



Türk Bilim ve Mühendislik Dergisi Turkish Journal of Science and Engineering

www.dergipark.org.tr/tjse

Yayla Kekiği (*Origanum minutiflorum* O. Schwarz et. P.H. Davis)'nin Farklı Biçim Dönemlerinde Uçucu Yağ İçeriği ve Bileşenleri

Hasan BAYDAR^{1*}, Fatime AVCU¹

¹ Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

*Sorumlu yazar: hasanbaydar@isparta.edu.tr

MAKALE BİLGİSİ

Alınış tarihi: 11/08/2020

Kabul tarihi: 19/12/2020

Anahtar Kelimeler: Batı Akdeniz florası, Endemik tür, Hasat dönemi, Karvakrol, *Origanum minutiflorum*, Uçucu yağ

ÖZET

Batı Akdeniz florasına özgü endemik bir tür olan ve Isparta ilinin Sütçüler yöresinde yoğun olarak toplanan yayla kekiğinin tomurcuklanma başlangıcı, tomurcuklanma sonu, çiçeklenme başlangıcı, tam çiçeklenme, çiçeklenme sonu, tohum oluşumu ve tohum olgunlaşma olmak üzere yedi farklı devrede toprak yüzeyinden biçilerek toplama yapılmış, gölgede ve raf üzerinde kurutulduktan sonra yapraklarında hidro-Clevenger cihazında uçucu yağ içerikleri ve GC/MS cihazında uçucu yağ bileşenleri saptanmıştır. İlk hasat devresinden son hasat devresine doğru yaprak oranı %76.9'dan %64.2'ye düşüş, buna karşın sap oranı %23.1'den %35.8'e artış göstermiştir. Farklı biçim devrelerine göre en fazla uçucu yağ içeriği %3.0 ile tam çiçeklenme döneminde biçilen bitkilerden, en az uçucu yağ oranı ise %1.6 ile tohum olgunlaşma döneminde biçilen bitkilerden elde edilmiştir. Uçucu yağın ana bileşeni olan karvakrol oranı biçim devrelerine göre önemli değişkenlik göstermiş, tomurcuklanma sonunda en yüksek oranda (%82.78) ve tohum olgunlaşma devresinde ise en düşük oranda (%50.83) tespit edilmiştir.

Volatile Oil Content and Compounds at Different Harvest Stages of *Origanum minutiflorum* O.Schwarz et. P.H. Davis

ARTICLE INFO

Received: 11/08/2020

Accepted: 19/12/2020

Keywords: West Mediterranean flora, Endemic species, Harvesting stage, Carvacrol, *Origanum minutiflorum*, Volatile oil

ABSTRACT

This research was carried out to determine the volatile oil content and compounds at different harvesting stages of *Origanum minutiflorum* O. Schwarz et. P. H. Davis, which is an endemic species to Western Mediterranean flora and especially collected wild in Sütçüler region of Isparta province in Turkey. The aerial parts of the plants were collected at seven different stages as follows: early budding, late budding, early flowering, full flowering, late flowering, seed formation, and seed maturation. After leaves were dried at shade on the drying rack, the volatile oil contents were detected by hydro-Clevenger apparatus, and the volatile oil compounds were analyzed by GC/MS. From the first harvesting stage to the last harvesting stage, the leaf rate decreased from 76.9% to 64.2%, while the stem ratio increased from 23.1% to 35.8%. Although the highest volatile oil content was 3.0% in the plants harvested at full flowering stage, the lowest content was 1.6% in the plants harvested at the seed maturation stage. The rate of carvacrol, the main compound of the volatile oil, varied considerably with respect to harvest stages and was highest at the end of budding (82.78%) and lowest at seed maturation (50.83%).

1. Giriş

Türkiye florasında 3.649'u endemik olan toplam 11.707 adet bitki taksonu doğal olarak yetişmektedir (Güner vd., 2012). Endemik türler başta olmak üzere Türkiye florasında yayılış gösteren bitkilerin önemli bir bölümü tıbbi ve aromatik grubunda yer almaktadır. Ancak endüstriyel ve ekonomik değeri çok yüksek olan bu tür bitkilerden bazılarının kontrolsüz ve yoğun bir şekilde doğal habitatlarından toplanması sonucunda nesilleri tehdit altında bulunmaktadır (Arslan vd., 2015). Bu durum, Türkiye'de örneğin kekik başta olmak üzere yabancı olarak toplanan, büyük talep ve pazarı olan ancak nesli tehlike altında olan türlerin kültüre alınmasını zorunlu hale getirmiştir (Baydar ve Arabacı, 2013). Türkiye'de kekik olarak tanımlanan ve değerlendirilen türlerin başında *Origanum* cinsinden 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*) gelmektedir. 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, 1993; 1994). Fonksiyonel gıda, baharat, parfüm, kozmetik ve ilaç üretimindeki yeri giderek daha da artan kekik ve kekik ürünlerinin güçlü antimikrobiyal ve antioksidan etkisi içerdiği karvakrol ve timol gibi terpenik bileşenlerden kaynaklanmaktadır (Baydar vd., 2004; Özkan vd., 2010; Chishti vd., 2013).

