

Araştırma Makalesi

Kayısı (*Prunus armeniaca*) ve Sandaloz Ağacı (*Pistacia lentiscus*) Sakızları Eksüdalarının Spektroskopik Karakterizasyonu ve Karşılaştırılması

Murat ÇANLI*

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mucur Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü

*Sorumlu yazar: muratbdm@gmail.com

Geliş Tarihi: 19.02.2019

Düzeltilme Geliş Tarihi: 25.05.2019

Kabul Tarihi: 26.06.2019

Özet

Bu çalışmada, kayısı (*Prunus armeniaca*) ve sandaloz (*Pistacia lentiscus*) ağacı sakızlarının fizikokimyasal kimyasal bileşimleri belirlenmiştir. Bu polimerik yapıların yapısal bileşen analizleri; UV-Vis spektrofotometriyle, FT-IR ve GC-MS ile yapılmıştır. Sonuçta, her iki sakızında bileşiminde de benzer oranlarda arabinoz, ksilitol, galaktoz, ramnoz, mannoz ve üronik asit bulunmuştur. Protein ve terpenoid çeşitleri belirlenmiştir. Birbirlerine göre karşılaştırıldıklarında kayısı sakızı eksüdasının sandaloz sakızı eksüdasına göre daha çok çeşit protein ve terpenoide sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: *Prunus armeniaca*, *Pistacia lentiscus*, sakız eksüda, kimyasal bileşim, spektroskopik analiz.

Spectroscopic Characterization and Comparison of Exudates of Apricot (*Prunus armeniaca*) and Mastic/Sandalose Tree (*Pistacia lentiscus*) Gums

Abstract

In this study, physicochemical chemical composition of apricot (*Prunus armeniaca*) and sandalose (*Pistacia lentiscus*) tree gums were determined. Structural component analysis has been completed by UV-Vis spectrophotometer, FT-IR and GC-MS. As a result, similar ratios of arabinose, xylitol, galactose, rhamnose, mannose and uronic acid in both gum were found in the composition. Protein and terpenoid varieties were determined. Compared to each other, the apricot gum exudate was found to have more protein and terpenoids than sandalose gum exudate.

Key words: *Prunus armeniaca*, *Pistacia lentiscus*, gum exudate, chemical composition, spectroscopic analysis.

Giriş

Günümüz endüstriyel kullanımında çoğu termoplastik ve termoset reçine petrolden türevlenmektedir. Bunun sonucunda oluşan gaz emisyonu, atıklar ve geri dönüşüm gibi çevre problemlerini arttırmasının yanında polimer endüstrisi artan petrol fiyatlarından da etkilenmektedir. Bu bağlamda, yenilenebilir kaynakların polimer materyallerinin üretiminde kullanılması artan bir şekilde araştırma faaliyetlerini etkilemektedir (Garrison ve ark, 2016).

Doğal sakızlar, gözyaşı benzeri, çizgili nodüller veya amorf yumrulardaki ağaçlardan ve çalılardan salınır. Doğal olarak kuruduktan sonra, beyazdan soluk/koyu sarıya ve soluk griden koyu kahverengiye kadar farklı renklerde sert ve camsı eksüdalar oluştururlar. En yaygın teoriler, sakızların, iç bitki dokularının sakızlanma denen bir süreç boyunca parçalandığı doğal bir fenomen olarak oluştuğunu söyler. Sakız oluşumu yaz aylarında en hızlı ve bol miktarda bulunur, kışın ise salgıları çok yavaştır ya da yoktur. Leguminosae, Sterculiaceae, Anacardiaceae,

Combretaceae, Meliaceae, Rutaceae ve Rosaceae gibi çok çeşitli aileler sakız üretmektedir (Bouaziz ve ark, 2016).

Etilen ve etilen açığa çıkaran bileşikler ayrıca çekirdekli meyve ağaçları ve kayısı (*Prunus armeniaca* L.) gibi Rosaceae ailesi meyvelerinde sakız oluşumuna neden olurlar. Kayısı sakızındaki polisakkaritler, galaktoz (Gal) ve arabinoz (Ara) çoğunluğu oluşturmak üzere ve az miktarda ksiloz (Xyl) içeren karbonhidrattan oluşmaktadır (Saniewski ve ark., 2002).

