

Bazı Kekik Türlerinin Uçucu Yağ Bileşimi Üzerinde Araştırma

Prof. Dr. Ayten DOĞAN — Dr. Ali BAYRAK — Dr. Attila AKGÜL

A.Ü. Ziraat Fakültesi TÜT. Bölümü — ANKARA

A.Ü. Ziraat Fakültesi TÜT. Bölümü — ANKARA

Atatürk Üniv. Zir. Fak. TÜT Bölümü — ERZURUM

ÖZET

Doğal floradan toplanan 4 farklı kekik türünün uçucu yağ bileşenleri gaz kromatografisi yardımıyla belirlenmiştir. Erzurum'dan sağlanan *Thymus rariflorus*'da 23 ve *T. parviflorus*'da 22, Ankara'dan alınan *T. serpyllum*'da 23, Datça'dan toplanan *T. capitatus*'da 17 bileşen teşhis edilmiştir. Uçucu yağların oksijenli bileşenleri, örneklerin % 70.23 - 94.40'ını oluşturmaktadır. Bunlardan timol % 52.68 ile *T. serpyllum*'un, karvakrol % 49.60 ile *T. capitatus*'un ana bileşenidir. Erzurum türlerinde ise bu bileşenlerin miktarları birbirine yakındır. Timol ve karvakrol sırasıyla *T. rariflorus*'da % 29.61, % 31.71; *T. parviflorus*'da % 36.26, % 26.10. Ayrıca bu türlerde α -terpinen ve p-simen, *T. serpyllum*'da terpinen-4-ol ve borneol, *T. capitatus*'da ise linalol ve linalil asetat daha fazla bulunan bileşenlerdir.

GİRİŞ

Uçucu yağlar ve bileşenlerinden gıda ürünlerinde çeşitli amaçlarla faydalanılır. Doğal kokulu bu maddeler ürüne çekici bir aroma vermek, azalmış veya mevcut aromayı artırmak, istenmeyen kokuları örtmek, taklit ürünleri oluşturmak için kullanılırlar. Bu bileşenler, ayrıca antimikrobiyel etkiye de sahiptirler.

Bunlar; ilaç, parfüm, gıda, kimya ve madencilik sektörlerinde de oldukça yaygın bir şekilde kullanılır. Dolayısıyla bu endüstri dallarının ham maddelerini veya yardımcı maddelerini oluştururlar.

Kokulu bitkilerden elde edilen uçucu yağlar yukarıda bildirilen amaçlarla kullanıldığı gibi, kurutulmuş bitkiler işlenmeksizin gıdalarda baharat şeklinde de kullanılır.

Ülkemizin değişik iklim ve toprak özellikleri doğal olarak bir çok baharat ve kokulu bitki türünün yetişmesine izin vermektedir.

İyi bir materyalden kaliteli ürün alınacağı kuralından hareketle, kokulu bitkilerden elde edilen uçucu yağ bileşenlerinin miktar ve çeşitlerini tesbit etmek yerinde olacaktır. Böylece, doğal floradaki hammadde kaynaklarımızın ne kadar iyi nitelikli ve kaliteli ürün vermeye uygun olduğu görülecektir.

Kekik adı altında, kurutulmuş bitki olarak ihraç edilen miktar 1981 yılı verilerine göre 1332 ton olup, bunun değeri 1.971.441 dolar-dır. Ancak bu ürünün büyük kısmını, Türkiye'de kekik olarak bilinen ve kullanılan, *Origanum* ve *Satureja* türleri oluşturmaktadır. Az sayıda ve ilkel küçük işletmelerde üretilen önemsiz miktarlardaki uçucu yağlarında yine *Thymus* (kekik) türlerinden elde edilmediği söylenebilir.

Bu çalışmayla, Türkiye'de yetişen bazı kekik türlerinin timol ve diğer bileşenlerini belirlemek amaçlanmıştır.

LİTERATÜR ÖZETİ

Kekik (*Thymus* ssp.) Labiatae familyasından, çok eski tarihi geçmişe sahip bir bitkidir. Adı Yunanca thymon kelimesinden gelmektedir (DOUGLAS 1971).

Bu familyanın ekonomik önemi büyüktür. Ticarete *T. vulgaris* L. ve *T. zygis* L. den yararlanılır. Yani ticari değere daha çok *T. vulgaris* uçucu yağı sahiptir. *T. serpyllum* L. yabancı bir kekik türüdür. *T. satureioides* Cass. Fas kekiği olarak bilinir ve bu orijinden gelmektedir (LAWRENCE 1977).

