

Araştırma Makalesi/Research Article (Original Paper)

***Thymus fedtschenkoi* (Ronniger) Uçucu Yağındaki Kimyasal Varyasyon**

Neşe OKUT

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Van, TÜRKİYE
e-posta: neseokut@gmail.com; Tel: +90 (530) 2251219

Öz: *Thymus* cinsi Lamiaceae familyasına dahil bir bitki olup çok yıllık, yarı çalmsı ve aromatik bir bitkidir. Yürütülen bu çalışmada *Thymus fedtschenkoi* bitkisinin uçucu yağ bileşenlerinin durumu araştırılmıştır. *Thymus fedtschenkoi* bitkisine ait örnekler Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki Van ili çevresinde beş farklı lokasyondan bitkinin çiçeklenme evresinde doğal ortamından elde edilmiştir. Elde edilen örneklerdeki uçucu yağlar su buharı distilasyonu yöntemi kullanılarak bitkinin toprak üstü organlarından elde edilmiş ve elde edilen uçucu yağlar gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) cihazı ile analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda uçucu yağların ana bileşenlerinin Thymol, 1,8-Cineole, Linalool ve Thymene olduğu sonucuna varılmıştır. Bu ana bileşenlerin oranları ise Linalool (% 50.08-73), 1,8-Cineole (% 5.39-23.53), Thymol (% 19.13-27.81) ve Thymene (% 10.48-16.22) aralıklarında değişim göstermiştir. Çalışmadan elde edilen veriler çalışma alanındaki *Thymus fedtschenkoi* bitkilerinin kimyasal yapısındaki değişimleri belirleyerek tüketim kalitesini belirlemeye katkı sağlamıştır.

Anahtar kelimeler: *Thymus fedtschenkoi*, uçucu yağ, linalool, thymol, GC-MS

Chemical Variation on the Essential Oil of *Thymus fedtschenkoi* (Ronniger)

Abstract: The genus *Thymus* belongs to family Lamiaceae. It is perennial, aromatic herbs and subshrubs. The rate and main components of essential oil from aerial parts of *Thymus fedtschenkoi* (Ronniger) were investigated in this study. Samples of the *T. fedtschenkoi* were collected from five altitudinal populations at Eastern part of Turkey (Van) at flowering stage from natural habitats. Samples were collected from five different locations and the essential oils isolated by hydro distillation from the aerial parts were analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). After quantified the essential oils, Thymol, 1,8-Cineole, Linalool and Thymene were found to be major constituent. The amount of Linalool, 1,8-Cineole, Thymol, and Thymene ranged from 50.08-73%, 5.39-23.53%, 19.13-27.81% and 10.48-16.22%, respectively. The results obtained from this study contributed to determine the chemical structure as well as the quality of consumption of the *Thymus fedtschenkoi* (Ronniger) plants for the study area.

Keywords: *Thymus fedtschenkoi*, essential oil, linalool, thymol GC-MS

Giriş

Bitkisel ilaçların sentetik ilaçlara göre yan etkilerinin az olması yanında sentetik ilaçlara temel madde olmaları, ilaç bitkilerine olan ihtiyacı arttırmaktadır. Kekik türleri de ilaç sanayinde, geleneksel ilaç yapımında ve mutfaklarda kullanılmaları nedeniyle önemli bir ilaç baharat bitkisidir (Ceylan 1995).

Yeryüzünde 750000 ile 1000000 arasında bitki türünün bulunmasına rağmen günümüzde tedavi amaçlı kullanılan bitki sayısının 21000'e yaklaştığı, ülkemizde ise doğal florada 9000 bitki türünün bulunduğu bunların ancak 500 kadarının tedavi amaçlı kullanıldığı buna rağmen ülkemizdeki ilaç sanayinin ihtiyaç duyduğu bitkisel hammaddenin %70'den fazlasının ithal edildiği bildirilmektedir (Koç 2002).