Arabik sakızın maliyet ve kullanılabilirlik dalgalanmaları, iyi fonksiyonel özelliklere sahip yeni doğal hidrokolloid zamlar aramak için güçlü nedenlerdir (Mahfoudhi ve ark., 2012).

Prunus cinsi, Rosaceae familyasına ait olup seftali (*P. Persica*), kayısı (*P. Armeniaca*), mürdüm eriği (*P. insitia*), kiraz (*P. cerasus*) gibi birçok meyve taşıyan ağaç içerir. Bu türler, meyve ve gövdelerindeki bir hastalık (gummosis), gövdedeki bir hasardan veya budamadan sonra mikrobiyal saldırıdan sonra ortaya çıkan bol miktarda sakız eksüdası üretirler. Bu eksüdalar, polisakkarid bileşenlerinden ve daha az miktarda Ara, Xyl, Gal, ramnoz (Rhm), mannoz (Man) ve üronik asitten oluşabilir. Yapısal değişimler, monosakkaritler ve glikozidik bağların oranına bağlıdır (Simas ve ark, 2008).

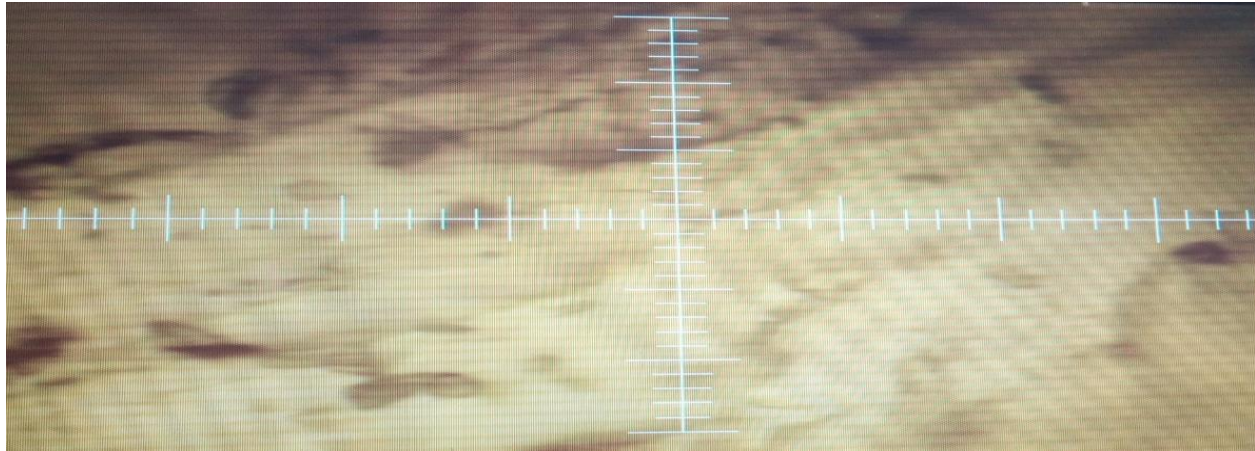
Rosaceae ailesinin sakız eksüdaları Gal, Ara ve glukuronik asit (Glu) gibi karbonhidratların yoğun

olduğu bileşiklerden oluşmaktadır (Bouaziz ve ark, 2016). Bunlardan Ara, beş karbon içeren aldozlar anlamına gelen aldopentozların bir üyesi olup ($C_5H_{10}O_5$), bir aldehit (CHO) grubu içerir. Bilimsel adı **ksilitol** ($C_5H_{12}O_5$) olan şeker alkolü selüloz içeren çeşitli ürünlerden elde edilmektedir. **Gal** ($C_6H_{12}O_6$), glikoz ve fruktoz gibi bir monosakkarittir. Üronik asit, bir şeker dizisindeki son karbonun olduğu alkolik grubun oksitlenmesi sonucu -COOH grubu oluşmasıyla elde edilen bir şeker asittir.

Bunların yanında sakız eksüdası yapısının içerisinde protein ve terpenoidler de yer almaktadır. Bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada kayısı sakızı ve sandaloz sakızı eksüdalarının kimyasal bileşimleri karbonhidratlar, proteinler ve terpenoidler yönünden incelenmiştir. Ayrıca, her iki sakız örneğinin birbirleri ile karşılaştırmaları da yapılmıştır.

