

## ISPARTA, SÜTÇÜLER BÖLGESİ KEKİK YAĞININ KİMYASAL YAPISININ İNCELENMESİ

**Belgin BARDAKÇI, Mustafa YILMAZER**

Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi, Süleyman Demirel  
Üniversitesi, Batı Kampüsü, Isparta  
e-mail: bbelgin@sdu.edu.tr, myilmazer@sdu.edu.tr  
Alınış: 14 Temmuz 2006, Kabul: 9 Nisan 2007

**ÖZET:** Bu çalışmada, Sütçüler bölgesinden toplanan kekiklerin yağ özütlemesi sonucu elde edilen numunelerde, FTIR spektrumları ATR kullanılarak elde edildi. Aynı örneklerin, GC-MS cihaz analizinde yüzde bileşikleri belirlendi ve MS kütüphanesi ile sonuçlar teyit edildi. FTIR spektrumunda parmak izi bölgesindeki bandlar 1589, 1521, 1420, 1252  $\text{cm}^{-1}$  dir ve bu bantlar Sütçüler kekik yağını karakterize etmektedir. Bu bandların varlığı, Sütçüler kekik yağının carvacrol tipi kekik yağı olduğunu ispatlamaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Kekik yağı, FTIR, ATR, GC-MS

## INVESTIGATION OF CHEMICAL STRUCTURE OF THYME OIL FROM SÜTÇÜLER REGION, IN ISPARTA

**ABSTRACT:** In this study, the samples which were collected from Sütçüler region of Isparta were extracted and then FTIR spectra of samples obtained by using ATR equipment. The percentage of compounds belong to same samples were obtained by GC-MS and chemical composition of thyme oil were confirmed by using library of MS. In fingerprint region of FTIR spectrum, the bands at 1589, 1521, 1420, 1252  $\text{cm}^{-1}$  characterized thyme oil from Sütçüler. These bands demonstrated that Sütçüler thyme oil is a carvacrol type thyme oil.

**Keywords:** Thyme oil, FTIR, ATR, GC- MS

## GİRİŞ

Türkiye’de *Origanum*, *Thymus*, *Thymbra*, *Saturaje*, *Sideritis* ve *Salvia* cinsi kekiklerin yoğun olarak yetiştiği bilinmektedir. Ülkemizde kekik adı altında daha çok *Origanum* (Mercanköşk türleri) türlerinin satışı yapılmaktadır. Türkiye’de kekik baharat olarak yemeklerde kullanıldığı gibi, gerek kekik suyu, gerekse kekik yağı, halk arasında üşütme, soğuk algınlığı gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Halk arasında “tahtacı otu”, “güvey otu” ve “pervane otu” olarak adlandırılan kekiğin; kolesterolü düşürdüğü, sara krizini önlediği, mide, karın ve baş ağrılarında etkili olduğu, ani spazmları çözdüğü ve ergenlik sivilcelerinin tedavisinde etkin rol oynadığı bilinmektedir. Alternatif tıpta çoktan yerini alan kekik Isparta