Son 20 yılda Türkiye genelinde kekik tarımı çok hızlı gelişme göstermiş, 2019 yılına gelindiğinde üretim alanı 16 bin hektarı ve üretim miktarı 18 bin tona yaklaşmıştır (TUİK, 2020) Denizli ilinde İzmir kekiğinin (*Origanum onites*) ve Manisa ilinde İstanbul kekiğinin (*Origanum*

vulgare subsp. *hirtum*) kültürü yapılmaktadır. Türkiye’de kültür kekiği üretim alanlarının %90’ı Denizli ilinde yer almaktadır. Türkiye’de kültür ve doğal olarak üretilen 15 bin ton kadar kekik ihracatı yapılarak 60 milyon doların üzerinde döviz kazanılmıştır. Bütün tıbbi ve aromatik bitkilerin ihracatından elde edilen gelirin neredeyse üçte biri kekik ihracatından gelmektedir. Sadece drog yaprak olarak değil aynı zamanda buhar distilasyonu ile damıtma yapılarak elde edilen kekik yağı ihracatından da yılda 2.5 milyon dolar döviz kazanılmaktadır. Hem Türkiye florası biyoçeşitliliğine hem de Türk ekonomisine sağladığı büyük katkılar göz önünde tutulduğunda kekik büyük bir değer ifade etmektedir.

Göller yöresi olarak adlandırılan Isparta ili ve çevresi Akdeniz ve İran-Turan floristik bölgelerinin kesişim alanında yer aldığından bilhassa *Labiatae (Lamiaceae)* türleri bakımından oldukça zengindir (Başer, 1993; 1994; Başer ve Kırmıner, 2018). Batı Akdeniz florasında yayılış gösteren ve özellikle Isparta ilinin Sütçüler ilçesi ve çevresine özgü endemik bir tür olan yayla kekiği (*Origanum minutiflorum* O. Schwarz et P.H. Davis) nesli tehlike altında olan 10 tür arasında gösterilmektedir (Özhatay vd., 1997). Yöresel olarak Sütçüler kekiği, Tota kekiği ve Eşek kekiği olarak adlandırılan Yayla kekiği Isparta ilinin Sütçüler yöresinin yüksek rakımlı dağlarında (Dedegül dağı gibi) ve yaylalarında (Anamas yaylası gibi) doğal olarak yetişmektedir. Yayla kekiği, özellikle tali ürün olarak orman köylüleri tarafından yabancı olarak toplanarak yurt içi ve yurt dışı pazarlara satılmaktadır (Baydar vd., 2009). Ancak kontrolsüz ve şiddetli sökümler nedeniyle yoğunluğu her geçen yıl azalmaya devam etmektedir. Yayla kekiğinin en önemli üretim merkezlerinden olan Sütçüler ilçesinde bir zamanlar kuru yaprak üretimi yılda 1000 tonun üzerinde iken bu miktar son yıllarda 500 tonun altına düşmüştür. Bu endemik türün korunması ve sürdürülebilir üretimi için Isparta Orman Bölge Müdürlüğü tarafından bazı tedbirler (rotasyonlu toplama ve ihaleli satış gibi) alınmış ise de tam başarı sağlanamamıştır. Özellikle toplama şartnamesine uyulmaksızın kayıt dışı olarak kaçak toplama yapılması yayla kekiğinin geleceğini tehlikeye atmaktadır. Bir diğer önemli sorun da tüccarların daha yüksek yaprak ve yağ oranı, daha düşük sap ve toz oranı talep etmeleri sonucu çiçeklenme döneminden önce yapılan biçimlerdir (Baydar, 2005).

Tıbbi ve aromatik bitkiler içerdikleri biyoaktif maddeler nedeniyle değerlendirilen bitkilerdir. Biyoaktif maddeler ise bitkinin organlarına, bitkinin hayat devrelerine ve bitkinin toplama/biçme/hasat zamanlarına göre önemli değişiklikler gösterir. Bu nedenle tıbbi ve aromatik bitki üreticileri her şeyden önce kaynak bitkinin biyoaktif madde değişimini (varyabilitesini) çok iyi bilmesi ve etken maddelerce en zengin olduğu yerde, devrede ve zamanda toplaması, biçmesi, hasat etmesi gerekir (Baydar, 2019). Özellikle hasat ve hasat sonrası işlemler gerek doğadan toplama gerekse tarımsal üretimden sağlanan tıbbi ve aromatik bitkilerde kaliteyi önemli ölçüde etkileyen faktörlerdendir. Etken madde oranı ve bileşimi istenen

düzeylede olan bir ürünün, hasat ve hasat sonrası işlemlerde yapılan hatalı uygulamalar sonucu kalitesi ve ekonomik değeri azalabilmektedir (Arslan vd., 2015).