Thymus (kekik) cinsi aromatik bitki türleri içerisinde incelenen önemli bir tıbbi bitkidir. Bitki çok yıllık olup yoğunlukla Akdeniz bölgesinde yayılış göstermektedir. *Thymus* türleri farmakolojik özelliklerinden dolayı yaygın olarak tedavi edici olarak kullanılmıştır. Bitkinin uçucu yağ içeriği yüksek yaprak ve çiçekli kısımları geleneksel olarak daha çok bitki çayı, tonik ve aroma verici olup tedavi edici özelliğinden dolayı geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Zargari 1990; Amin 2005).

Kekik (*Thymus*) bitkisi ülkemizde 39 cins ve 64 tür ile temsil edilmekte olup bu türlerin 24 tanesi endemik olarak yayılış göstermektedir (Davis 1982; Başer ve ark. 1995). Kekik, taş kekik ya da karabaş kekik olarak bilinen ve Lamiaceae familyasına dahil olan *Thymus* cinsi bitkileri dünyanın değişik bölgelerine dağılmış olup çok yıllık ve hoş kokulu çalmsı bitkilerdir (Davis 1982). Ülkemizde doğal olarak yayılış gösteren ve doğadan toplanarak tüketime sunulan kekiğin birçok ülkede yetiştiriciliği yapılmaktadır. Kekik, baharat olarak genellikle balık ve tavuk yemeklerinde, çorbalarda kullanılmakla beraber içki sanayinde, bitkisel çay içeriklerinde de yoğun kullanım alanı bulmaktadır (Özcan ve ark. 2004). Ülkemizde kekiğin halk arasında bitkisel ilaç olarak kullanımı oldukça yaygındır. Bitki antiseptik olarak, gaz giderici, balgam söktürücü, kas gevşetici, enfeksiyon giderici amaçlarla kullanım alanı bulmuştur (Slaveska-raichki ve ark. 1996).

Kekik bitkisi ve içerdiği yağı fumigant, antiseptik, antioksidant ve gargara preparatlarında kullanılmaktadır. İçerdiği uçucu yağın ana maddesi olan Thymol, Salmonella'ya karşı aktif rol oynamaktadır. Uçucu yağın ana bileşenleri olan Thymol, Karvakrol ve flavanoitler antibakteriyel, gaz giderici ve kurt düşürücü özellikler taşımaktadır. Ayrıca uçucu yağ bileşenlerinden bazıları öksürük önleyici, göğüs rahatlatıcı etkilere sahiptir (Baytop 1984; Jellin ve ark. 2000; Barnes ve ark. 2002).

Diğer uçucu yağ içeren bitkilerde olduğu gibi kekik bitkisinin de uçucu yağın kimyasal yapısı öncelikle bitki türünün genetik yapısıyla ilişkili olmasına rağmen büyük oranda çevresel faktörler (iklim, yükselti vb.) ve yetiştirme koşullarına (toprak yapısı, besin elementleri, hasat ve hasat sonrası uygulamaları vb.) bağlı olarak da değişim göstermektedir (Anonim 2004; Kara ve Baydar 2014).

Bu çalışmanın başlıca amacı, Van ili çevresinde doğal olarak yayılış gösteren *Thymus fedtschenkoi* türünün; i) yayılış gösterdiği farklı bölgelerdeki uçucu yağın kimyasal özelliklerini belirlemek ii) farklı yükseltlerden elde edilen örneklerin uçucu yağ farklılıklarını ortaya koymak iii) uçucu yağın önemli bileşenlerinden biri olan Thymol bileşeninin yükselti ve yetiştirme ortamı farklılıkları karşısındaki değişimini belirlemektir.

Materiyal ve Yöntem

Materyal

Van ili ve çevresinde yapılan incelemeler sonucunda *T. fedtschenkoi* türünün yayılış gösterdiği beş farklı bölge tespit edilmiş bu alanlarda doğal yayılış gösteren kekik (*T. fedtschenkoi*) türlerinin toprak üstü organlarına ait bitki örnekleri elde edilmiştir.