Materyal ve Yöntem

Sakız eksüdaları Kırşehir'in Mucur ilçesinde yer alan kayısı ağaçları (*Prunus armeniaca*) ve Muğla'nın Datça ilçesinde yer alan sandaloz ağaçlarından (*Pistacia lentiscus*) toplanmıştır (Şekil 1). Ağaç gövdesinden toplanan sakızlardan 2 g alınıp 100 ml saf su içerisinde 1 gece boyunca bekletildi (Simas ve ark, 2008). Hazırlanan örnekler, UV-vis spektrofotometresiyle yapıdaki kalıntı monomer, protein, antioksidan ve benzeri safsızlıklar tespit edilmiştir.



Şekil 1. Sakızın mikroskoptaki 40 x görüntüsü.

Sakız eksüdalarının yapılarındaki protein ve üronik asit varlığı UV-Vis spektrometresiyle (Shimadzu, UV 1201) taranırken tarama aralığı 200-850 nm arasında tutulmuştur.

FT-IR ve GC-MS spektrometresiyle yapıdaki gruplar belirlenmiştir. Fonksiyonel grupların varlığı kızılötesi spektroskopisi ile analiz edildi. Kurutulmuş P.

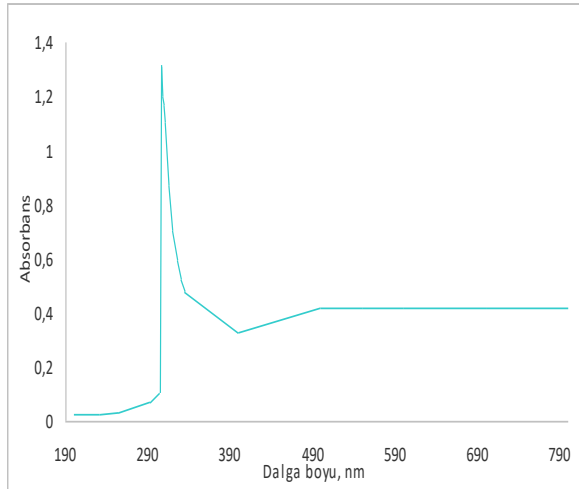
cerasoides sakızının tozundan yaklaşık 10 mg alınmış ve transduksiyon oranı değerleri 400 ile 4000 cm^{-1} arasında FT-IR spektrofotometre (Alpha FTIR Spectrometer, Bruker) ile kaydedilmiştir.

Analiz şartları Daferera ve ark. (2000) önerdiği gibi ayarlanmıştır. GC-MS analizi için çözücü olarak merkaptanol ve su kullanılmıştır. Monosakkarit

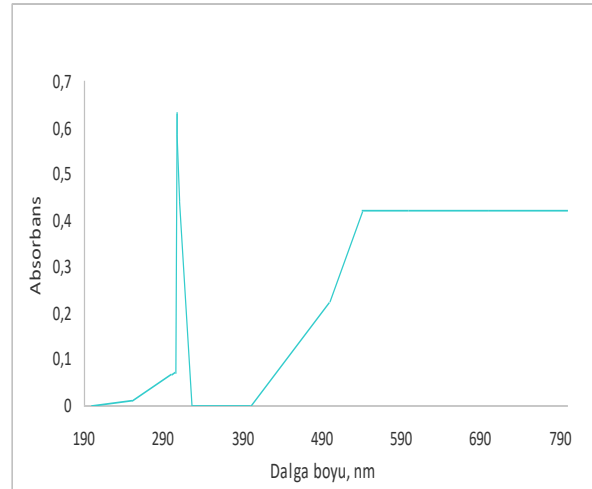
bileşimini belirlemek için örnek asit ile hidroliz edilerek metil glikosid haline getirilmiştir. Elektronik kontrollü bölünmemiş enjeksiyon portu ile donatılmış bir gaz kromatografisi 6890 (Agilent, ABD) ve elektron darbeleri iyonizasyon odası ile tek bir dört kutuplu inert kütle seçici detektör (5973, Agilent, ABD) ile birleştirilen GC-MS analizi için kullanıldı. GC ayırma bir DB-624 kılcal kolonda (60 m x 0,25 mm x 1,4 µm) (J & W Scientific, ABD) gerçekleştirilmiştir. Helyum sabit bir basınç 25,6 psi olan taşıyıcı gazdı. Örnek çözeltinin yaklaşık 1 µL'si 260 °C'de ayırık modda enjekte edildi. Fırının başlangıç sıcaklığı 150 °C idi ve 260 °C'ye ulaşana kadar dakikada 10 °C'lik bir hızla yükseldi. Sıcaklık, 25 dakikadan daha az olmamak üzere 260 °C'de tutuldu. Kütle spektrometrik parametreleri, 69,9 eV elektron darbe iyonizasyon enerjisi, 230 °C iyon kaynağı sıcaklığı ve 150 °C MS kuadropol sıcaklığı ile ayarlandı. MS sistemi, rutin olarak seçici iyon izleme modunda ayarlandı. Hedef piklerin atamaları orijinal malzemelerle doğrulandı.

