

Atf İçin: Tuğlu Ü, Baydar H, Erbaş S, 2021. Distilasyon Yöntemlerinin, Sürelerinin ve Fraksiyonlarının Kekik (*Origanum onites* L.) Uçucu Yağ Oranları ve Bileşenleri Üzerine Etkisi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(4): 3195-3202.

To Cite: Tuğlu Ü, Baydar H, Erbaş S, 2021. Influence of Distillation Methods, Times and Fractions on Essential Oil Contents and Compounds in Turkish Oregano (*Origanum onites* L.). Journal of the Institute of Science and Technology, 11(4): 3195-3202.

Distilasyon Yöntemlerinin, Sürelerinin ve Fraksiyonlarının Kekik (*Origanum onites* L.) Uçucu Yağ Oranları ve Bileşenleri Üzerine Etkisi

Ümmü TUĞLU^{1*}, Hasan BAYDAR¹, Sabri ERBAŞ¹

ÖZET: Bu araştırma, İzmir kekiği olarak bilinen Türk kekiğinin (*Origanum onites* L.) farklı distilasyon yöntemleri ile distilasyon süresi ve fraksiyon dilimlerinin uçucu yağ verimi ve kompozisyonu üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümünde 2014 yılında yürütülmüştür. Araştırmada pilot tip distilasyon kazanlarında iki farklı distilasyon yöntemi (su ve buhar), altı farklı distilasyon süresi (15, 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika) ve altı farklı fraksiyon dilimi (0-15, 16-30, 31-60, 61-90, 91-120 ve 121-150 dakika) uygulanmıştır. Distilasyon yönteminin, distilasyon süresinin ve distilasyon dilimlerinin kekiğin uçucu yağ oranı ve bileşenleri üzerinde önemli etkileri ($p<0.01$) olduğu belirlenmiştir. Su distilasyonuna göre buhar distilasyonundan daha yüksek uçucu yağ verimi kazanılmıştır. Her iki yöntemde de en yüksek uçucu yağ oranları 150 dakikalık damıtma süresinde (su distilasyonunda %4.60 ve buhar distilasyonunda %5.11) ve 16-30 dakikalar arasındaki fraksiyon diliminde (toplam uçucu yağın su distilasyonunda %31.60'ı ve buhar distilasyonunda %35.77'si) elde edilmiştir. Kekik yağının temel bileşeni olan karvakrolün en yüksek oranları su distilasyonu ile elde edilen uçucu yağda 16-120 dakikalar arasında (%93.91-94.60), buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağda ise 16-60 dakikalar arasında (%93.11-93.41) tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Türk kekiği, *Origanum onites*, distilasyon, uçucu yağ

Influence of Distillation Methods, Times and Fractions on Essential Oil Contents and Compounds in Turkish Oregano (*Origanum onites* L.)

ABSTRACT: This research was carried out to determine the influence of the distillation methods, times and fractions on essential oil yield and composition of Turkish oregano (*Origanum onites* L.) at Isparta University of Applied Sciences, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops in 2014. In the study, two different distillation methods (water and steam), six different distillation times (15, 30, 60, 90, 120 and 150 minutes) and six different fraction slices (0-15, 16-30, 31-60, 61-90 91-120 and 121-150 minutes) were applied using pilot type distillation stills. The essential oil content and compounds were significantly affected by these applications ($p<0.01$). Steam distillation gave higher essential oil yield than water distillation. In both methods, the maximum percentages of essential oil were obtained from the distillation time in 150 minutes (4.60% in water distillation and 5.11% in steam distillation), and from the distillation fraction at 16-30 minutes (31.60% in water distillation and 35.77% in steam distillation as the rates in the total). The highest rates of carvacrol, which was the main component of oregano oil, were obtained by water distillation (between 93.91 and 94.60%) at 16-120 minutes and by steam distillation (between 93.11 and 93.41%) at 16-60 minutes during the distillation process.

Keywords: Turkish oregano, *Origanum onites*, distillation, essential oil

¹Ümmü TUĞLU (Orcid ID: 0000-0002-7580-8480), Hasan BAYDAR (Orcid ID: 0000-0003-1317-2066), Sabri ERBAŞ (Orcid ID: 0000-0003-0691-6127), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ümmü TUĞLU, e-mail: ummutuglu123@gmail.com