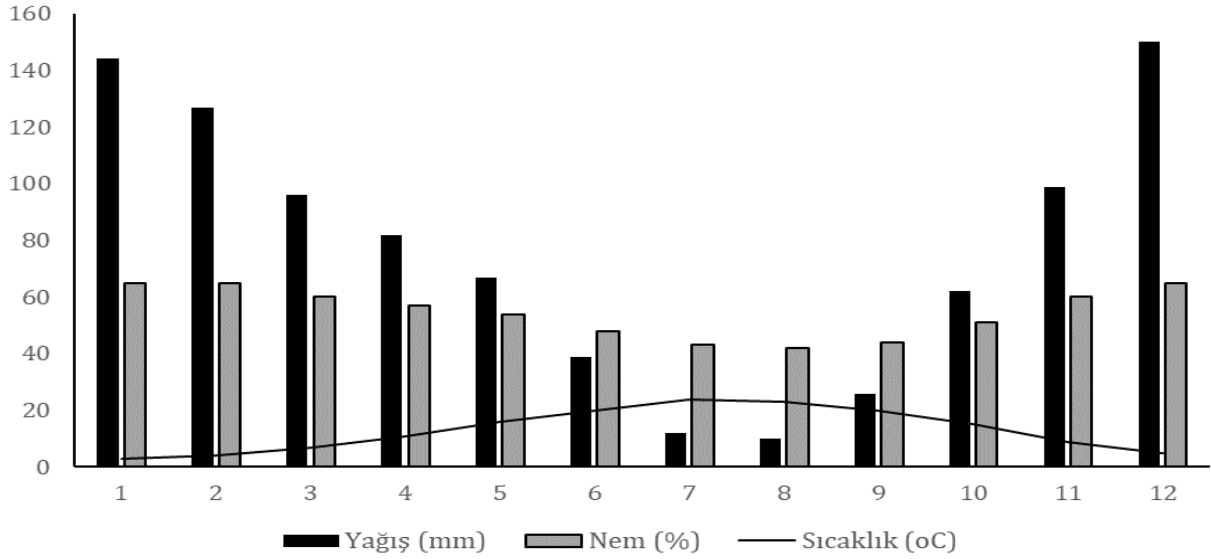
Baydar (2005) tarafından yürütülen bir çalışmada, yayla kekiğinde farklı toplama zamanlarının uçucu yağ içeriği ve uçucu yağ bileşenleri üzerine etkisi üzerine bir araştırma yapılmış, ancak Isparta Orman Bölge Müdürlüğü Sütçüler yöresinde yayla kekiğinin doğal dengesini korumak ve toplama şartnamelerini güncellemek amacıyla daha kapsamlı bir çalışmaya ihtiyaç olduğunu bildirmiştir. Bu kapsamda, Isparta ilinin Sütçüler yöresinde endemik olarak yetişen ve Türkiye kekik ticaretinde önemli bir yeri bulunan yayla kekiğinde yüksek uçucu yağ verimi ve kalitesi için en uygun toplama veya biçim zamanının belirlenmesi amaçlanmıştır. Yayla kekiğinin Sütçüler florasında yoğun yayılış gösterdiği ve toplandığı yöreden farklı toplama (biçim) dönemlerini kapsayacak şekilde hasat yapılmıştır. Biçilen yayla kekiği örneklerinde yaprak oranı, uçucu yağ içeriği ve uçucu yağ bileşenleri belirlenerek “Kalite esaslı sürdürülebilir toplama” hedefine dönük temel bilimsel bulguların elde edilmesine çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu araştırma, yayla kekiğinin (*Origanum minutiflorum* O. Schwarz et. P. H. Davis) doğal olarak yayılış gösterdiği Isparta ilinin Sütçüler yöresinde gerçekleştirilmiştir. Sütçüler yöresinin iklimi Ege, Akdeniz ve Karasal Orta Anadolu iklimleri arasında bir geçiş özelliği gösterir. Yazları sıcak ve kurak, kışları soğuk ve yağışlı bir iklim yaşanır. Aylara göre yağış miktarları Akdeniz Bölgesine göre düşük, ortalama sıcaklık değerleri ise Orta Anadolu iklimine yakındır. Yazları gece ve gündüz arasındaki sıcaklık farkları oldukça belirgindir. Mevsimlere göre ortalama sıcaklık değerleri incelendiğinde en sıcak mevsim yaz, bunu sırayla sonbahar, ilkbahar ve kış izlemektedir. Sütçüler ilçesi meteoroloji ölçüm istasyonundan araştırmanın yürütüldüğü 2015 yılında elde edilen aylık ortalama sıcaklık (°C), nem (%) ve yağış (mm) verileri Şekil 1’de gösterilmiştir.

Yörenin ortalama yağış miktarının en fazla olduğu aylar Kasım ve Aralık ayları (100-150 mm) iken, Temmuz ve Ağustos ayları ortalama yağışın en az (10-15 mm) olduğu aylar olmuştur. Ortalama aylık hava nispi nemi en yüksek kış (ortalama %65) ve en düşük yaz (ortalama %45) mevsiminde gerçekleşmiştir. Aylık ortalama sıcaklık ise en düşük Ocak ayında (3 °C) ve en yüksek Temmuz ayında (25 °C) ölçülmüştür. Yörenin büyük bir kısmı işlemeli tarıma uygun olmayan orman rejimindeki araziler ile kaplı olup, topraklarının %75’e yakını kireçsiz kahverengi orman toprakları ile kırmızı Akdeniz toprakları oluşturur.

Yayla kekiğinin en fazla yayılış gösterdiği Sütçüler ilçesinin (37°45’ K ve 30°33’ D, 997 m) Sarımeşmetler köyünün 1400 m rakımlı yaylasında, Sütçüler Orman İşletme Müdürlüğü’nün gözetiminde ve izniyle 2015 yılında vejetasyon başlangıcında işaretlenen parsellerden biçim şeklinde hasat yapılmıştır.



Şekil 1. Sütçüler yöresinin aylık iklim verileri
Figure 1. Monthly climate data of the Sütçüler region

Deneme arazisinde toprak yüzeyinden 15 cm yukarıdan olacak şekilde tomurcuklanma başlangıcı (11 Temmuz), tomurcuklanma sonu (18 Temmuz), çiçeklenme başlangıcı (21 Temmuz), tam çiçeklenme (25 Temmuz), çiçeklenme sonu (20 Ağustos), tohum oluşumu (9 Eylül) ve tohum olgunlaşma (20 Eylül) olmak üzere 7 farklı devrede biçim yapılmıştır.

Her bir biçim devresini temsil eden numuneler kurutma raflarında gölgede ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuru herbadan yaprak ve saplar ayrılarak yaprak ve sap oranları belirlenmiştir. Her bir biçim dönemine ait kuru yaprak (drog yaprak) numuneleri Clevenger hidrodistilasyon aparatında 3 saat süreyle 5 tekrarlı olarak damıtılarak uçucu yağ oranları (% v/w) tespit edilmiştir (Ph. Eur., 1975).