Bulgular ve Tartışma

Proteinlerin absorpsiyon spektrumu ultraviyole bölgede 185-320 nm arasında olduğu (Prasad ve ark, 2017), sakız eksüdasının sulu çözeltisinin bu dalga boylarında protein absorpsiyonundan dolayı bir absorpsiyon piki verdiği bilinmektedir (Malsawmtluangi ve ark, 2014). Bu araştırma için toplanan örneklerin UV-Vis spektrometresinde yapılan ölçümlerinde λ_{max} = 306 nm de bir maksimum verdiği her iki sakız numunesi içinde bulunmuştur (Şekil 2a ve 2b). Bu dalga boyundaki pik, aromatik amino asit bileşiğindeki karboksilatta yer alan oksijen atomundaki eşlenmemiş elektronların π - π^* geçişindeki titreşimi verir (Su, 2013). Ayrıca 540 nm de görülen pik ise proteinin kuyruk uzantısının belirteçidir ve üronik asitin varlığının göstergesidir (Malsawmtluangi ve ark, 2014). Bu belirteç sandaloz sakızı eksüdasında daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Glutamik asit, glisin, fenilalanin, lösin, prolin, alanin, izolösin, histidin, treonin, serin, sistein, metiyonin, triptofan ve lizin proteinleri kayısı sakızı eksüdasında belirlenirken, glutamik asit, glisin, alanin, histidin, treonin, serin ve sistein sandaloz sakızı eksüdasında belirlenmiştir.



a



b

Şekil 2. (a) Kayısı ve (b) Sandaloz ağacı sakızı için UV-Vis absorptans grafiği.

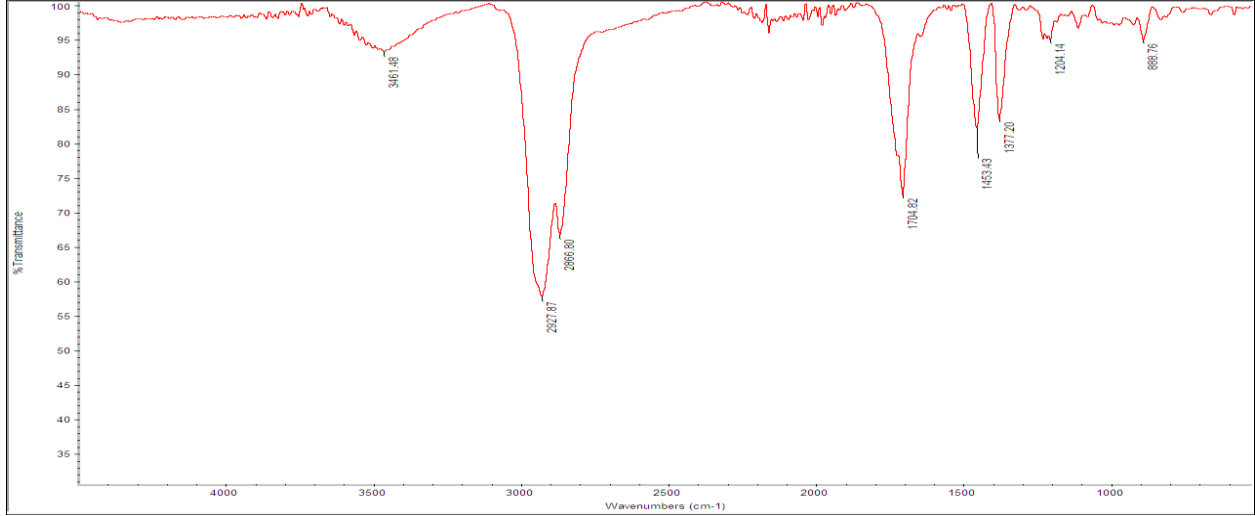
Her iki sakız eksüdasının alınan FT-IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3 ve 4) 1740 cm^{-1} (kayısı için) ve 1704 cm^{-1} 'de (sandaloz için) keskin bir pik spesifik C=O grubunun varlığına kanıt olmaktadır (Pagola ve ark, 2003). Aynı zamanda, $2500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ arasında beliren pikler yapıda karboksilli asitlerin varlığını göstermektedir. Bu pikler sandaloz sakızı numunesi için 2927 cm^{-1} ve 2866 cm^{-1} ve kayısı sakızı numunesi için 2922 cm^{-1} de belirmiştir.