Örnek toplama işlemleri bitkinin çiçeklenme dönemi olan Haziran ayı ortaları ve Temmuz ayı başlarını kapsayacak periyotta gerçekleştirilmiştir. Toplanan bitki örnekleri oda sıcaklığında ve gölgede kurutulmuştur. Analizler için bitkilerin toprak üstü organları kullanılacağı için kurutulan bitki kısımları içerisindeki toprak taş ve benzeri maddeler ayıklanarak analize hazır hale getirilmiştir. Elde edilen bitki örneklerinin teşhisleri Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde yapılmıştır. Uçucu yağ analizleri yapılmaya kadar bitki materyalleri gölge ve kuru bir yerde saklanmıştır.

Yöntem

Distilasyon Yöntemi

Uçucu yağların elde edilmesinde su buharı distilasyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu işlem için Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü laboratuvarındaki cleverger tipi distilasyon aparatından faydalanılmıştır. Saf su ile yapılan distilasyon işlemi kaynama başladıktan sonra ilk yağ damlacığının düşmesini takiben üç saat sürmüştür. Her örnek için aynı işlem tekrarlanarak örneklere ait uçucu yağlar elde edilmiştir. Elde edilen uçucu yağ örnekleri susuz sodyum sülfat kullanılarak kurutulmuş ve kapağı sıkıca kapatılmış olan koyu renkli viyaller içerisinde 4 °C sıcaklıkta analizleri yapılmaya kadar saklanmıştır.

Uçucu Yağ Bileşenlerinin Analizi

Uçucu yağ analizleri, Shimadzu QP2010-Plus model GC/MS (Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi) kullanılarak yapılmıştır. Uçucu yağ bileşenleri karakterizasyonu ve yüzdelikli miktarları elektronik kütüphaneler (Nist ve Wiley) kullanılarak tespit edilmiştir.

GC/MS Analiz Koşulları

GC-MS analizleri, Shimadzu marka (GC-MS-QP 2010 Plus Shimadzu, Japan), TRB Wax kapillar kolonlu (30m x 0.25 mm i.d., 0.25µm film tabakası kalınlığı) cihaz içerisinde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde taşıyıcı gaz olarak 3mL/dakika akış hızındaki helyum kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 60°C'de 3 dakika bekletildikten sonra 9 °C/dakika artışla 60°C'den 240°C ye çıkarılarak 10 dakika bu sıcaklıkta bekletilecek şekilde programlanmıştır. Analizde kullanılacak örnekler 1/10 oranında n-hexane (v/v) ile seyreltilmiştir. Örnekler otomatik numune sağlayıcı kullanılarak cihaza verilmiştir. Örnek hacmi 2mL, enjeksiyon hacmi 0.1µL ve iyonlaşma voltajı 70eV, kütle aralığı 40– 300 amu dir. Kantitatif tayinler pik alanları hesaplaması ile gerçekleştirilmiştir. Ayrılmış bileşenler Uluslararası Standartlar ve Teknoloji Endüstrisi'nin kütle spektral kütüphanesindeki veriler ile kıyaslama metodu ile tanımlanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Uçucu yağ içeren bitki türlerindeki uçucu yağ miktarları, uçucu yağ bileşenlerinin çeşitleri ve miktarları yoğun olarak çevresel faktörlerin etkisi altında değişim göstermektedir. Çizelge1'de araştırmanın temeli oluşturulan ve dolayısıyla bitki örneklerinin toplandığı Van ilinin çevresindeki beş çalışma bölgesinden toplanan kekik (*T. fedtschenkoi*) bitkisine ait olan uçucu yağ bileşenlerinin isimleri ve yüzdelik dilimleri belirtilmiştir.