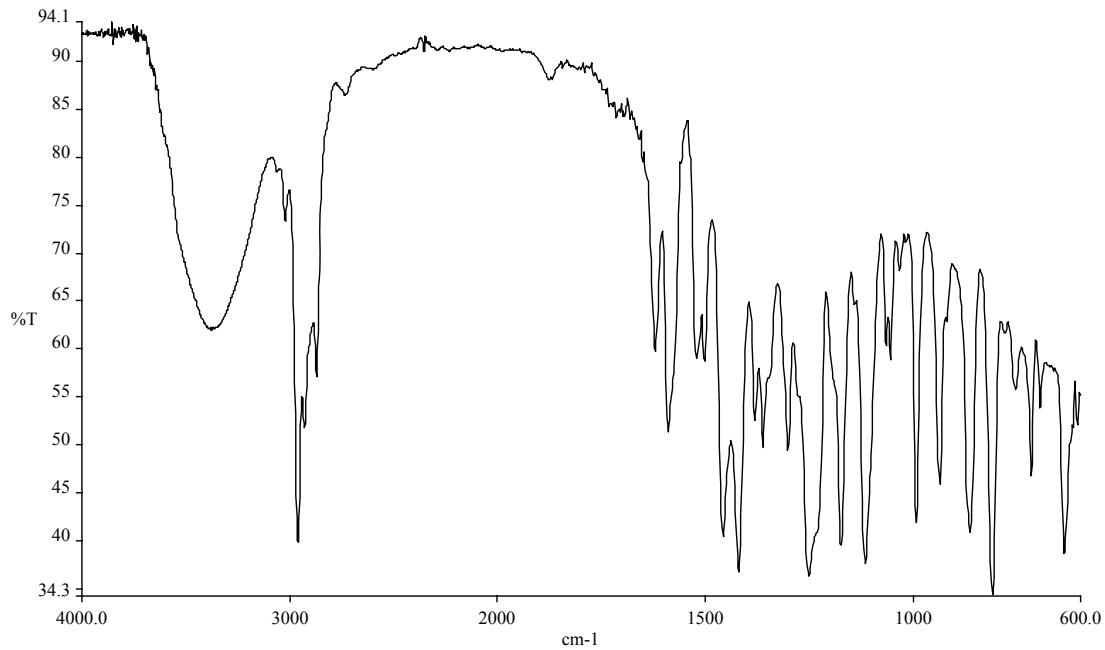
Sütçüler bölgesinde oldukça iyi kalitede yetiştirilmektedir. Günümüzde kekik çeşitlerinin, antioksidan, antikanserojen, antidiyabetik ve antikolestremik (RASOOLİ vd. 2006, KIZIL ve UYAR 2006, KULISIC vd. 2005, JUKIC ve MILOS 2005) özelliği olduğu bilinmektedir. Kekik bileşiminde genel olarak Eterli uçucu yağ; Thymol, Carvacrol, Borneol, Cymol, Pinen, Tanen ve flavonlar içerir. Kekik, içerdiği maddelerle hücrelerden salgılanan serbest radikalleri bağlayarak sağlık açısından birçok fayda oluşturmaktadır (BAYDAR 2004). Tüm bu özellikleri ile kekik, yaşlılığı geciktirmekte, tümör oluşumunu engellemekte, şeker hastalığına iyi gelmekte ve gıdaların bozulmasını doğal yollarla engellemektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, Sütçüler yöresine ait kekik yağının Kırmızıaltı spektrometresi ile incelemesi yapılmamıştır. Bu çalışma bu nedenle, Şütçüler yöresine ait kekik yağının bileşik içeriği (GC-MS) ve titreşim frekansları incelenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Toplanan kekik örnekleri, su buharı destilasyonu ile elde edilmiş uçucu yağ halindeki örneklerden 20 µl ATR (Attenuated Total Reflectance) aparatının üzerine periferik şekilde yayılmıştır. 4000-600 cm<sup>-1</sup> aralıkta, oda sıcaklığında ve 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte, geçirgenlik modunda çalışılmıştır. Bu çalışmada FTIR Perkin Elmer BX spektrometresi ve ZnSe kristalinden yapılmış ATR aparatı kullanılmıştır. GC-MS analizleri, kekik yağı 1:1000 seyrelme oranı kullanılarak heksan içinde sisteme enjekte edilmiştir. Verilen kromatogramda piklerin ayrımı sağlandıktan sonra Kütle spektrumları WILEY, NIST, TUTOR kütüphanelerinden teyit edilmiştir. Deneylede Shimadzu marka GC-MS kullanılmıştır.

## BULGULAR

Şekil 1'de kekik yağına ait örneğin kırmızı-Altı spektrumu görülmektedir. Bu spektruma ait tüm veriler Tablo 1'de özetlenmiştir.



Şekil 1. Kekik yağının ATR kristali üzerinde alınmış kırmızı-Altı spektrumu.

**Tablo 1.** Kekik yağına ait kırmızı-altı spektrumundaki karakteristik frekanslar ve (titreşim türleri- ( $\text{cm}^{-1}$ ))