GİRİŞ

Kekik, *Lamiaceae* familyasından Çalimsı formda çok yıllık bir tıbbi ve aromatik bitkidir. Kekik olarak tanımlanan ve bu amaçla kullanılan pek çok tür arasında özellikle uçucu yağında karvakrol/timol uçucu yağ bileşenleri bulunduranlar “kekik” olarak adlandırılmaktadır. Türkiye florasında yayılış gösteren kekik türleri *Origanum*, *Thymus*, *Satureja* ve *Thymbra* cinslerine aittir. Bu türlerin çoğunluğu otsu ve bazısı çalimsı, çoğunluğu çok yıllık ve bazısı tek yıllık (*Satureja hortensis* gibi) bitkilerdir. Türkiye’de kekik olarak en fazla *Origanum* türlerinden ekonomik olarak yararlanılmaktadır. Türkiye florasında *Origanum* cinsi 27 tür ve 31 tksonla temsil edilmekte olup tür bazında %67’si ve takson bazında %58’i endemiktir (Celep ve Dirmenci, 2017). Özellikle Ege, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yayılış gösteren İzmir kekiği (*O. onites*), İstanbul kekiği (*O. vulgare* ssp. *hirtum*), Sütçüler kekiği (*O. minutiflorum*), Alanya kekiği (*O. majorana*, syn. *O. dubium*) ve Suriye kekiği (*O. syriacum* var. *bevanii*) ticari olarak büyük önem taşımaktadır (Baydar, 2019).

Kekiğin ticari olan en önemli endüstriyel ürünü uçucu yağıdır. Monoterpen ve bazı seskiterpen moleküllerinden oluşan kekik yağı, Türkiye uçucu yağ ihracatında miktar olarak ilk sırada ve değer olarak gül yağından sonra ikinci sırada yer almaktadır. Genel olarak *Origanum*, *Thymbra* ve *Satureja* türü kekiklerin uçucu yağlarında karvakrol, *Thymus* türü kekiklerin uçucu yağında ise timol daha yüksek oranlarda bulunur (Başer ve Kırimer, 2018). Kekiğin taze olarak tüm toprak üstü organları kullanılır ise de drog ve baharat olarak en fazla yapraklarından faydalanılmaktadır. Kekik yapraklarında ASTA standartlarına göre en az %2, Avrupa Farmakopesine göre ise en az %1 oranında uçucu yağ içermesi istenmektedir. Kekik, uçucu yağı dışında ayrıca çok değerli bir baharat ürünüdür. Kurutulmuş ve öğütülmüş kekik yaprakları baharat olarak özellikle et yemeklerine, pizzalara, çorbalara, salatalara ve soslara katılmaktadır. Herbal çay olarak ise geleneksel tıpta özellikle üşütme, grip, halsizlik, mide rahatsızlıkları ve sindirim sorunlarına karşı faydalanılmaktadır. Kekik yağı, içerdiği yüksek oranlardaki karvakrol ve timol bileşenleri nedeniyle antimikrobiyal ve antioksidan etkisi oldukça yüksektir (Baydar ve ark., 2004; Özkan ve ark., 2010; Chishti ve ark., 2013).

Kekik bitkisinin en değerli sekonder metaboliti terpenoitler olup Türkiye’de yayılış gösteren ticari *Origanum* türlerinin uçucu (eterik) yağ içerikleri %0.2-6.4 arasında değiştiği rapor edilmektedir (Başer, 1994). Yabani olarak kontrolsüz ve yoğun bir şekilde yapılan toplamalar kekiğin kültüre alınmasını zorunlu hale getirmiştir (Baydar, 2014). Türkiye genelinde son 20 yılda çok hızlı bir artışla 2020 yılında toplam kekik üretim (kültür) alanı 18.5 bin hektarı ve yıllık kültür kekiği üretimi 23.9 bin tonu bulmuştur (TUİK, 2021) Türkiye’de birçok ilde tarımı yapılan kekiğin en önemli iki kültür türü İzmir kekiğinin (*Origanum onites*) ve Manisa ilinde İstanbul kekiği (*Origanum vulgare* ssp. *hirtum*)’dir. Türkiye’de kültür kekiği üretim alanlarının %90’ı Denizli ilinde yer almakta ve bu ilin sulanmayan verimsiz ve kıraç topraklarında üretilen İzmir kekiğinin uçucu yağ oranı %2.5-5.0, karvakrol oranı %70-80, yaprak oranı %13-29, çiçek oranı %37-66 ve sap oranı %21-41 arasında değişmektedir (Baydar ve Arabacı, 2013).

Kekik yağı geleneksel olarak imbikte su distilasyonu yöntemi ile ve endüstriyel olarak damıtma kazanında buhar distilasyonu yöntemi ile üretilmektedir. Damıtma (distilasyon), etkin bir ayırma ve saflaştırma tekniği olarak pratikte en fazla aromatik bitkilerden uçucu yağların ve aromatik suların elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Damıtmada çözücü veya sürükleyici olarak su ve/veya su buharının kullanıldığı başlıca üç yöntem vardır: (1) suyla damıtma (su distilasyonu), (2) buharla damıtma (buhar distilasyonu) ve (3) su ve buharla damıtma (su ve buhar distilasyonu). Endüstriyel olarak uçucu yağ (eterik yağ) ve aromatik su (hidrosol) üretiminde kullanılan her üç damıtma