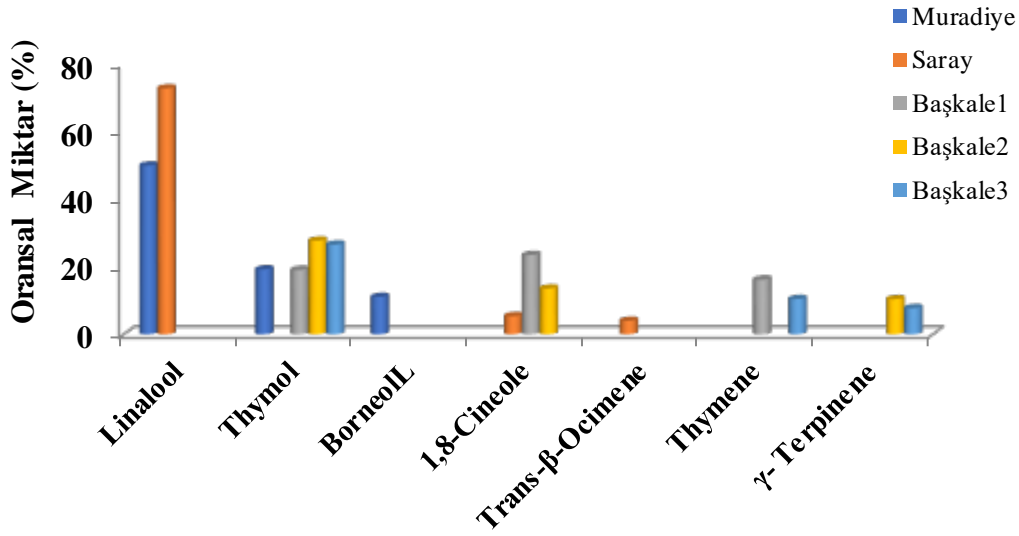
Çizelge 1. *Thymus fedtschenkoi* (Ronniger) Uçucu Yağ Kompozisyonu (%)

Uçucu Yağ Bileşenleri	% Uçucu Yağ				
	Muradiye 1760m	Saray 2271m	Başkale1 2330m	Başkale2 2465m	Başkale3 2669m
α-Pinene		0.24	4.97	0.8	3.08
Pseudolimonene					1.6
Camphene			3.65	0.44	
β-Phellandrene		0.12			1.09
β-Pinene		0.15	2.4	0.86	
Sabinene			0.24		
Verbenene			0.13		
Dehydrosabinene			0.14		
Delta-3-Carene			0.07		
β-Myrcene		1.98	2.56	2.02	1.52
Terpinoline					0.27
α-Terpinene		0.28	1.53	1.76	
Limonene			1.3	0.47	1.51
1,8- Cineole	2.3	5.39	23.53	13.6	9.21
Octanol		0.3			
γ- Terpinene			5.37	10.41	7.77
Trans-β-Ocimene	1.26	4.01			2.6
Octan-3-one				0.24	
Thymene			16.22	8.77	10.48
α-Terpinolene			0.34	0.26	
Octan-3-ol			0.08	0.65	
P-Cymene	0.63		0.07		
Linalooloxide		1.58	-	-	
1-Octen-3-ol	-	0.19	0.4	3.17	
Trans Sabinenehydrate		0.1	1.26	1.68	
Menthone		0.08			
Trans-Linalooloxide		1.35			
Camphor	1.77		1.7	1.15	
α-Bourbonene		0.32			0.85
Linalool	50.08	73	0.08	0.18	0.31
Bornylacetate	1.18		0.33		
ThymylMethylEther			6.47	4.87	1.39
Trans-Caryophyllene		0.03		4.43	
Aromadendrene				1.07	
Delta-Cadinene				0.86	
Caryophyllene	6.79	2.55			9.19

Çizelge 1. *Thymus fedtschenkoi* (Ronniger) Uçucu Yağ Kompozisyonu (%) (devam)

