursa propolis örneğindeki miristik asit ve benzoik asit; Artvin propolis örneğindeki 9-oktadekanik asit, miristik asit, heksadekanik, benzoik asit ve heptadekan; Hatay propolis örneğindeki 9-oktadekanik asit, benzoik asit, benzil sinamat ve oktadekan; Kayseri propolis örneğindeki Heksadekanik asit ve benzoik asit; Yozgat propolis örneğindeki benzoik asit; İzmir propolis örneğindeki benzoik asit ve miristik asit ile Adana propolis örneğindeki miristik asit bileşikleri elde ettiğim bileşiklerle benzerlik göstermiştir. Bununla birlikte, bölgeler arasında kimyasal bileşiklerin bireysel benzerlikleri yanında genelde farklı kimyasal bileşikler içerdiği gözlenmiştir. Bu farklılıklar propolis örneklerinin farklı iklimsel özellikler ve farklı bitki örtülerine sahip coğrafik bölgelerden alınmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü propolisin bileşimi bitkiye, bölgeye, arıcılardan kullandığı toplama tekniklerine bağlı olarak değişebilmektedir (Uzel vd., 2005, Bankova vd., 2014, Oruç vd., 2017).

Oruç vd., (2017) ve Keskin ve Kolaylı (2018)' de bahsedilen propolis standardizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaları destekler nitelikte veriler elde edilmiştir. Keskin ve Kolaylı (2018) analizlenen farklı bölgelere ait propolis örneklerinin kumarik asit miktarının 0,27-4,30 mg fenolik bileşen/g aralığında

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

değiştiğini, sinamik asit miktarının ise 0,01-1,85 mg fenolik bileşen/g aralığında değiştiğini ifade etmiştir. Oruç et al. (2017)'de ise farklı dönem ve yerlerden elde edilen propolis örneklerinin kumarik asit miktarının 0,13-0,21 mg/g DPEE olarak değiştiğini belirtmiştir. Çalışmamızda elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Silici (2008) yapmış olduğu çalışmada farklı bitki türlerinden elde edilen propolislerin kimyasal kompozisyonlarını kıyaslamıştır. Bu çalışmaya göre sinamik asit miktarının % 0,51- 2,30 arasında değiştiği, gliserol miktarının % 0,38-1,65 arasında değiştiği ifade edilmiştir. Çalışmamız neticesinde elde ettiğimiz gliserin miktarının literatür ile uyumlu olduğu tespit edildi. Ayrıca Bankova et al. (2014)'de poplar tip propolisin eudesmol ve türevlerini içerdiği belirtilmiştir. Elde edilen veriler literatür verileri ile kıyaslandığında farklı dönem ve yöntemler ile elde edilen propolis örneklerinin hezadekanoik asit, benzoik asit, kumaik asit, sinamik asit ve türevleri, gliserin, eudesmol ve türevleri, krisofan gibi bileşenleri ortak olarak içerdiği tespit edilmiştir. Neredeyse analizlenen tüm örneklerde ortak olan bu bileşenler ham propolisin içermesi gereken bileşenlerin aydınlatılmasını sağlamış ve propolis olarak isimlendirilen örneklerin gerçekten propolis olup olmadığına dair fikir elde edilmesini sağlamıştır.

SONUÇ

Bu çalışmada, farklı propolis üretim yöntemleri kullanılarak farklı dönemlerde toplanan propolis örneklerinin kimyasal analizleri yapılmıştır. Farklı sezon ve üretim yöntemiyle elde edilen propolis örneklerinin 17 bileşeni ortak olarak içerdiği belirlenmiş ve elde edilen sonuçlarda istatistiki olarak anlamlı bir fark tespit edilmemiştir. Propolisin kimyasal kompozisyonu çok kompleks olup bileşimi bitkiye, bölgeye, mevsime ve koloniye bağlı olarak değiştiğinden renk, koku ve tıbbi karakterleri de farklılık göstermektedir. Bu nedenle ekstraktları halinde tüketilen propolisin piyasaya sürülen ürünlerinin gerçekte propolis olup olmadığının anlaşılabilmesi ve haksız kazançların önlenmesi açısından kimyasal kompozisyonların aydınlatılması ve propolis major bileşenlerin tespit edilmesi önem arz etmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Dr. Semiramis KARLIDAĞ'ın doktora tezinden türetilmiştir. Çalışma için plastik tuzakları