yönteminde birbirini takip eden dört temel adım; (1) aromatik ürünün su veya su buharı ile kaynatılması, (2) uçucu yağların su buharı ile sürüklenmesi, (3) soğutucuda yoğunlaşmanın gerçekleşmesi ve (4) uçucu yağ ve aromatik suyun ayrışmasıdır (Baydar, 2019). Uçucu yağ verimi ve kalitesi üzerine distilasyon yöntemi, damıtma süresi, buhar sıcaklığı ve basıncı, kondenser sıcaklığı, distilat akış hızı gibi faktörler önemli etkide bulunmaktadır. Distilasyon prosesine etki eden faktörler modifiye veya optimize edilerek pazar talebi ve uygulama alanına göre farklı kalitelerde uçucu yağlar üretilmektedir. Bu araştırma, İzmir kekiği olarak bilinen Türk kekiğinin (*Origanum onites* L.) farklı distilasyon yöntemleri ile distilasyon süresi ve fraksiyon dilimlerinin uçucu yağ verimi ve kompozisyonu üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür.

MATERYAL VE METOT

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü'nde 2014 yılında yürütülen bu çalışmada materyal olarak Denizli ilinin Gözler kasabasında kültürü yapılan İzmir kekiği (*Origanum onites* L.) türünün tam çiçeklenme döneminde (Temmuz ayının ortası) biçilerek gölgede doğal olarak kurutulmuş yaprakları kullanılmıştır. Kuru yaprak örnekleri su ve buhar distilasyonu olmak üzere iki farklı şekilde damıtılmıştır. Damıtma işlemi, Dünder Makine Ltd. Şti (Senir/Isparta) tarafından çelikten özel olarak imal edilmiş su ve buhar damıtma sistemine uygun pilot tip kazanda yapılmıştır. Damıtma kazanı içerisine 2.5 kg kekik konularak üzerine 10 L su ilave edilerek su distilasyonu, aynı miktar kekik yaprağından sıcak su buharı geçirilerek buhar distilasyonu yapılmıştır. Su distilasyonu için kuru yapraklar suyla birlikte 100 °C'de kaynatılırken, buhar distilasyonunda damıtma kazanının altında su ceketini oluşturularak delikli ızgaranın üzerine konan kuru yapraklara direkt sıcak buhar verilmiştir. Her iki yöntemde de buhar ile birlikte sürüklenen kondenserde yoğunlaşan uçucu yağlar florentin kabında aromatik suyun üzerinde birikmiş ve üst fazda bulunan kekik yağı miktarı % (v/w) olarak ölçülmüştür. Her iki damıtma yönteminde 15, 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika olmak üzere 6 farklı distilasyon süresi uygulanmış, ayrıca toplam 150 dakika uygulanan damıtma süresi boyunca 0-15, 16-30, 31-60, 61-90, 91-120 ve 121-150 dakika aralıklarında kazanılan uçucu yağlar ayrıştırılarak 6 farklı fraksiyon dilimi elde edilmiştir. Uçucu yağların bileşenleri belirleninceye kadar + 4 °C'de karanlık ortamda depolanmıştır.

Elde edilen uçucu yağların bileşen analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarında bulunan GC/MS (QP 5050 gas chromatography/mass spectrometry) cihazında yapılmıştır. GC/MS analizi aşağıda belirtilen koşullara göre yapılmıştır; Kolon olarak CP-Wax 52 CB (50 m × 0.32 mm; film thickness = 0.25 µm) kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı: 60 °C'den 220 °C'ye dakikada 10 °C artırılarak çıkartılmış ve 220 °C'de 10 dakika bekletilmiştir. Enjeksiyon bloğu sıcaklığı 240 °C, detektör sıcaklığı 250 °C, detektör enerji akışı 70 eV, iyonlaştırma türü: EI, taşıyıcı gaz: helyum (20 ml/dk) ve akış hızı 10 psi olarak ayarlanmıştır. Uçucu yağ bileşenlerinin belirlenmesinde Wiley, Nist, Tutor kütüphaneleri kullanılmıştır. Numuneler 7.5 µl uçucu yağ üzerine 1500 µl diklorometan katılarak hazırlanmıştır. Su ve buhar distilasyonundan elde edilen uçucu yağ oranlarına ilişkin veriler varyans analizi tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak SAS (1998) istatistik paket programında değerlendirilmiş ve ortalamalarına ait farklılıkların belirlenmesinde LSD (Least Significant Difference) testi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Su ve buhar distilasyonu yöntemlerinde distilasyon süresinin uçucu yağ oranı ve uçucu yağ bileşenleri üzerine etkisi Çizelge 1'de sunulmuştur. Kekik uçucu yağ oranı üzerine su ve buhar