Sakızın yapısında beliren ve hidrokarbonun solunda yer alan alkol (O-H gerilim) pikleri de $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ çıkmaktadır. Bu alkol piklerinin genel özelliği yoğun ve düzgün bir eğri şeklinde olmalarıdır. Her iki sakız türünün spektrumlarında $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ve $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ de güçlü pikler görülmektedir. Bunun yanında, örnekler 1000 ve 750 cm^{-1} arasında nispeten daha az kuvvetli pikler vermiştir. $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler O-H da yer alan hidrojen bağının

hidroksil grubu gerilim titreşiminden kaynaklanmaktadır.

1085-1050 cm^{-1} arasındaki pikler C-OH gerilim titreşiminden kaynaklanmaktadır ki burada kayısı sakızı eksüdası için 1022 cm^{-1} olarak belirmiştir. Bu pik alisiklik alkollere ve primer doygun alkollere işaret etmektedir. Aynı zamanda, 1000-1300 cm^{-1} arasında

şeker yapısında bulunan halkada yer alan eterden dolayı da bu pik oluşur. Alkil ve alisiklik alkollere benzer şekilde kayısı sakızı eksüdasında kuvvetli iki pik (1230 ve 1022 cm^{-1}) sandaloz sakızı eksüdasında (1204 cm^{-1} ve 883 cm^{-1}) daha az kuvvetli 2 pik olmak üzere her iki örnekte 1350 ve 750 cm^{-1} arasında pik vermişlerdir (Urbanski ve ark., 1959).



Şekil 3. Sandaloz sakızı eksüdası için FT-IR spektrumu.

Çizelge 1’de literatürde yer alan bazı çalışmalardaki seçilen ağaçların sakızlarının eksüdaları için karbonhidrat içerikleri verilmiş ve bunlar bu

çalışmada kullanılan ağaçların sakızlarının içerikleriyle karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1. Çeşitli sakız eksüdalalarının monosakkarit bileşimleri