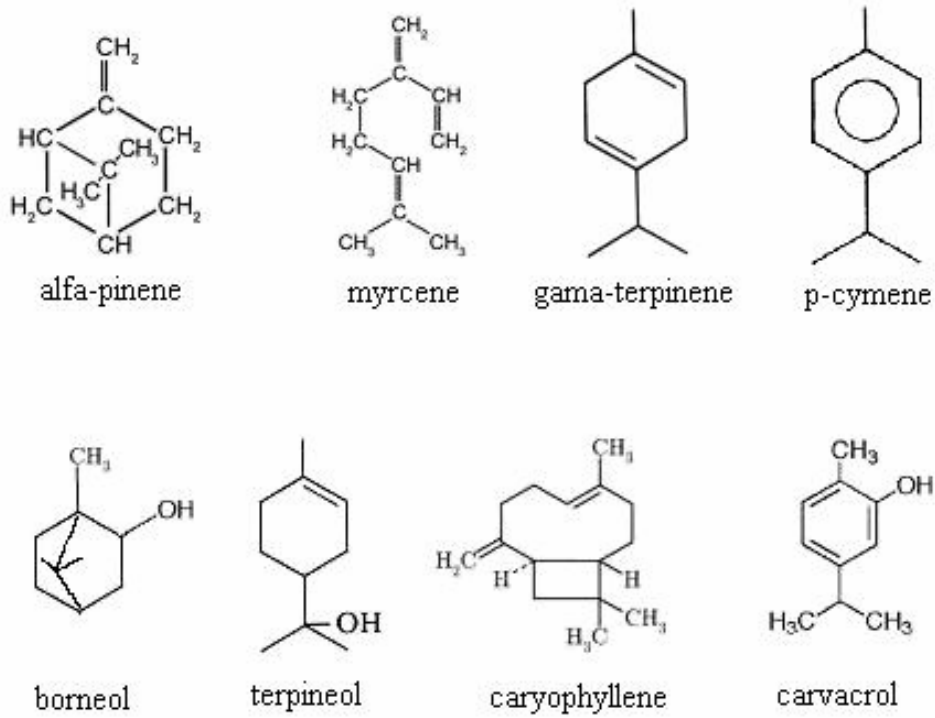
| Kekik Yağı ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atıf   |
|---------------------------------|--|
| 3375                            | O-H gerilmesi  |
| 2958                            | $\text{CH}_3$ - asimetric gerilme  |
| 2926                            | $-\text{CH}_2$ - asimetric ve $\text{CH}_3$ - simetric gerilme benzene halkasına bağlı |
| 2868                            | $\text{CH}_3$ - simetric gerilme ve $\text{CH}_3$ Bükülme                              |
| 1620                            | C=C simetric gerilme   |
| 1457                            | $\text{CH}_3$ - asimetric bükülme ve $-\text{CH}_2$ - Makaslama                        |
| 1381                            | $\text{CH}_3$ - simetric Bükülme (Şemsiye modu)  |
| 1174                            | Carvacrola ait pik   |
| 1116                            | Carvacrola ait pik   |
| 1066                            | C-O-C asimetric gerilmesi (ether bileşiklerine ait)                                    |
| 1018                            | C-O-C simetric gerilmesi   |
| 993                             | C-H düzlem dışı bükülme  |
| 920                             | $-\text{CH}_2$ - dalgalanma  |
| 865                             | C-O-C simetric gerilmesi (ether bileşiklerine ait)                                     |
| 810                             | C-H düzlem dışı dalgalanma   |
| 782                             | $-\text{CH}_2$ - düzlem dışı dalgalanma  |
| 756                             | Carvacrola ait halka titreşimi   |
| 717                             | $-\text{CH}_2$ - sallanma  |

Kekik yağı uçucu bileşenleri, GC-MS cihazında elde edilen bileşenler Tablo 2’de verilmektedir.

**Tablo 2.** Kekik yağının GC-MS ile elde edilen kütleli yüzde bileşimi

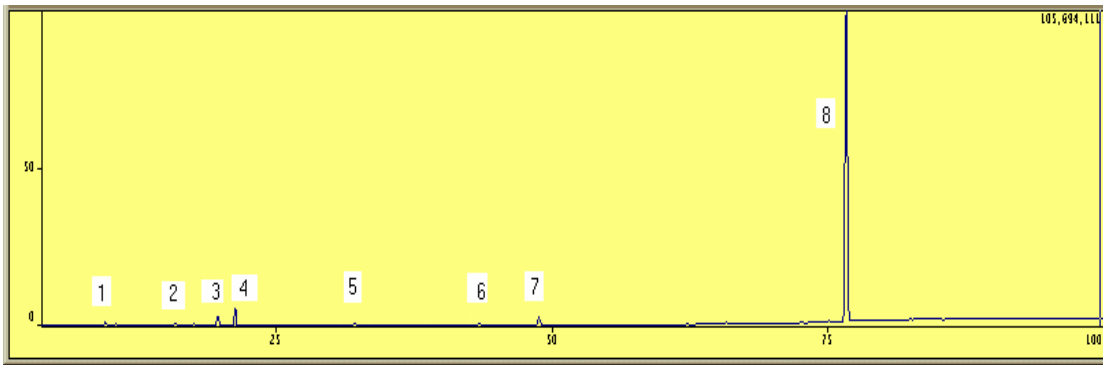
| Bileşikler        | Kimyasal formülleri                  | % Oran |
|-------------------|--------------------------------------|--------|
| $\alpha$ -pinene  | $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$         | 1.00   |
| $\beta$ -Myrecene | $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$         | 0.50   |
| Gama-terpinen     | $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$         | 1.18   |
| p-cymene          | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$         | 2.99   |
| Borneol           | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ | 1.65   |
| Terpineol         | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ | 0.20   |
| Caryophyllene     | $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$         | 1.16   |
| Carvacrol         | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ | 90.80  |