distilasyon yöntemlerinin ve her iki yöntemde uygulanan farklı distilasyon sürelerinin etkisi istatistiksel olarak önemli ($p \leq 0.01$) bulunmuştur. Her iki distilasyon yönteminde de damıtma süresi uzadıkça uçucu yağ verimi artış göstermiştir. Su distilasyonuna göre buhar distilasyonundan daha yüksek uçucu yağ verimi kazanılmıştır. Buhar distilasyonu yöntemi, su distilasyon yöntemine göre bütün distilasyon sürelerinde oransal olarak daha fazla uçucu yağ verimi vermiştir. Her iki yöntemde de en yüksek uçucu yağ oranları 150 dakikalık damıtma süresinde elde edilmiştir. Su ve buhar distilasyonunda damıtma süresi 15 dakika tutulduğunda uçucu yağ verimi sırasıyla %0.16 ve %0.20 olurken, damıtma süresi 150 dakika tutulduğunda uçucu yağ verimi sırasıyla %4.60 ve % 5.11 oranına ulaşmıştır (Çizelge 1). Kekik üzerine distilasyon süresi ile ilgili çalışmalarda en yüksek uçucu yağ verimi 60 dakika (Sadja ve ark., 2012) ve 240 dakika (Zheljazkov ve ark., 2012a) arasında elde edilmiştir. Her ne kadar geleneksel damıtma süresi 2 saat olarak uygulanmakla birlikte, yaptığımız bu araştırmada maksimum 150 dakikalık distilasyon süresinin uzatılarak uçucu yağ veriminin artıp artmayacağı üzerine ayrıca bir araştırma yapılmasının yararlı olacağı öngörülmüştür.

Çizelge 1. Distilasyon süresinin uçucu yağ oranı (%) üzerine etkisi ve uçucu yağ bileşenleri oranları (%)

Distilasyon yöntemi	Distilasyon süresi (dakika)	Uçucu yağ oranı (%)	Uçucu yağ bileşenleri (%)					
			δ -terpinen	Simen	Linalool	Isoborneol	Mirsen	Karvakrol
Su Distilasyonu	15	0.16 f*	2.25	2.70	0.93	1.87	0.00	92.25
	30	0.69 e	3.26	3.13	1.24	1.59	0.00	90.78
	60	1.43 d	2.76	2.36	0.34	1.14	0.81	92.59
	90	2.34 c	1.68	2.88	0.94	1.35	0.00	93.15
	120	3.42 b	1.36	3.66	0.87	1.54	0.00	92.57
	150	4.60 a	1.55	4.01	1.51	1.54	0.00	91.39
	Ortalama	2.11 B	2.14	3.12	0.97	1.51	0.20	92.12
Buhar Distilasyonu	15	0.20 f	1.81	3.13	0.44	2.95	0.00	91.67
	30	0.84 e	1.85	4.22	1.02	1.42	0.43	91.06
	60	1.68 d	2.01	4.05	1.31	1.53	0.00	91.10
	90	2.70 c	2.94	5.64	1.45	1.16	0.53	88.28
	120	3.86 b	1.63	3.69	1.46	1.46	0.89	90.87
	150	5.11 a	2.43	3.83	1.17	0.83	0.67	91.07
	Ortalama	2.40 A	2.11	4.09	1.14	1.55	0.63	90.97

*Aynı sütunda aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark $P \leq 0.01$ ihtimal seviyesinde önemli değildir.

Su distilasyonu, kaynatmakla fiziksel ve kimyasal özellikleri fazla değişmeyen uçucu yağların elde edilmesinde uygulanan bir damıtma yöntemi olup diğer damıtma yöntemlerine göre uygulaması daha ekonomik ve daha pratiktir. Ayrıca petrokimyasallar kullanılmadığından elde edilen ürünler son derece sağlıklı ve natürel olup organik ürün olarak sertifikalandırılabilir. Su distilasyonunun sayılan pek çok avantajları olmakla birlikte bazı olumsuz yönleri de vardır. Kaynama sırasında ısının aşırı yükselmesi ve suyun pH'sının düşmesi nedeniyle bazı esterler kısmen hidrolize ve bazı aldehitler ve asiklik monoterenler kısmen polimerize olurlar. Bir diğer olumsuzluk da suda çözünebilir bazı fenoller ile alkolik terpenlerin uçucu yağ fazına değil su fazına geçmesidir (Baydar ve ark., 2008; 2013).

Buhar distilasyonunun su distilasyonuna göre en önemli avantajı sıcaklığın ve basıncın kontrol altında tutularak daha kısa sürede distilasyon işleminin tamamlanabilmesidir. Bu sayede damıtma süresinde koku molekülleri uzun süre yüksek ısıya maruz kalmayarak dekompozisyon nispeten önlenmektedir. Ayrıca diğer distilasyon yöntemlerine göre damıtma süresi daha kısa, uçucu yağ verimi daha fazladır (Baydar, 2020). Kekik yapraklarında üst ve alt epidermis tabakaları üzerinde oluşan glandlı ve glandsız trichome hücreleri yüksek basınç etkisiyle patlatır. Açığa çıkan uçucu yağlar su buharıyla birlikte yoğunlaşacağı kondensere kadar sürüklenir ve daha sonra florentin tankında üst fazda toplanarak ayrılır.