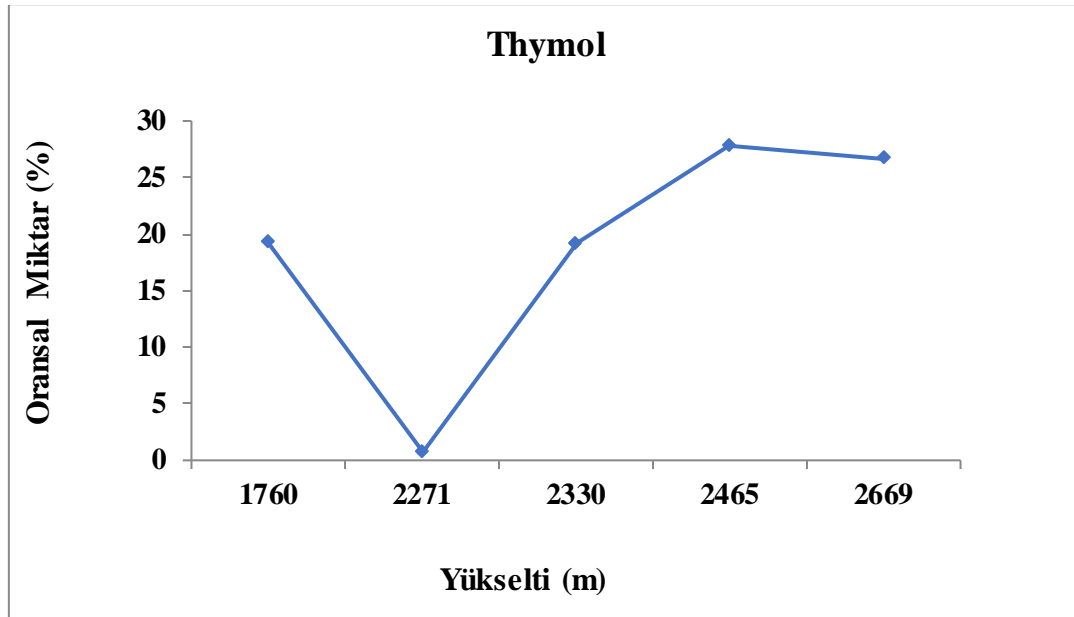
Uçucu Yağ Bileşenleri	% Uçucu Yağ				
	Muradiye 1760m	Saray 2271m	Başkale1 2330m	Başkale2 2465m	Başkale3 2669m
Alloaromadendrene		0.29		0.24	
Trans- β -Farnesene		0.13			
Pulegone			0.18		
Isopinocarveol			0.22		
Borneol L	11.11				
Germacrene-D	2.01	1.23	0.12		5.17
α -Humulene		0.7			
d-Nerolidol		0.08			
Calamenene		0.09	0.05		
Thymylacetate			0.16		
γ -Elemene					6.54
Caryophylleneoxide	2.17	0.82	0.44	0.53	2.18
Rimantadine					0.08
Spathulenol				0.86	2.79
γ - epoxy-elemene		0.04			
Tau-Cadinol		2.47			5.27
Verbenol			0.28		
β -Cubenene				1.38	
α -Terpineol	1.46	0.22	1.2	2.86	0.33
Furil		0.18			0.1
Borneol		0.93	3.68	2.43	
β -Bisabolene			0.57	0.75	
Bicyclogermacrene				0.42	
Carvone			0.09		
γ - Cadinene			0.08	4.14	
α -Amorphene			0.72	0.22	
α -Muurolene				0.65	
Calemenene					
Cuminol				0.16	
Myrtenol			0.06		
Calamenene			0.05		
γ - Ergostenol				0.08	
Cubenol		0.29	0.19	1.62	
Thymol	19.24	0.73	19.13	27.81	26.65
Isospathulenol				0.15	
α -cadinol		0.13		0.7	
Toplam	100	100	100	100	100