Bu bileşenlerin tayininde standartlar kullanılmıştır. Şekil 2’de kekik yağı bileşenlerine ait moleküllerin yapıları gösterilmiştir.



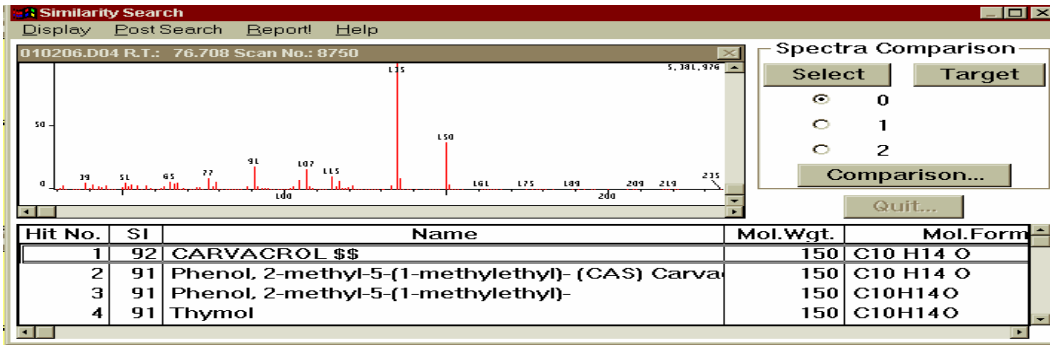
Şekil 2. Kekik yağı temel bileşenlerinin moleküler yapısı

Kekik uçucu yağına ait kromatogramda, x eksenini alıkonma zamanı, y eksenini bolluk olmak üzere bu bileşenlere ait pikler Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 3. Kekik uçucu yağına ait kromatogram(1- $\alpha$ -pinen, 2- $\beta$ -Myrcene, 3-Gamma-terpinen, 4- p-cymene, 5- Terpineol, 6-Caryophyllene, 7- Borneol, 8- Carvacrol).

Şekil 4'te ise MS kütüphanesinde tarama sonucu elde edilen Carvacrol piki teyit edilmiştir.



Şekil 4. Cavracrole (8.pik) ait teyit edilmiş kütüphane taraması

## TARTIŞMA VE SONUÇ

Kekik yağına ait spektrum, incelendiğinde, en temel bandlar  $2850-3000\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunan C-H gerilme titreşim bandlarıdır (SMITH 1999).  $2958\text{ cm}^{-1}$  deki band  $\text{CH}_3$ -asimetrik gerilmesine atfedilir.  $1620\text{ cm}^{-1}$  deki band benzen halkasına bağ yapmış C,N veya O yapılar da C=C bandı olarak atfı yapılmıştır (COLTHUP vd. 1964). Tablo 1 de mevcut bulunan  $2926\text{ cm}^{-1}$  orta şiddetli band (SILVERSTEIN vd. 1991)  $-\text{CH}_2$ -asimetrik band olarak tanımlanmıştır.  $1457\text{ cm}^{-1}$  deki pik değeri (daha önceki çalışmalarda okalıptus bitkisinde de görülmüştür),  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  bükülme titreşimlerine ait olduğu saptanmıştır (BARANSKA vd.2005).  $810\text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli pik değeri, düzlem dışı C-H dalgalanma titreşimine ait dalgasayısı olarak tanımlanabilir (SCHULZ vd. 2005).  $993$ ,  $1116$  ve  $1174\text{ cm}^{-1}$  deki bandlar Sütçüler kekiğinin Carvacrol tipi kekik olarak tanımlamamızı sağlar (SCHULZ vd. 2003). GC-MS sonuçlarında Carvacrol yüzdesinin en fazla olması, bu sonucu desteklemektedir. Carvacrol fenolik bir yapı olduğu için,  $3375\text{ cm}^{-1}$  de OH gerilmesi spektrumda mevcuttur.  $782\text{ cm}^{-1}$  deki pik, gama- terpinene ait dalgasayısıdır (BARANSKA vd. 2005).