gönderen J&D Manufacturing (Romeo) firmasına (www.propolistrap.com) ve katkılarından dolayı Tübitak ATAL'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Alencar, S.M., Oldoni, T.L.C., Castro, M.L., Cabral, I.S.R., Costa- Neto, C.M., Cury, J.A., Rosalen, P.L., Ikegaki, M. (2007). Chemical composition and biological activity of a new type of Brazallian propolis: Red propolis. *Journal of Ethnopharmacology*. 113 (2): 278-283.
- Bankova, V.S., Christov, R.S., Tejera, A.D. (1998). Lignans and other constituents of propolis from the Canary Islands. *Phytochemistry*. 49 (5): 1411-1415.
- Bankova, V., Popova, M., Trusheva, B. (2014). Propolis volatile compounds: chemical diversity and biological activity: a review. *Chemistry Central J*. 8:28.
- Crane, E. (1991). The plant resources of honeybees (first part). *Apiacta*. 26: 57-64.
- Genç, F., Dodoloğlu, A. (2002). Arıcılığın Temel Esasları. Atatürk Üniv. Zir. Fak., Ders Yayınları No: 166, Erzurum, 338s.
- Gençay, Ö., Sorkun, K. (2002a). Propolis hakkında neler biliyoruz? *Teknik Arıcılık Derg.* 75: 17-21.
- Gençay, Ö., Sorkun, K. (2002b). Propolisin kullanım alanları. *Teknik Arıcılık Derg.* 76: 11-14.
- Ghisalberti, E.L. (1979). Propolis: A Review. *Bee World*. 60: 59-84.
- Hegazi, A.G., Faten, K., Abd El Hadyb, F.K., Abd Allah, F. A. M. (2000). Chemical composition and antimicrobial activity of European propolis. *Z. Naturforsch.* 55c. 70-75.
- Iannuzzi, J. (1993). Propolis collectors. *Am. Bee J.* 133 (2): 104-107.
- Jolly, V. G. (1978). Propolis varnish for violins. *J. Bee World*. 59:4.
- Karlıdağ, K.S., Genç F. (2007). Farklı Balarası (*Apis Mellifera*) İrk ve Yöntemleri İle Üretilen Propolis Örneklerinin Reçine Miktarları. *U. An D. / U. Bee J.* 52-58.
- Keskin, M., Kolaylı, S. (2018). Standardization of propolis, is it possible? *U. An D. / U. Bee J.* 18 (2): 101-110.

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

- Kumova, U., Korkmaz, A., Avcı, B.C., Ceyran, G. (2002). Önemli bir arı ürünü: propolis. *U. Arı Drg/ U. Bee J.* 2 (2): 10-24.
- Oruç, H.H., Sorucu, A., Ünal, H.H., 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.
- Schmidt, J.O., Buchmann, S.L. (1992). Other products of the hive. The Hive and Honey Bee, *Dadant and Sons Hamilton Illinois*. 928-977 p.
- Sforcin, J.M., Fernandes Jr, A., Lopes, C.A.M., Bankova, V., Funari, S.R.C. (2000). Seasonal effect on Brazilian propolis antibacterial activity. *Journal of Ethnopharmacology*. 73: 243–249.
- Silici, S. (2003). Propolisin bazı antimikrobiyel ve farmakolojik aktiviteleri üzerine bir araştırma. Çukurova Üniv. Fen Bil. Enst. Zootekni Anabilim Dalı (Doktora Tezi), Adana.
- Silici, S. (2008). Farklı botanik orjine sahip propolis örneklerinde biyolojik olarak aktif bileşenlerin belirlenmesi, Erciyes Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü Derg.* 24 (1-2): 120 – 128.
- Sorkun, K., Suer, B., Salih, B. (2001). Determination of chemical composition of Turkish propolis. *Zeitschrift fur Naturforschung C-A Journal of Biosciences*. 56 (7-8): 666-668.
- Waykar, B., Alqadhi, Y.A. (2016). Beekeeping and Bee Products; Boon for Human Health and Wealth. *Indian J. Pharm. Biol. Res.* 4 (3): 20-27. ISSN: 2320-926.
- Uzel, A., Sorkun, K., Önçağ, Ö., Çoğulu, D., Gençay, Ö., Salih, B. (2005). Chemical compositions and antimicrobial activities of four different Anatolian propolis samples. *Microbiological Research*. 160: 189-195.