Çizelge 1'den de anlaşılacağı gibi farklı bölgelerden toplanan aynı türün örneklerinin uçucu yağ bileşenlerinin farklı olmasıyla birlikte aynı bölge farklı yükseltilerden alınan bitki örneklerinin dahi uçucu yağ bileşenlerinin kompozisyonu farklılık göstermektedir. Ekolojik yönden benzerlik gösteren alanlardan toplanan aynı bitki türlerinin gösterdiği farklı kalite özelliği kekik bitkisindeki uçucu yağ içeriğinin yoğun olarak çevresel faktörlerin etkisi altında bulunduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar Martonfi ve ark. (1994)'nın farklı kimyasal özelliğe sahip topraklarda yetişen *T. pulegioides* türünün kimyasal özelliklerinin farklılığını ortaya koyduğu çalışmada elde edilmiştir. Yörede yapılan diğer çalışmalarda *Mentha longifolia* ssp. *longifolia* (Okut ve ark. 2017) ve *Ziziphora clinopodioides* (Okut ve ark. 2018) türlerinde farklı coğrafi ve hava koşulları altında ana bileşenlerin durumu ve miktarlarının farklılıklar gösterdiği bildirilmiştir.



Uçucu Yağ Bileşenleri

Şekil 1. *Thymus fedtschenkoi* (Ronniger) bitkisinin üç ana uçucu yağ bileşeni(%).



Şekil 2. *Thymus fedtschenkoi* (Ronniger) bitkisinin önemli ana uçucu yağ bileşenlerinden Thymol'un yükseltilere göre değişimi (%).

Şekil 1 ve 2'de doğal yayılış gösteren ve Van ilinin farklı bölgeleri (Başkale (1,2,3), Saray ve Muradiye)'nden toplanan *T. fedtschenkoi*'ye ait bitki örneklerinde en fazla bulunan üç ana bileşen ve kekik bitkisinde en önemli bileşen konumunda bulunan Thymol oranının lokasyon ve yükselti değişimiyle oluşan farklılıkları gösterilmiştir. Her iki şekilden de anlaşılacağı gibi bölgelere göre ana uçucu yağ bileşenleri farklılık göstermiştir. Örneğin; Muradiye ve Saray bölgelerinden toplanan bitki örneklerinde Linalool oranı (% 50.08 ve 73) yüksek bulunurken, Başkale1 bölgesinden elde edilen örneklerde 1,8-Cineole, Başkale 2 ve 3 bölgelerinden toplanan örneklerde ise Thymol oranı (% 27.81 ve 26.65) daha yüksek elde edilmiştir. Ayrıca Şekil 2'de Thymol bileşeninin yükseltiye bağlı olarak değişim gösterdiği ifade edilmiştir. Deniz seviyesinden 2271 m yükseltide Linalool oranı yüksek (% 73) buna rağmen Thymol oranı çok düşük (% 0.73) bulunmuştur. Thymol oranının 2465 m yükseltiye kadar arttığı sonrasında ise düşme eğilimi gösterdiği ortaya çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar Avcı (2011)'nin *Thymus praecox* ssp. *scorpilii* var. *laniger*, Salgueiro ve ark. (2000)'nin *Thymus lotocephalus* ve *Thymus x mourae* bitkileriyle yürüttükleri benzer çalışmalardan elde ettikleri sonuçlarla

desteklenmektedir. Her iki çalışmada da farklı lokasyon ve yükseltilerden elde edilen bitkilerdeki uçucu yağların kimyasal yapılarında meydana gelen değişimler ortaya konmuştur. Bitkilerin yetiştikleri ortam yüksekliği deniz seviyesinden uzaklaştıkça önce artış göstermiş ve uzaklaşma arttıkça düşüşe geçmiştir.

Sonuç

Van ilinin beş farklı bölgesinde yürütülen bu çalışmada kekik (*T. fedtschenkoi*) bitkilerinin uçucu yağ bileşenleri her bitki örneği için ayrı ayrı belirlenmiş ve oransal olarak bulunmuş değerleri çizelge ve şekillerle ayrıntılı sunulmuştur. Böylece Van ili çevresinde farklı çevresel özelliklere sahip bölgelerde doğal olarak yetişen *T. fedtschenkoi* bitkisinin hatta aynı bölgenin farklı lokasyonlarından toplanan aynı türün çok önemli kalite ölçütü olan uçucu yağ bileşenleri bakımından farklılıkları ortaya konmuştur.