Elde edilen uçucu yağların bileşenleri (koku molekülleri) GC/MS (QP Shimadzu 2010 Plus) cihazında tespit edilmiştir. 10 µl uçucu yağ 1 ml n-hekzan içinde eritildikten sonra GC/MS cihazının CP-Wax 52 CB (50 m x 0.32 mm; film thickness 0.25 µm) kolonuna enjekte edilmiştir. Kolon sıcaklığı 60 °C'den 220 °C'ye dakikada 10 °C artırılarak çıkartılmış ve 220 °C'de 10 dakika

bekletilmiştir. Enjeksiyon bloğu sıcaklığı 240 °C, ve dedektör sıcaklığı 250 °C olarak tutulmuştur. Dedektör enerji akışı 70 eV, iyonlaştırma türü EI ve helyum akış hızı 20 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Kütle spektrumları WILEY, NIST, TUTOR kütüphanelerinden teyit edilmiştir.

Yaprak oranı, sap oranı ve uçucu yağ oranı özellikleri için elde edilen sayısal veriler 5 tekerrürlü olarak SAS (1999) istatistik programı yardımıyla F testi yapılarak ve incelenen özelliklere ilişkin ortalamalar arasındaki farklar Duncan (P<0.01) çoklu karşılaştırma yöntemine göre test edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Yayla kekiğinin farklı hasat (biçim) devrelerinde elde edilen yaprak oranı ve sap oranı değerleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Her iki özellik için de elde edilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli (P<0.01) bulunmuştur. İlk hasat devresinden son hasat dönemine doğru yaprak oranı %76.9'dan %64.2'ye düşüş, buna karşın sap oranı %23.1'den %35.8'e artış göstermiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Yayla kekiğinde farklı biçim dönemlerinin yaprak ve sap oranları üzerine etkisi
Table 1. The effect of different harvesting stages on leaf and stem ratios in in highland oregano

Hasat (biçim) devreleri	Yaprak oranı (%)	Sap oranı (%)
Tomurcuklanma başlangıcı (TB)	76.9 a	23.1 e
Tomurcuklanma sonu (TS)	74.4 b	25.6 d
Çiçeklenme başlangıcı (ÇB)	71.4 c	28.6 cd
Tam çiçeklenme (TÇ)	69.8 c	30.2 c
Çiçeklenme sonu (ÇS)	68.5 cd	31.5 c
Tohum oluşumu (TO)	66.5 d	33.5 b
Tohum olgunlaşma (TOI)	64.2 e	35.8 a

*Aynı sütunda aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark P<0.01 ihtimal seviyesinde önemli değildir

Yayla kekiğinin ticari olarak değerlendirilen kısımları yaprakları (Folia Origani) olduğundan yapılan biçimlerde yaprak oranı fazla, sap oranı düşük herba elde edilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda elde edilen sonuçlar, biçim zamanı veya hasat devreleri geciktikçe yaprak oranının azaldığını, buna karşın sap oranının arttığını göstermektedir. Baydar ve Arabacı (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, Türkiye'nin en önemli kültür kekiği üretim merkezi olan Denizli ilinde İzmir kekiği (*Origanum onites*)'nin Temmuz ayında tam çiçeklenme evresinde yaprak oranı %12.7-29.3, çiçek oranı %37.0-

66.4 ve sap oranı %20.9-40.6 arasında değiştiği, sap oranı azaldıkça yaprak oranının arttığı tespit edilmiştir.

Yayla kekiğinin farklı biçim devrelerini temsil eden kuru yaprakların su distilasyonu ile tespit edilen uçucu yağ oranları Çizelge 2 ve Şekil 2'de gösterilmiştir. İlk hasat devresinden son hasat devresine doğru uçucu yağ oranı değerleri sırasıyla %2.4, %2.6, %2.7, %3.0, %2.1, %1.8 ve %1.6 olarak tespit edilmiş, ortalama değerler arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli ($P<0.01$) bulunmuştur (Çizelge 2).

Çizelge 2. Yayla kekiğinde farklı biçim dönemlerinin uçucu yağ oranı üzerine etkisi

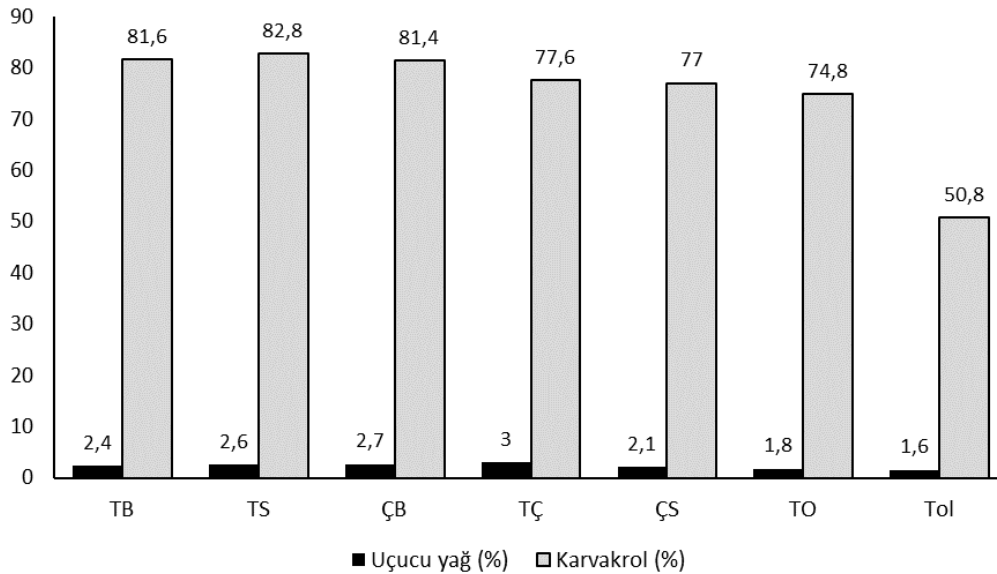
Table 2. The effect of different harvesting stages on the essential oil ratio in highland oregano