Bu araştırmada, kekik yapraklarından aynı koşullarda su distilasyonu ile damıtıldığında ortalama %2.11 oranında, buhar distilasyon yöntemiyle damıtıldığında %2.4 oranında uçucu yağ verimi elde

edilmiştir (Çizelge 1). Uçucu yağ verimi ve kalitesi üzerine sadece damıtma süresinin değil damıtma kazanlarında uygulanan basıncın ve sıcaklığın da önemli etkisi vardır, Örneğin yağ gülü (*Rosa damascena*) çiçekleri normal atmosfer basıncından (760 mm Hg) daha yüksek basınç altında damıtıldığında sitronellol, geraniol ve nerol gibi alkolik bileşenlerin oranları artarken steareptenler ve parafinlerin oranları azalmıştır (Babu ve ark., 2002), Geleneksel olarak imbiklerde yapılan su distilasyonunda düşük basınç altında damıtma yapıldığından damıtma süresi uzamaktadır (Başer ve ark., 1990).

Bu araştırmada, su ve buhar distilasyonu yöntemleriyle elde edilen İzmir kekiği uçucu yağ bileşenlerinin GC/MS analizi geliş sırasına göre δ -terpinen, simen, linalool, isoborneol, mirsen ve karvakrol olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 1). Genel ortalamalar yönüyle dikkate alındığında buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağlarda simen, linalool, ve mirsen, su distilasyonu ile elde edilen uçucu yağlarda ise karvakrol daha yüksek oranlarda tespit edilirken, δ -terpinen ve isoborneol bakımından her iki distilasyon yöntemi arasında kayda değer bir farklılık olmamıştır. Karvakrol oranı su distilasyonunda 90 dakika damıtma süresinde en yüksek (%93.15), buhar distilasyonunda ise aynı sürede en düşük (%88.28) oranda tespit edilmiştir (Çizelge 1). Olası deneysel hatalar da katıldığında, 15, 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika uygulanan farklı damıtma sürelerinin karvakrol oranı üzerine önemli bir etkisinin olmadığını söyleyebiliriz.

Distilasyon süresi ile ilgili yapılan çalışmalarda Baydar ve ark., (2008), yağ gülünde (*Rosa damascena*) uygulanan farklı su distilasyonu süreleri (30-180 dakika) arasında damıtma süresini 150 dakika kadar uzatılmasının uçucu yağ verimini arttırdığını, ancak ekonomik olarak 90-120 dakikanın yeterli olacağını bildirmişlerdir. Aynı araştırmacılar damıtma süresi uzadıkça gül yağında sitronellol ve metil öjenol oranları artarken, geraniol oranlarının azaldığı tespit edilmiştir. Zheljzakov ve ark., (2012a) tarafından yapılan bir araştırmada, kekikte (*Origanum vulgare*) damıtma süresi uzadıkça uçucu yağ veriminin de artış (%0.1'den %2.3'e) gösterdiği, farklı buhar distilasyonu süreleri (1.25-360 dakika) arasında en yüksek uçucu yağ veriminin 240 dakikalık sürede elde edildiği bildirilmiştir. Aynı araştırmacılar karvakrol oranının damıtma süresi uzunluğuna paralel olarak artış (%17.9'dan %81.8'e) gösterdiğini, ancak damıtma süresi 40 dakika ve sonrasında karvakrol oranını önemli şekilde etkilenmediğini açıklamışlardır.

Zheljzakov ve Astatkie (2012b) tarafından nanede (*Mentha canadensis*) farklı sürelerde (1.25-160 dakika) uygulanan buhar distilasyonunda en yüksek uçucu yağ verimi 80 dakikalık uygulamada elde edilmiş (%0.4'ten %1.1'e çıkmıştır), damıtma süresi uzadıkça mentol oranı %74.3 ten %79.0'a çıkarken, menton oranı %6.3'ten %4.3'e düşmüştür. Zheljzakov ve ark., (2013) tarafından lavantada (*Lavandula angustifolia*) damıtma süresi (1.5-240 dakika) üzerinde yapılan bir diğer araştırmada, damıtma süresine bağlı olarak uçucu yağ verimi %0.5'ten %6.8'e ve linalil asetat oranı %15.0'ten %37.3'e artış gösterirken, sineol oranı %34.5'ten %6.8'e azalış göstermiştir.

Gölükçü ve ark., (2018) farklı su distilasyonu sürelerinin (10, 20, 30, 60 ve 120 dakika) defnenin (*Laurus nobilis*) taze yapraklarında uçucu yağ verimi ve bileşenleri üzerine olan olası etkilerini saptamak üzere yaptıkları çalışmada en yüksek uçucu yağ veriminin %1.75 ile 90 ve 120 dakikada elde edildiğini, defne uçucu yağının en önemli bileşeni olan 1,8-sineolün damıtma süresi uzadıkça düzenli olarak %79.4'ten %57.7'ye azalış gösterdiğini saptamışlardır. Aynı araştırmacılar toplam uçucu yağın ilk 30 dakikalık sürede %80'inin kazanıldığını bildirmişlerdir.