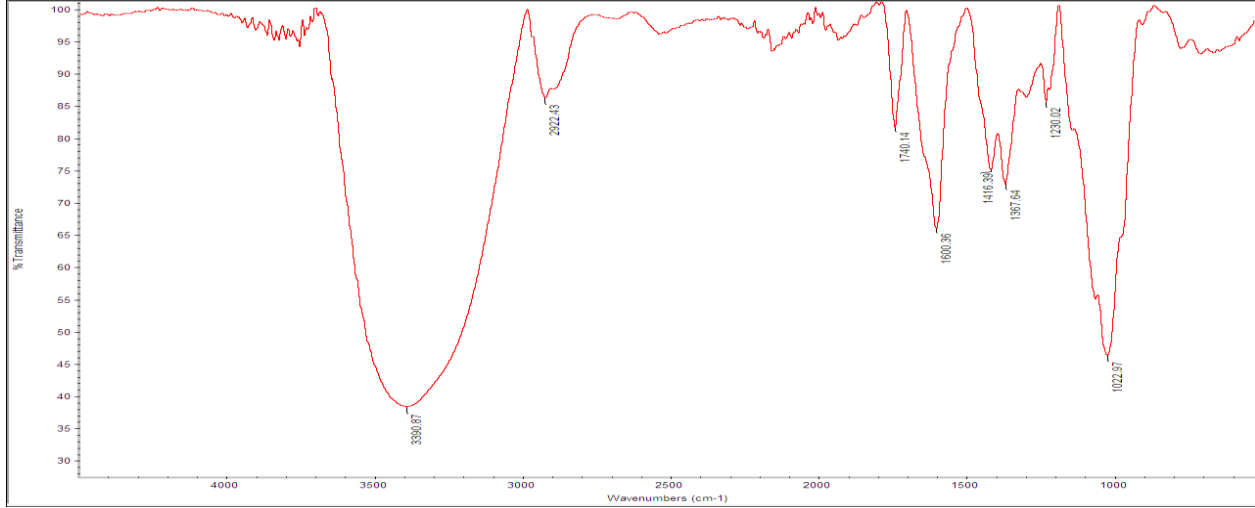
	Ramnoz, %	Ksiloz, %	Arabinoz, %	Galaktoz, %	Mannoz, %	Üronik asit, %
Kayısı ağacı sakızı (Bu çalışmada)	0.57	8.73	71.9	17.1	0.69	1.00
Sandaloz ağacı sakızı (Bu çalışmada)	0.53	9.15	76.9	12.0	0.49	0.87
Kiraz ağacı sakızı (Lliveras-Tenorio ve ark, 2012)	15	0	34	49	0	12
Malva nut sakızı (Mirhosseini ve Amid, 2012)	29.4	2.1	32	29.2	4.8	-
Kayısı ağacı sakızı (Fathi ve ark, 2016)	2.5	17.8	41.5	23.7	14.4	-
Badem ağacı sakızı (Fadavi ve ark, 2014)	1.1	6.8	61.1	28.4	0.3	1.7
Şeftali ağacı sakızı (Simas ve ark, 2008)	Çok az	7	36	42	2	13
Kayısı ağacı sakızı (Rosik, 1968)	-	2	21	26	1	10
Kiraz ağacı sakızı (Malsawmtluangi ve ark, 2014)	1.4	1.2	61	5.4	-	-
Ghatti sakızı (Pitthard ve Finch, 2001)	-	8.5	63.5	24.6	3.3	-

Brezilya’nın Palmas bölgesinde yer alan şeftali ağaçlarından elde edilen sakız eksüdasının monosakkarit bileşimi (w/w); %36 Ara, %7 Xyl, % 2 Man, %42 Gal ve %13 Üronik asit olarak bulunmuştur

(Simas ve ark., 2008). İtalya’nın çeşitli bölgelerinde toplanan kiraz sakızı eksüdası için değerler (w/w); %50 Ara, %11 Xyl, %2 Man, %2 Rhm ve %34 Gal olarak belirlenmiştir (Lliveras-Tenorio ve ark., 2012).

Rosik (1968) çalışmasında kayısı sakızı üzerine odaklanmış ve sonuçları Ara için %21 ve Gal için %26 olarak bulmuştur. Benzer şekilde, Fathi ve ark. (2016) İran'da yer alan kayısı ağaçlarından topladıkları sakızlarda (w/w); %41,5 Ara, %17,8 Xyl, %14,4 Man,