Hasat (biçim) devreleri	Uçucu yağ (%)
Tomurcuklanma başlangıcı (TB)	2.4 bc
Tomurcuklanma sonu (TS)	2.6 b
Çiçeklenme başlangıcı (ÇB)	2.7 b
Tam çiçeklenme (TÇ)	3.0 a
Çiçeklenme sonu (ÇS)	2.1 d
Tohum oluşumu (TO)	1.8 e
Tohum olgunlaşma (TOI)	1.6 e

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

Yayla kekiğinde en yüksek uçucu yağ içeriği %3.0 ile tam çiçeklenme devresinde, en düşük uçucu yağ oranı ise %1.6 ile tohum olgunlaşma devresinde elde edilmiştir (Şekil 2). Kekikte (*oregano*) uçucu yağ oranı ASTA (1977) standartlarına göre en az %2 olması istenmektedir. Buna göre, %2'nin altında uçucu yağ oranının elde edildiği tohum oluşumu ve tohum olgunlaşma devrelerinde biçilen kekikler %2'nin altında uçucu yağ içerdiklerinden ASTA standartlarına uygunluk göstermemişlerdir. Araştırmamızda, yayla kekiğinin %3 oranlarında uçucu yağ içeren tam çiçeklenme devresinin uçucu yağ üretimi için en ideal devre olduğu, bu devreyi %2.7 uçucu yağ oranı ile çiçeklenme başlangıcının takip ettiği belirlenmiştir (Çizelge 2). Daha önce Baydar (2005)

tarafından yapılan çalışmada, yayla kekiğinde biçim dönemlerine göre uçucu yağ oranının %1.7-4.9 arasında değiştiği, en yüksek uçucu yağ oranının çiçeklenme başlangıcında elde edildiği tespit edilmiştir. Baydar vd. (2009) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, yüksek rakımlara doğru çıkıldıkça yayla kekiğinin (*O. minutiflorum*) uçucu yağ içeriğinin azalmaya başladığı, düşük rakımdan toplanan örneklerde ortalama % 3.3, yüksek rakımdan toplanan örneklerde ise ortalama % 1.9 uçucu yağ oranı bulunduğu rapor edilmiştir. Marzi vd. (1996), araştırma bulgularımızı destekler şekilde, kekikte drog yaprak üretimi için çiçeklenme başlangıcı devresinde, uçucu yağ üretimi için tam çiçeklenme devresinde biçim yapılması gerektiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 2. Farklı biçim dönemlerine göre uçucu yağ ve karvakrol oranlarının değişimi

Figure 2. Changing essential oil and carvacrol ratios according to the different harvesting stages

Çizelge 3'te farklı devrelerde toplanan (biçilen) yayla kekiğinin uçucu yağ bileşenleri sunulmuştur. GC/MS analiz sonuçlarına göre toplam bileşen sayısı biçim devresine bağlı olarak 26 (çiçeklenme başlangıcı) ve 32 (tohum olgunlaşma) arasında değişmiş, yayla kekiği uçucu yağının en önemli üç bileşeninin karvakrol, γ -terpinen ve p-simen olduğu tespit edilmiştir. Yayla kekiği uçucu yağının ana bileşeninin karvakrol olduğu, ancak karvakrol oranının hasat devrelerine göre önemli değişkenlik gösterdiği, tomurcuklanma sonunda en yüksek oranda (%82.78) ve tohum olgunlaşma devresinde ise en düşük oranda (%50.83) bulunduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3 ve Şekil 2). İlk üç hasat devresinde (tomurcuklanma başı, tomurcuklanma sonu ve çiçeklenme başlangıcı) karvakrol oranları %80'nin üzerinde birbirine çok yakın değerler vermiş (sırasıyla %81.57, %82.78 ve %81.41), tam çiçeklenme devresinden itibaren azalış göstererek tohum olgunlaşma devresinde %50.83'e kadar düşüş göstermiştir (Şekil 2). Sonuç olarak, yayla kekiğinde uçucu yağ

kalitesini belirleyen en önemli monoterpenik koku molekülü olan karvakrol bakımından zengin uçucu yağ üretmek için tomurcuklanma ile tam çiçeklenme devreleri arasında biçim yapılması gerektiği anlaşılmıştır.

Yayla kekiği uçucu yağında karvakrol dışında ayrıca diğer iki önemli bileşenin γ -terpinen (% 1.94-5.32) ve p-simen (%3.36-19.32) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3). Genel olarak ilerleyen hasat devrelerine doğru γ -terpinen oranları azalış (% 4.47'den % 1.94'e), p-simen oranları ise artış (%3.64'ten %19.32'ye) göstermiştir. Ayrıca tomurcuklanma başından tohum olgunlaşma devresine doğru gidildikçe geliş zamanı (Rt) sıralamasına göre α -thujen %0.66'dan %1.78'e, α -pinen %0.70'den %1.91'e, kamfen %0.26'dan %1.85'e, 1,8-sineol %0.31'den %1.32'ye, t-sabinen hidrat %1.01'den %3.20'ye, linalool %0.31'den %0.82'ye, borneol %0.55'ten %3.93'e, 4-terpineol %0.45'ten %0.84'e, α -terpineol %0.00'dan %0.47'ye ve timokinon %0.00'dan %5.35'e düzenli olarak artış göstermiştir.