Cannon ve ark., (2013) tarafından nane (*Mentha piperita*), limonotu (*Cymbopogon flexuosus*) ve palmarosa (*Cymbopogon martinii*) uçucu yağ bileşenlerinin distilasyon süresine bağlı olarak uçucu yağ bileşimlerini incelemişler, damıtma süresini değiştirerek uçucu yağların özel pazar taleplerine göre

modifiye edilebileceğini açıklamışlardır. Örneğin damıtma süresi kısaltılarak geraniol oranı yüksek palmarosa yağı, damıtma süresi kısaltılarak menthofuran oranı düşük nane yağı ve neral oranı yüksek limonotu yağı üretilebileceğini ifade etmişlerdir.

Çizelge 2. Su ve buhar distilasyonunda farklı fraksiyon dilimlerinde kazanılan uçucu yağ ve bileşen oranları

Distilasyon Yöntemi	Fraksiyonlar (dakika)	Uçucu yağ (toplamda %)	Uçucu yağ bileşenleri (%)					
			δ -terpinen	Simen	Linalool	Isoborneol	Mirsen	Karvakrol
Su Distilasyonu	0-15	13.72 bc*	2.25	2.70	0.93	1.87	0.00	92.25
	16-30	31.60 a	1.72	2.19	1.15	0.94	0.00	94.00
	31-60	17.94 b	1.53	1.29	1.25	1.13	0.49	94.31
	61-90	14.53 b	1.82	2.07	0.70	1.50	0.00	93.91
	91-120	13.67 bc	1.65	2.30	0.28	1.17	0.00	94.60
	121-150	8.54 c	2.53	2.58	1.40	1.01	0.00	92.48
	Toplam/Ortalama	100	1.91	2.18	0.95	1.27	0.08	93.59
Buhar Distilasyonu	0-15	16.26 b	1.81	3.13	0.44	2.95	0.00	91.67
	16-30	35.77 a	2.93	2.36	0.31	0.99	0.00	93.41
	31-60	16.26 b	2.44	2.74	0.69	1.02	0.00	93.11
	61-90	14.63 bc	2.50	2.34	1.26	1.43	0.72	91.75
	91-120	10.57 cd	4.61	3.50	0.95	1.43	0.00	89.51
	121-150	6.50 d	4.11	3.37	1.65	1.71	0.00	89.16
	Toplam/Ortalama	100	3.07	2.91	0.88	1.59	0.12	91.44

*Aynı sütunda aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark $P \leq 0.01$ ihtimal seviyesinde önemli değildir.

Su ve buhar distilasyonunda farklı fraksiyon dilimlerinde kazanılan uçucu yağ ve bileşen oranları Çizelge 2’de verilmiştir. Genel olarak ilk 30 dakika içinde uçucu yağ kazanımı buhar distilasyonunda daha yüksek olmuş, örneğin 0-15 dakikalık ilk dilimde toplamda kazanılan uçucu yağın oranı su distilasyonunda %13.72 buhar distilasyonunda ise %16.26 olarak gerçekleşmiştir. Yine 16-30 dakika olan ikinci dilimde kazanılan uçucu yağın oranı su ve buhar distilasyonu için sırasıyla %31.60 ve %35.77 olarak belirlenmiştir (Çizelge 2). Sonuç olarak buhar distilasyonu su distilasyonuna göre damıtma süresini kısaltarak daha ilk zaman dilimlerinde daha fazla uçucu yağın yoğunlaşarak birikmesine neden olmaktadır. Boutekedjiret ve ark., (2003) tarafından biberiye (*Rosmarinus officinalis*) yaprakları buhar distilasyonu ile damıtıldığında %1.2 ve su distilasyonu ile damıtıldığında %0.4 oranında uçucu yağ verimi elde edilmiş, buhar distilasyonunda 10 dakika içinde uçucu yağın %80’i kazanılırken, aynı miktar uçucu yağın kazanılması için su distilasyonunda 30 dakikaya ihtiyaç duyulmuştur.

Farklı fraksiyon dilimlerinde mirsen dışındaki diğer bileşenler her fraksiyon diliminde ortaya çıkarken, mirsen su distilasyonunda sadece 31-60 dakikalık dilimde, buhar distilasyonunda ise sadece 61-90 dakikalık dilimde ortaya çıkmıştır. Kekik yağının temel bileşeni olan karvakrol distilasyon fraksiyonlarına göre çok belirgin bir değişiklik göstermemiş, ancak su distilasyonu ile elde edilen uçucu yağda 16-120. dakikalar arasında (%93.91-94.60), buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağda ise 16-60. dakikalar arasında (%93.11-93.41) daha yüksek oranlarda tespit edilmiştir (Çizelge 2).