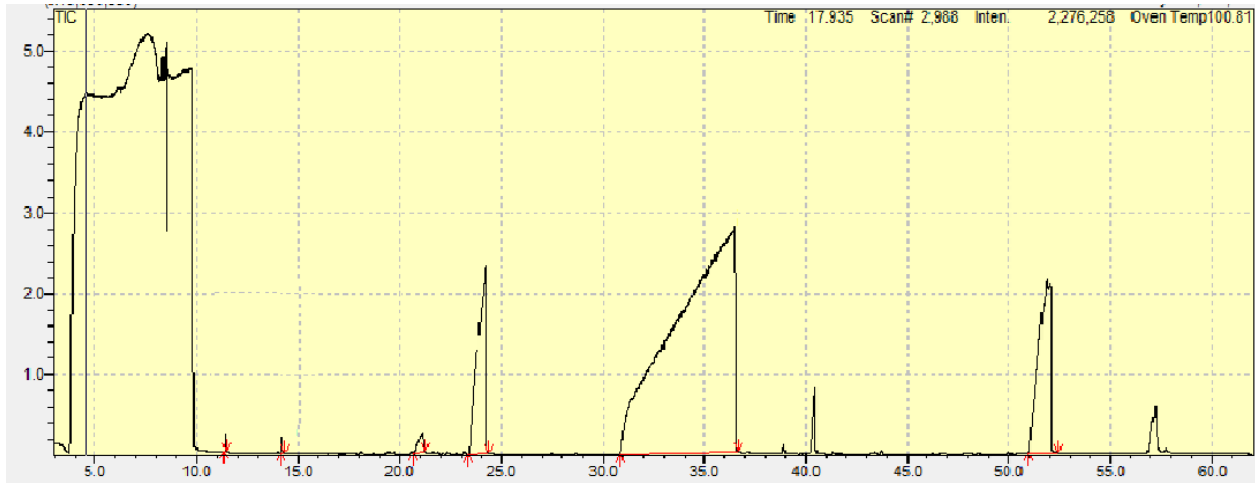
%2,5 Rhm ve %23,7 Gal oranlarında monosakkarit tespit etmişlerdir. Bu çalışmada ise, kayısı sakızı eksüdası için Ara, Xyl, Gal, Rhm, Man ve üronik asit miktarları yüzde olarak sırasıyla (71,9: 8,73: 17,1: 0,57: 0,69: 1,00 (w/w)) değerlerinde görülmüştür.



Şekil 4. Kayısı sakızı eksüdası için FT-IR spektrumu.

Kottakis ve ark. (2008) Chios sandaloz sakızının eksüdası içerisinde temel olarak (w/w) Ara (% 51,1) ve Gal (% 48,9) bulunduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada ise, Ara, Xyl, Gal, Rhm, Man ve üronik asit miktarları sandaloz sakızı eksüdası için sırasıyla, (% 76,9: 9,15: 12,0: 0,53: 0,49: 0,87 (w/w)) olarak bulunmuştur.

Alıkonma süresi (Retention time) kayısı sakızı ve sandaloz sakızı için; 21, 24, 36, 40, 52 ve 57 dakikalarda oluşmuştur (Şekil 5 ve 6). Bu piklerin aynı sürelerde meydana gelmesi her iki sakız eksüdasında da aynı karbonhidratların bulunduğunun göstergesidir. Bu alıkonma sürelerinde sırasıyla Rhm, Xyl, Ara, Man, Gal ve üronik asidi işaret etmektedir.



Şekil 5. Sandaloz sakızının GC-MS grafiği.

Sandaloz ağacının sakızı üzerine yapılan çalışmalar daha çok sakızın içerisinde yer alan yağın bileşimini bulmaya yönelik olmuştur. Fas'ın doğusunda yer alan Sandaloz ağacından (*Pistacia*

lentiscus L.) elde edilen yağın C₁₀H₁₆ formülünde farklı dizilişe sahip ana bileşenleri (w/w); mirsen (% 39,2), limonen (% 10,3), gurjunen (% 7,8), germakren (% 4,3), α-pinen (% 2,9), ve muurolen (% 2,9) olarak tespit