Çizelge 3. Yayla kekiğinde farklı biçim dönemlerinin uçucu yağ bileşenleri üzerine etkisi (%)

Table 3. The effect of different harvesting periods on essential oil compounds (%) in highland oregano

Bileşenler	Rt (dk.)	TB*	TS	ÇB	TÇ	ÇS	TO	TOI
α -Thujen	5.57	0.73	0.66	0.69	0.92	1.16	0.76	1.78
α -Pinen	5.80	0.78	0.70	0.80	0.99	1.04	0.81	1.91
Kamfen	6.32	0.28	0.26	0.36	0.65	0.83	0.78	1.85
Sabinen	7.09	-	-	-	0.02	0.03	0.02	0.10
β -Pinen	7.28	0.41	0.36	0.40	0.44	0.57	0.44	0.89
Mirsen	7.69	1.50	1.39	1.44	1.69	1.58	0.92	0.98
3-Oktanöl	7.96	0.04	0.03	0.04	-	0.04	0.06	0.07
α -Fellandren	8.35	0.18	0.17	0.18	0.20	0.17	0.09	0.11
δ -3-Karen	8.47	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06	0.05	0.11
α -Terpinen	8.81	1.12	0.97	1.10	1.13	1.14	0.63	0.93
p-Simen	9.13	3.64	3.36	3.52	3.84	5.66	5.77	19.32
z-Thujenöl	9.28	-	-	-	-	-	-	0.08
Limonen	9.35	0.21	0.19	0.20	0.34	0.38	-	0.56
β -Fellandren	9.40	0.19	0.14	0.16	0.14	0.11	0.27	0.20
1,8-Sineöl	9.48	0.31	0.31	0.37	0.52	0.65	0.93	1.32
β -Osimen	10.17	0.02	0.03	-	0.04	0.03	-	-
γ -Terpinen	10.72	4.47	3.94	4.48	4.32	5.32	2.64	1.94
t-Sabinen hidrat	11.28	1.01	1.08	1.08	1.31	1.46	1.68	3.20
α -Terpinolen	12.08	0.10	0.09	0.11	0.14	0.14	0.12	0.13
Linalool	12.87	0.31	0.38	0.35	0.50	0.40	0.57	0.82
Verbenöl	15.38	-	-	-	-	-	-	0.10
Borneöl	16.85	0.55	0.56	0.77	1.46	1.85	2.82	3.93
4-Terpineöl	17.41	0.45	0.34	0.43	0.49	0.56	0.84	0.84
α -Terpineöl	18.52	-	0.07	0.13	0.20	0.22	0.43	0.47
Dihidrokarvon	18.50	-	-	-	-	-	-	0.12
Benzen	21.19	-	-	-	-	-	-	0.14
Timokinon	21.90	-	0.05	-	0.04	0.15	0.34	5.35
Anethöl	24.07	0.20	-	-	1.12	0.12	-	-
Timöl	24.62	0.25	0.24	0.20	0.15	0.16	0.22	0.24
Karvakrol	25.48	81.57	82.78	81.41	77.58	77.00	74.87	50.83
Karyofillen	32.48	1.14	1.23	1.25	1.23	0.94	1.23	1.18
(+)-Aromadendren	33.65	0.22	0.25	-	0.20	0.14	0.14	0.13
Alloaromadendren	33.67	-	-	0.23	-	-	-	-
Viridifloren	37.01	0.15	0.18	0.16	0.14	0.06	0.08	0.06
Spathulenöl	42.08	0.07	0.11	0.08	0.07	0.08	0.15	-
Karyofillen oksit	42.32	-	0.08	-	0.07	-	0.23	0.07
Bileşen sayısı		27	29	26	30	30	28	32

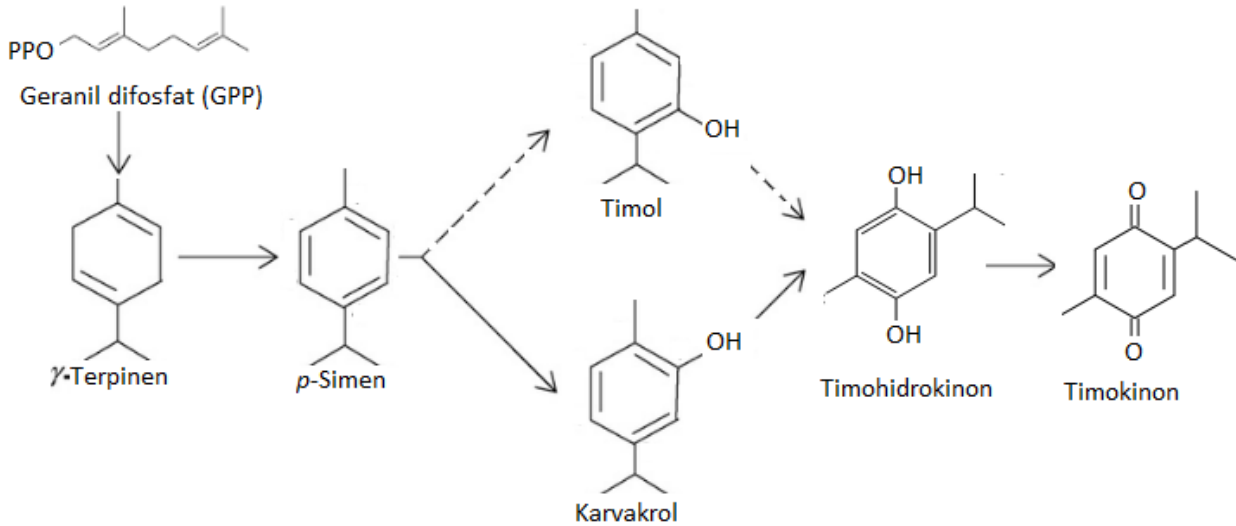
*TB: Tomurcuklanma Başlangıcı, TS: Tomurcuklanma Sonu, ÇB: Çiçeklenme Başlangıcı, TÇ: Tam Çiçeklenme, ÇS: Çiçeklenme Sonu, TO: Tohum Oluşumu, TOI: Tohum Olgunlaşma