Anadolu adaçayının (*Salvia fruticosa*) kuru yaprakları 240 dakika süreyle damıtılmış, her 15 dakikada bir toplanan uçucu yağın miktarı ve bileşenleri tespit edilmiştir, Toplam uçucu yağ miktarının %90’ı ilk 60 dakika içinde kazanılmıştır, İlk 15 dakikada gelen uçucu yağın 1,8-sineol oranı %63 iken 240 dakika sonunda elde edilen uçucu yağın 1,8-sineol oranı %8 olarak tespit edilmiştir, Damıtma süresi uzadıkça 1,8-sineol oranı sürekli azalırken β -karyofillen oranı sürekli yükselmiştir (Başer, 2000). Rostro-Alanis ve ark., (2019) tarafından *Poliomintha longiflora* bitkisinde farklı sıcaklık derecelerinde (82, 100, 120 ve 140 °C) yapılan vakumlu fraksiyonel distilasyon işlemlerinde en yüksek karvakrol oranları (>%60) 120 °C’den itibaren uygulanan fraksiyonlarda tespit edilmiş, kaynama noktası giderek arttırılan ileri fraksiyon dilimlerinde daha fazla oranda karvakrol tespit

edilmiştir. Bizim araştırmamızda, ister su isterse buhar distilasyonu olsun damıtma kazanlarındaki suyun ve buharın sıcaklığı daha damıtma başlamadan önce 100 °C'nin üzerine çıktığından bütün fraksiyon dilimlerinde karvakrol oranı yüksek oranlarda (su distilasyonunda %92-25-94.60 ve buhar distilasyonunda %89.16-93.41) bulunmuştur.

Zheljzkov ve ark., (2012a) kekikte (*Origanum vulgare*) kaynama derecesi 183 °C olan γ -terpinenin 40. dakikaya kadar artış gösterirken daha sonraki sürelerde değişmediğini, ancak kaynama derecesi 238 °C olan karvakrolün daha ileri seviyelerde artışını sürdürdüğünü bildirmişlerdir. Zheljzkov ve Astatkie (2012b), nanede (*Mentha canadensis*) ilerleyen distilasyon sürelerinde kaynama noktası 212 °C olan mentol oranının %74.3'ten %79.0'a artarken kaynama noktası 207 °C olan menton oranının %6.3'ten %4.3'e azaldığını tespit etmişlerdir. Kara ve Baydar (2013) lavantada (*Lavandula intermedia*) kaynama derecesi 198 °C olan linalool ilerleyen fraksiyon dilimlerinde oranı sürekli azalırken (%51.3'ten %18'2'ye) kaynama derecesi 220 °C olan linalil asetat %28.2'den %34.4'e artış göstermiştir.

Sonuç olarak, uçucu yağ moleküllerinin farklı dilimlerde fraksiyonlanması her bir bileşenin diğerlerinden ayıran başta kaynama derecesi olmak üzere moleküler ağırlığı, yoğunluğu ve polaritesi (suda çözünürlüğü) gibi parametrelerden kaynaklanmaktadır. Örneğin damıtma sürecinde düşük kaynama derecesine sahip olan ve suda çözünürlüğü fazla olan uçucu yağ molekülleri, yüksek kaynama derecesine sahip olan ve suda çözünürlüğü düşük olan uçucu yağ moleküllerine göre daha erken kazanılmaktadır.

SONUÇ

Türkiye'de kültür koşullarında yetiştirilen İzmir kekiğinde (*Origanum onites* L.) farklı distilasyon yöntemlerinin, farklı damıtma sürelerinin ve farklı distilasyon fraksiyonlarının uçucu yağ verimi ve uçucu yağ bileşenleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen bu araştırmada, damıtma süresinin uçucu yağ verimi üzerine etkili olduğu, ancak uçucu yağ bileşenleri üzerine belirgin bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Distilasyonun ilk 60 dakikasında, 150 dakika sonunda kazanılan toplam uçucu yağ miktarının su distilasyonunda %63.26'sı ve buhar distilasyonunda %68.29'u kazanılmıştır. Kekik yağının temel bileşeni olan karvakrolün en yüksek oranları su distilasyonu ile elde edilen uçucu yağda 16-120 dakikalar arasında (%93.91-94.60), buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağda ise 16-60 dakikalar arasında (%93.11-93.41) tespit edilmiştir. Sonuç olarak kekik için en uygun distilasyon yönteminin buhar distilasyonu olduğu anlaşılmıştır. Her ne kadar uçucu yağ verimi 150 dakikaya kadar artış göstermiş olmakla birlikte ekonomik analizler yapılarak zaman ve enerji tasarrufu bakımından 120 dakikaya kadar düşürülebileceği öngörülmüştür.

Çıkar Çatışması

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- Babu KG, Singh BS, Joshi PJ, Singh V, 2002. Essential oil Composition of Damask Rose (*Rosa damascena* Mill.) Distilled under Different Pressures and Temperatures, Flavour Fragr J, 17: 136-140.
- Başer KHC, 1994. Essential Oils of Lamiaceae from Turkey: Recent Results. Lamiales Newsletter 3: 6-11.
- Başer K, Kırmır N, 2018. Essential Oils of Anatolian Lamiaceae - An Update, Natural Volatiles and Essential Oils, 5(4), 1-28.