- Pistacia lentiscus* L. from Eastern Morocco. *Records of Natural Products*, 3(2): 90- 95.
- Bouaziz, F., Koubaa, M., Ghorbel, R.E., Chaabouni, S. E. 2016. Recent advances in Rosaceae gum exudates: From synthesis to food and non-food applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86: 535-545.
- Daferera, D.J., Ziogas, B.N., Polissiou, M.G. 2000. GC-MS Analysis of essential oils from some Greek aromatic plants and their fungitoxicity on *Penicillium digitatum*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 2576–2581.
- Dob, T., Dahmane, D., Chelghoum, C. 2006. Chemical composition of the essential oils of *Pistacia lentiscus* L. from Algeria. *Journal of Essential Oil Research*, 18: 335-338.
- Duru, M. E., Cakir, A., Kordali, S., Zengin, H., Harmandar, M., Izumi, S., Hirata, T. 2003. Chemical composition and antifungal properties of essential oils of three *Pistacia* species. *Fitoterapia*, 74: 170-176.
- Fadavi, G., Mohammadifar, M.A., Zargarran, A., Mortazavian, A.M., Komeili, R. 2014. Composition and physicochemical properties of Zedo gum exudates from *Amygdalus scoparia*. *Carbohydrate Polymers*, 101: 1074-1080.
- Fathi, M., Mohebbi, M., Koocheki, A. 2016. Some physico-chemical properties of *Prunus armeniaca* L. Gum exudates. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82: 744-750.
- Garrison, T. F., Murawski, A., ve Quirino, R. L. 2016. Bio-Based Polymers with Potential for Biodegradability. *Polymers*, 8(7): 262, <https://doi.org/10.3390/polym8070262>,
- Gül, H., Dizlek, H. 2009. Pentozanların kimyasal bileşimleri ve yapıları. *Gıda*, 34(1): 37-42.
- Kottakis, F., Lamari, F., Matragkou, C., Zachariadis, G., Karamanos, N., Choli-Papadopoulou, T. 2008. Arabino-Galactan Proteins from *Pistacia lentiscus* var. *chia*: isolation, characterization and biological function. *Amino Acids*, 34: 413-420.
- Koutsoudaki, C., Krsek, M., Rodger, A. 2005. Chemical Composition and antibacterial activity of the essential oil and the gum of *Pistacia lentiscus* var. *chia*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(20): 7681-7685.
- Lliveras-Tenorio, A., Mazurek, J., Restivo, A., Colombini, M. P., Bonaduce, I. 2012. Analysis of plant gums and saccharide materials in paint samples: comparison of GC-MS analytical procedures and databases. *Chemistry Central Journal*, 6: 1-15, <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-115>.
- Mahfoudhi, N., Chouaibi, M., Donsi, F., Ferrari, G., Hamdi, S. 2012. Chemical composition and functional properties of gum exudates from the trunk of the almond tree (*Prunus dulcis*). *Food Science and Technology International*, 18(3): 241-250.
- Malsawmtluangi, C., Thanzami, K., Lahlhenmawia, H., Selvan, V., Palanisamy, S., Kandasamy, R. 2014. Physicochemical characteristics and antioxidant activity of *Prunus cerasoides* D. Don gum exudates. *International Journal of Biological Macromolecules*, 69: 192-199.
- Mirhosseini, H., Amid, B.T. 2012. A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums. *Food Research International*, 46: 387-398.
- Pagola, S., Benavente, A., Raschi, A., Romano, E., Molina, M.A.A., Stephens, P.W. 2003. Crystal Structure Determination of Thymoquinone by High-Resolution X-Ray Powder Diffraction. *AAPS Pharm Sci. Tech.*, 5(2): 24-31.
- Pitthard, V., Finch, R. 2001. GC-MS Analysis of monosaccharide mixtures as their diethyl dithioacetal derivatives: Application to plant gums used in art works. *Chromatographia*, 53(1): 317-321.
- Prasad, S., Mandal, I., Singh, S., Paul, A., Mandal, B., Venkatramani, R., Swaminathan, R. 2017. Near UV-Visible electronic absorption originating from charged amino acids in a monomeric protein. *Chemical Science*, 8: 5416-5433.
- Rosik, J. 1968. Structural features of the polysaccharide of apricot gum in dependence on the infection with fungi, application of a synthetic material and vegetative period. *Acta Horticulturae*, 11: 523-528.
- Saniewski, M., Ueda, J., Horbowicz, M., Miyamoto, K., Puchalski, J. 2002. Gum in apricot (*Prunus armeniaca* L) shoots induced by methyl jasmonate. *Acta Agrobotanica*, 54(2): 27-34.
- Simas, F.F., Gorin, P.A.J., Wagner, R., Sasaki, G.L., Bonkerner, A., Iacomini, M. 2008. Comparison of structure of gum exudate polysaccharides from the trunk and fruit of the peach tree (*Prunus persica*). *Carbohydrate Polymers*, 71: 2182-228.
- Su, W. F. 2013. Principles of Polymer Design and Synthesis. *Lecture notes in Chemistry*. Chapter 5, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 89-110.
- Urbanski, T., Hofman, W., Witanowski, M. 1959. The infrared spectra of some carbohydrates. *Bulletin de L'academie Polonaise Des Sciences*, 7(9): 619-624.