Thymus cinsi kekik türlerinin önemli bir uçucu yağ bileşeni olan timol ise hasat devrelerine göre önemli bir değişim (%0.15-0.25) göstermemiştir (Çizelge 3). Baydar (2005), Sütçüler yöresinde yayla kekikinin tomurcuklanma devresinden çiçeklenme sonu devresine doğru gidildikçe karvakrol oranının %84.5'ten %92.3'e artış, p-simen oranının %4.9'dan %1.5'e azalış gösterdiğini, tohum olgunluk devresinde karvakrol oranının %60.3 olarak en düşük ve p-simen oranının %16.9 gibi en yüksek değerine ulaştığını tespit etmiştir.

Başer (1993; 1994) Sütçüler florasından toplanan yayla kekikinde en önemli uçucu yağ bileşeninin karvakrol (% 83.6) olduğunu, Kokkini vd. (1997) İstanbul kekikinde (*O. vulgare* ssp. *hirtum*) güz mevsiminde yapılan biçimlerin yaz mevsiminde yapılan biçimlere göre daha düşük oranda karvakrol, fakat daha yüksek oranlarda p-simen ve timol verdiğini kaydetmişlerdir. Özkan vd. (2010) tarafından yapılan bir araştırmada, İzmir kekikinde (*Origanum onites*) uçucu yağ üretimi ve kuru yaprak üretimi için en ideal biçim döneminin çiçeklenme başlangıcı olduğu, bu devrede biçilen kekiklerde en yüksek toplam fenolik madde (149.4 mg, GAE g/ekstrakt), en yüksek antioksidan kapasite (180.4 mg, AAE g/ekstrakt), en yüksek

rosmarinik asit (g/kg), en yüksek uçucu yağ içeriği (%3.2) ve uçucu yağda en yüksek karvakrol oranı (%88.7) elde edildiği tespit edilmiştir.

Kekik uçucu yağ bileşenlerinden birisi de timokinondur. Bu bileşenin farmakolojik etkisi (özellikle anti-histamin ve antioksidan) oldukça güçlüdür; tıbbi olarak ağrı ve iltihap önleyici etkisinden faydalanılmaktadır (Baydar, 2019). Timokinon'un öncül molekülü olan timohidrokinon karvakrolden ve bazen de timolden sentezlenmektedir (Botnick vd., 2012). Bu nedenle, karvakrol ve timokinon arasında olumsuz bir ilişki vardır; timokinon oranı arttıkça karvakrol oranı düşmektedir (Şekil 3). Araştırmamızda, çiçeklenme sonrasında tohum olgunlaşma devrelerinde (TO ve TO1) timokinon oranlarındaki artışlarla birlikte karvakrol oranları azalış göstermiştir (Çizelge 3). Tohum olgunlaştırma devrelerinde biçilen yayla kekikçi yapraklarından elde edilen uçucu yağların açık sarı yerine kırmızı tonlarda renk verdiği gözlenmiştir. Açık sarıdan kırmızıya dönüşümün uçucu yağdaki yüksek timokinon artışıyla ilgili olabileceği öngörülmüş olmakla birlikte, bilimsel olarak detaylı araştırmalarla desteklenmeye ihtiyaç vardır.



Şekil 3. Bitkilerde timokinon sentez yolları (Botnick vd., 2012'den modifiye edilmiştir)

Figure 3. Thymoquinone synthesis pathways in plants (Modified from Botnick et al., 2012)

4. Sonuç

Isparta ili Sütçüler florasında doğal olarak yetişen ve ticari olarak yoğun şekilde toplanan yayla kekikçi (*Origanum minutiflorum*) nesli tehlike altında olan türler arasında bulunmaktadır. Sütçüler yöresinde ticari beklentilere bağlı olarak (baharat, uçucu yağ veya bal üretimi gibi) değişik zamanlarda toplanmakta ve bu nedenle hem yurt içi hem de yurt dışı pazarlarda önemli kalite sorunları ile karşılaşmaktadır. Örneğin baharat üretiminde daha çok çiçeklenme öncesinde, uçucu yağ üretiminde daha çok çiçeklenme başlangıcında, kekik balı ve tohum üretiminde ise daha çok çiçeklenme sonunda hasat edilmesi istenmektedir. Ancak bu araştırma sonuçlarının da gösterdiği gibi çiçeklenme öncesinde yapılacak erken toplamalarda veya çiçeklenmeden sonra yapılacak geç

toplamalarda yayla kekikinin uçucu yağ oranı ve kalitesi düşmektedir.

ASTA (1977) standartlarına göre kuru kekik (*oregano*) yapraklarında uçucu yağ oranının en az %2 olması, serbest piyasa koşullarında ise kekik yapraklarında uçucu yağ oranının %2.5'ten, karvakrol oranının ise %75'ten daha fazla olması istenmektedir. Ulusal ve uluslararası standartlar dikkate alındığında, yayla kekikinde nispeten yaprak oranının daha fazla, sap oranının daha düşük olduğu, yaprakta uçucu yağ oranının (>%2.5) ve uçucu yağda karvakrol oranının (>%75) en fazla olduğu çiçeklenme başlangıcı veya tam çiçeklenme devrelerinde biçim yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Sütçüler yöresinde yayla kekikçi aynı zamanda dünyaca ünlü yayla balı üretiminde bal arıları için nektar ve polen

kaynağıdır. Bal arılarının kekik çiçeklerinden faydalanabilmesi için çiçeklenme sonuna kadar toplama veya biçim yapılmaması gerekmektedir. Bu araştırma sonuçları göstermiştir ki çiçeklenme sonunda dahi kekik yaprakları %2'nin üzerinde uçucu yağ ve %75'in üzerinde karvakrol içermektedir. Bu nedenle kekik balı üretimi için çiçeklenme sonuna kadar biçimin geciktirilmesi durumunda dahi ASTA standartlarına uygun bir üretimin yapılabileceği anlaşılmıştır.