Özellikle parmak izi bölgesi olan  $1800-600\text{ cm}^{-1}$  aralığında, Sütçüler yöresine ait kekik yağı için kendine özgün titreşim frekansları, bu kekik cinsi hakkında bilgi içermektedir. Tablo 1’de mevcut olmamasına rağmen, Şekil 1’deki spektrumda bulunan  $1589$ ,  $1521$ ,  $1420$ ,  $1252\text{ cm}^{-1}$  bandlar Carvacrol standardında bulunan bandlardır. GC-MS sonucunda Cavracrol yüzdesinin yüksek olması ve FTIR spektrumlarında Cavracrola ait bandların bulunması, Sütçüler yöresindeki kekiğin Cavracrol tipi kekik olduğunu göstermektedir. Yurt dışındaki kekik örnekleri ile ilgili çalışmalarda (VERA vd. 1999, POTHIER vd. 2001) bu kekik türlerinin Thymol ihtiva etmesine rağmen, bizim çalışmamızda; Isparta Sütçüler bölgesine ait kekikte, ne GC-MS sonuçlarında yüzde bileşik olarak thymol oranına, ne de FTIR spektrumunda thymole özgün herhangi bir titreşim frekansına rastlanmamıştır. Tablo 1’de yer almayan ancak, Isparta kekiğine özgü parmak izi bölgesindeki diğer titreşim frekansları da  $1055$ ,  $697$ ,  $665$ ,  $639$ ,  $607\text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

**KAYNAKLAR**

- BARANSKA M, SCHULZ H, KRÜGER H, QUILITZSCH R, 2005. Chemotaxonomy of aromatic plants of the genus *Origanum* via vibrational spectroscopy, *Anal Bioanal Chem*, 1241–1247.
- BARANSKA M, SCHULZ H, REITZENSTEIN S, UHLEMANN U, STREHLE MA, KRÜGER H, QUILITZSCH R, FOLEY W, POPP J, 2005. Vibrational Spectroscopic Studies to Acquire a Quality Control Method of Eucalyptus Essential Oils *Biopolymers*, 78, 237–248.
- BAYDAR H, SAĞDIÇ 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.
- COLTHUP NB, DALY LH, WIBERLEY SE, 1964. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, London.
- JUKIC M, MILOS M, 2005. Catalytic oxidation and antioxidant properties of thyme essential oils (*Thymus vulgaris* L.), *Croatica Chemica Acta* 78 (1): 105-110.
- KIZIL S, UYAR F, 2006. Antimicrobial activities of some thyme (*Thymus*, *Staureja*, *Origanum* and *Thymbra*) species against important plant pathogens, *Asian Journal Of Chemistry* 18 (2): 1455-1461.
- KULISIC T, RADONIC A, MILOS M, 2005. Antioxidant properties of thyme (*Thymus vulgaris* L.) and wild thyme (*Thymus serpyllum* L.) essential oils, *Italian Journal Of Food Science* 17 (3): 315-324
- POTHIER J, GALAND N, OUALI ML, VIEL C, 2001. Comparison of planar chromatographic methods (TLC, OPLC, AMD) applied to essential oils of wild thyme and seven chemotypes of thyme. *Il Farmaco* 56, 505–511
- RASOOLI I, REZAEI MB, ALLAMEH A, 2006. Ultrastructural studies on antimicrobial efficacy of thyme essential oils on *Listeria monocytogenes*, *International Journal of Infectious Diseases* 10, 236—241
- SCHULZ H, QUILITZSCH R, KRÜGER H, 2003. Rapid evaluation and quantitative analysis of thyme, oregano and chamomile essential oils by ATR-IR and NIR spectroscopy, *Journal of Molecular Structure* 661-662 (2003) 299–306
- SCHULZ H, ÖZKAN G, BARANSKA M, KRÜGER H, ÖZCAN M, 2005. Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy* 39, 249–256.
- SILVERSTEIN RM, BASSLER GC, MORRILL TC, 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons. Inc., New York, p.103
- SMITH B, 1999. *Infrared Spectral Interpretation, A Systematic Approach*, CRC Press, New York. p.243.
- VERA RR, CHANE-MING J, 1999. Chemical composition of the essential oil of marjoram (*Origanum majorana* L.) from Reunion Island, *Food Chemistry* 66 143-145