- Başer KH, Kürkçüoğlu M, Konur OZ, 1990. Türk Gül Yağının Üretimi ve Özellikleri, Anadolu Üniversitesi, TBAM Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bülteni Gül Özel Sayısı 4: 13-15.
- Başer KH, 2000. Sage, VII, Commercial Aspects 19, Production of Salvia Oil in Mediterranean Countries, Harwood Academic Publishers, pages 263-268.
- Baydar H, 2014. Denizli'de Kekik Tarımı, Harman Time 14: 58-62.
- Baydar H, 2020. Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bilimi ve Teknolojisi, Nobel Akademik Yayıncılık, 8. Basım, pp. 77-86, Ankara.
- Baydar H, Arabacı O, 2013. Türkiye'nin Kekik Üretim Merkezi Olan Denizli'de Kültür Kekikinin (*Origanum onites* L.) Tarımsal ve Teknolojik Özellikleri. 10. Tarla Bitkileri Kongresi, 10-13 Eylül 2013, Konya.
- Baydar H, Sağdıç O, Özkan G, Karadoğan T, 2004. Antibacterial Activity and Composition of Essential Oils from *Origanum*, *Thymbra* and *Satureja* Species with Commercial Importance in Turkey. Food Control 15: 169-172.
- Baydar H, Sangün MK, Erbaş S, Kara N, 2013. Comparison of Aroma Compounds in Distilled and Extracted Products of Sage (*Salvia officinalis* L.). Journal of Essential Oil Bearing Plants 16(1): 39-44.
- Baydar H, Schulz H, Krüger H, Erbaş S, Kineci S, 2008. Influences of Fermentation Time, Hydro-Distillation Time and Fractions on Essential Oil Composition of Damask Rose (*Rosa damascena* Mill.). JEOP 11(3): 224-232.
- Boutedjiret C, Bentahar F, Belabbes R, Bessiere JM, 2003. Extraction of Rosemary Essential Oil by Steam Distillation and Hydrodistillation. Flavour Fragr J 18: 481-484.
- Cannon JB, Cantrella CL, Astatkie T, Zheljzakov VD, 2013. Modification of Yield and Composition of Essential Oils by Distillation Time. Industrial Crops and Products 41 (2013): 214-220.
- Celep F, Dirmenci T, 2017. Systematic and Bio-geographic Overview of Lamiaceae in Turkey. Natural Volatiles and Essential Oils 4(4): 14-27.
- Chishti S, Kaloo ZA, Sultan P, 2013. Medicinal Importance of Genus Origanum: A Review. J. Pharmacognosy Phytother 5(10): 170-177.
- Gölküçü M, Tokgöz H, Yıldız D, 2018. Defne (*Laurus nobilis*) Uçucu Yağ Bileşimi Üzerine Distilasyon Süresinin Etkisi. Food and Health 4(1): 37-42.
- Kara N, Baydar H, 2013. Influence of Distillation Time and Fractions on Essential Oil Content and Composition of Lavandin (*Lavandula × intermedia* Emeric ex Lois). Research on Crops 14(4): 1128-1134.
- Özkan G, Baydar H, Erbaş S, 2010. The Influence of Harvest Time on Essential Oil Composition, Phenolic Constituents and Antioxidant Properties of Turkish Oregano (*Origanum onites* L.). Journal of the Science of Food and Agriculture 90: 205-209.
- Rostro-Alanis MJ, Báez-González J, Torres-Alvarez C, Parra-Saldívar R, Rodriguez-Rodriguez J, Castillo S, 2019. Chemical Composition and Biological Activities of Oregano Essential Oil and its Fractions Obtained by Vacuum Distillation. Molecules (Basel, Switzerland) 24(10): 1904.
- Sadjia B, Naima S, Chahrazed B, 2012. Extraction of Thyme (*Thymus pallezens* de Noé) Essential Oil by SteamDistillation, Steam-Diffusion and Hydro-Distillation Processes: Optimization of Operating Conditions and Antioxidant Activity. Jeobp 15(2): 336-347.
- TUİK, 2021. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri, Baharat Bitkileri, www.tuik.gov.tr (Erişim Tarihi: 13.05.2021).
- Zheljzakov VD, Astatkie T, Schlegel V, 2012a. Distillation Time Changes *Oregano* Essential Oil Yields and Composition but not the Antioxidant or Antimicrobial Activities. HortScience 47(6): 777-784.
- Zheljzakov VD, Astatkie T, 2012b. Effect of Distillation Time on *Mentha Canadensis* Essential Oil Yield and Composition. HortScience 47(5) 643-647.
- Zheljzakov VD, Cantrell CL, Astatkie T, Jeliaskova E, 2013. Distillation Time Effect on Lavender Essential Oil Yield and Composition. J Oleo Sci 62(4):195-199.