Bu araştırmadan elde edilen diğer bir önemli bulgu da yayla kekiği eğer tohum bağlama ve olgunlaşma devresinde biçilerek damıtılacak olursa elde edilen kırmızı renkteki uçucu yağında tıpta önemli bir antikanser, anti-histamin ve antioksidan özellikli aktif madde olan timokinon (*thymoquinone*) yüksek oranda (>%5) bulunmaktadır. Yayla kekiğinden timokinon içeriği yüksek uçucu yağ üretmek isteniyorsa, drog yaprak verimi, uçucu yağ oranı ve karvakrol oranı bakımından önemli düşüşler olacağını göz önünde bulundurarak biçim zamanının olgunlaşma devresi sonuna kadar geciktirilmesi gerekmektedir.

Isparta ilini içine alan Batı Akdeniz Bölgesinde her yıl 400-500 ton kadar yayla kekiği yaprağı ve 150-250 ton kadar kuru kekik sapı elde edilmektedir. Ancak kuru kekik sapsarı yakacak olarak kullanılması dışında ekonomik olarak değerlendirilmemektedir. Oysa kuru kekik sapsarının öğütülüp düşük bir oranda (<%1) hayvan yemine karıştırılarak (Sütçüler yöresi aynı zamanda bölgenin çok önemli bir kıl keçisi üretim merkezidir) antibiyotik etkisinden faydalanılabileceği öngörülmüştür.

5. Teşekkür

Üniversite öğrencileri yurt içi araştırma projeleri destek programı 2209-A kapsamında bu araştırmaya maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

6. Kaynaklar

Arslan, N., Baydar, H., Kızıl, S., Karık, Ü., Şekeroğlu, N., ve Gümüştü, A. (2015). Tıbbi ve aromatik bitkiler üretiminde değişimler ve yeni arayışlar. Türkiye Ziraat Mühendisliği 8. Teknik Kongresi, 12-16 Ocak, Ankara.

- ASTA (1977). American Spice Trade Association. The nutritional composition of spices. Research Committee.
- Başer, K.H.C. (1993). Essential oils of Anatolian Lamiaceae: A profile. *Acta Horticulturae*, 333, 217-238.
- Başer, K.H.C. (1994). Essential oils of Lamiaceae from Turkey: Recent results. *Lamiales Newsletter*, 3, 6-11.
- Başer, K.H.C. and Kırimer, N. (2018). Essential oils of Anatolian Lamiaceae - An update. *Natural Volatiles and Essential Oils*, 5(4), 1-28.
- Baydar, H. (2005). Yayla kekiği (*Origanum minutiflorum* O. Schwarz et P.H. Davis)'nde farklı toplama zamanlarının uçucu yağ içeriği ve uçucu yağ bileşenleri üzerine etkisi. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 18(2), 175-178.
- Baydar, H. (2019). Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bilimi ve Teknolojisi (7. Basım). Nobel Akademik Yayıncılık, Yayın No: 2328, Ankara.
- Baydar, H., Arabacı, O. (2013). Türkiye'nin kekik üretim merkezi olan Denizli'de kültür kekiğinin (*Origanum onites* L.) tarımsal ve teknolojik özellikleri. 10. Tarla Bitkileri Kongresi, 10-13 Eylül 2013, Konya.
- Baydar, H., Karadoğan, T., Özçelik, H. (2009). Göller yöresinde yayılış gösteren kekik (*Origanum*, *Thymus*, *Satureja* ve *Thymbra* sp.) türlerinin belirlenmesi ve uçucu yağ özelliklerinin saptanması. Türkiye VIII. Tarla Bitkileri Kongresi, 19-22 Ekim, Hatay.
- 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.
- Botnick, I., Xue, W., Ibdah, M., Schwartz, A., Joel, D., Lev, E., Fait, A., Lewinsohn, E. (2012). Distribution of primary and specialized metabolites in *Nigella sativa* seeds. *Molecules*, 17, 10159-10177.
- Chishti, S., Kaloo, Z.A., and Sultan, P. (2013). Medicinal importance of genus *Origanum*: A review. *J. Pharmacognosy Phytother*, 5(10), 170-177.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M. ve Babaç, M.T. (2012). Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul.
- Kokkini, S., Karousou, R., Dardioti, A., Krigas, N., and Lanaras, T. (1997). Autumn essential oils of Greek oregano. *Phytochemistry*, 44, 883-886.
- Marzi, V. (1996). Agricultural practices of oregano. Proceedings of the TPGRI International Workshop on Oregano. 8-12 May, Bari, Italy.
- Özhatay, N., M. Koyuncu, S. Atay ve Byfield, A. (1997). Türkiye'nin Doğal Tıbbi Bitkilerinin Ticareti Hakkında Bir Çalışma. İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, İstanbul
- Özkan, G., Baydar, H., and 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.
- Ph. Eur. (1975). *European Pharmacopoeia*. Maissonneuve Sainteruffine, 3, 68.
- SAS (1999). SAS Institute Inc., SAS/STAT User's Guide, Version 8, SAS Institute Inc., Cary, NC.
- TUİK (2020). Türkiye İstatistik Kurumu, www.tuik.gov.tr (Erişim tarihi: 11.08.2020)