İhraç ürünlerimiz arasında önemli bir yere sahip olan ve yoğun olarak doğadan toplanarak satışa sunulan kekik bitkisinin kalite özelliklerinin belirlenmesi, bitkinin kültüre alınması çalışmalarının başlatılmasında bitki seçimi konusunun ilk aşamayı oluşturması açısından önem taşımaktadır. Ayrıca aynı bölgede yetişen aynı tür kekik bitkisinin farklı kalite özelliği göstermesi bitkinin kısa süre içerisinde kültüre alınması ve kalite kriterlerinde bir standardizasyonun sağlanması gerekliliğini de ortaya koymaktadır.

Teşekkür

2007-ZF-B027 proje numarası ile desteklenen bu araştırmanın yürütülmesindeki katkılarından dolayı Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Amin G (2005). Popular Medicinal Plants of Iran, Tehran University of Medical Sciences Press, Tehran, Iran.
- Anonim (2004). Study Into The Establishment of an Aroma and Fragrance Fine Chemicals Value Chain In South. <http://www.nedlac.org.za/research/fridge/aroma/part4/current>.
- Avcı AB (2011). Chemical variation on the essential oil of *Thymu spraeocoxssp. scorpii* var. Laniger. Int. J. Agric. Biol.13: 607–610.
- Barnes J, Anderson LA, Phillipsion JD (2002). Herbal Medicines. A Guide for Healthcare Profe Second Edition, London: Pharmaceutical Pres.
- Başer KHC, Vural M, Tümen H, Akyalçm G, Satıl F (1995). Two new taxafor flora of Turkey. Tr. J. of Botany. 19: 491-492.
- Baytop T (1984). Bitkilerle Tedavi. Yayın no:3255. İstanbul Üniversitesi. İstanbul.
- Ceylan A (1995). Tıbbi Bitkiler I.EgeÜniv. Ziraat Fakültesi. Yayın no: 312 İzmir.
- Davis PH (1982). Flora of Turkey and the East Aegean Island. Vol. 7. Edinburgh University. Press: Edinburgh. 349–382.
- Jellin JM, Batz F, Hitchens K (2000). Natural Medicines Comprehensive database. Third Edition. California. Therapeutic Research Faculty.
- Kara N, Baydar H (2014). Kurutma yöntemleri, depolama koşulları ve sürelerinin lavanta (*Lavandula spp.*)'nın uçucu yağ oranı ve bileşenlerine etkisi. Yüz. Yıl Üniv. Tar. Bil. Derg. 24(2): 185-192.
- Koç H (2002). Bitkilerle Sağlıklı Yaşama. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bl. Tokat.
- Martonfi P, Gercovsky A, Repcale M (1994). Chemotype pattern differentiation of *Thymus plegioides* on different substrate. Biochemical Systematics and Ecology. 22(8):819-825.
- Okut N, Yagmur M, Selcuk N, Yıldırım B (2017). Chemical composition of essential oil of *Mentha longifolia* L. subsp. *longifolia* growing wild. Pak. J. Bot. 49(2): 525-529.
- Okut N, Selcuk N, Yagmur M, Yıldırım B (2018) Chemical diversity of essential oil from leaves of *Ziziphora clinopodioides* growing in Van, Turkey. Fresenius Environmental Bulletin. 27 (5): 2785-2790.
- Özcan M, Chalchat JC (2004). Aroma profile of *Thymus vulgaris* L. growing wild in Turkey. Bulg. J. Plant Physiol. 30(4): 68-73.
- Salgueiro LR, Vila R, Toma X, Caniguel S, Paiva J, Cunha AP, Adzet T (2000). Essential oil composition and variability of *Thymus lotocephalus* and *Thymus x mourae* Biochemical Systematics and Ecology. 28: 457-470.
- Slaveska-Raichki, R, Rizova V, Ristov T, Veljanovska A (1996). RP-HPLC determination of phenolicacids of *Thymustoseviisubspeciestosvii* from Makedonian Flora. European Journal of Pharmaceutical Sciences. 4(1): 168-168.
- Zargari A (1990). Medicinal Plants, p. 38, Tehran University Press, Tehran, Iran.