Kekik, Mayıs - Eylül aylarında çiçek açar, çok yıllık, dallanma özelliği gösterir, yol kenarlarında kurak yerlerde ve hatta yüksek dağlarda yetişir. Türkiye'de özellikle Bursa, İzmit, Doğu Karadeniz ve Kayseri yörelerinde yetişmektedir (BAYTOP 1963) Her bitkide bulunan etken maddeler bitkilerin birbirlerinden ayrılmalarını sağladıklarından kekikleri diğer bitkilerden ayıran en büyük özellikte uçucu ya-

ğında bulunan timol ve karvakrol maddeleridir. Timol ve karvakrol fenolik maddelerden olup özellikle timol antiseptik özelliği nedeniyle çok önem taşır ve kekiği bu fenolik maddeler karakterize eder.

BAYTOP (1963) kekik uçucu yağının uyarıcı, sinir sistemini kuvvetlendirici ve antiseptik özellikleri nedeniyle kullanılması yanında doğrudan doğruya baharat olarakta kullanıldığını, hatta bunun yerine kekik adı altında Mercanköşk (*Origanum*) türlerinin baharat olarak satıldığını bildirmektedir.

Yüzde 30 - 60 timol ve karvakrol bulunduran *Thymus vulgaris* uçucu yağı, dezenfektan, antiseptik olarak bir çok preparasyonlara, ağız sularına ve diş macunlarına girer ve cildi uyarır (BERK 1953). MIQUEL ve ark. (1976) Fas kekik, (*T. satureioides* Cass.) uçucu yağının bileşenleri üzerinde yaptıkları bir araştırmada, kekik uçucu yağının kuvvetli bir bakterisit etkisi yanında öksürük şuruplarında ve dişmacunlarında kullanıldığı, ayrıca Fas'ta zeytin yağı ile masere edilmiş kekiğin yara tedavisinde iyi sonuç verdiğini bildirmektedirler.

Kekik yağı, *T. vulgaris* L., *T. zygis* L. ve bazende diğer ilgili türlerden elde edilir, Timol, her ne kadar kekik yağının etken maddesi ise de bundaki artış ve azalış doğrudan doğruya damıtılacak bitki materyalinin orijinine bağlıdır. (LAWRENCE 1976).

İnce tabaka, gaz kromatografi ve infrared spektroskopi gibi modern analitik tekniklerle çalışan KARAWYA ve HIFNAWY (1974) Mısır kekik yağının analizini yaparak, özellikleri bilinen 3 ayrı kekik yağı ile karşılaştırdılar. Bunun sonunda timol ve karvakrol bileşenlerinin uygun oranlarda olduğunu bildirmişlerdir. ALWRENCE (1976) ise Mısır kekik yağının monoterpen hidrokarbon ve linalol'ca daha zengin olduğunu belirtmiştir.

HERRISET ve ark. (1973 a), dört kekik türü üzerinde yaptıkları çalışmada, kekikler arasındaki değişimi gaz kromatografi ile saptamışlardır. Araştırmacılara göre farklı tür uçucu yağların bileşimi kalitatif olarak farklı bulunmamış, kantitatif açıdan ise türleri ayırtetmeye

İmkan verecek düzeyde belirgin farklılıklar gözlenmiştir. Bu dört kekik türünün kromatogramları HERRISET ve ark. (1973 b) 2. bir araştırmasında verilmiş olup, buradan kekik türlerinin farklı olduğu anlaşılmaktadır. Örneğin, *T. vulgaris*'te timol ve terpinen - 4 - ol; *T. zygis* ve *T. serpyllum*'da timol, linalol ve linalil asetat; *T. satureioides*'te timol, borneol ve α -terpineol en çok bulunan bileşenlerdir.

MIQUEL ve ark. (1976) Fas kekik (*T. satureioides*) yağında gaz ve kolon kromatografi ve IR spektroskopi kombinasyonu ile yaptıkları çalışmada aşağıdaki bileşenleri kantitatif olarak saptamışlardır. Kamfen % 5.43, terpinen - 4 - ol % 4.81, karyofillen % 6.44, α -terpineol % 12.24, borneol % 26.22, timol % 19.23 ve karvakrol % 4.25,

KASUMOV (1982)'a göre kekik (*Thymus rariflorus*) uçucu yağ miktarı, vejetasyona, deniz seviyesinden yüksekliğe ve bitkinin gelişme durumuna bağlıdır. Yapılan çalışmada asit sayısının 4.75 mg/% KOH, ester miktarının 14.5 mg % NaOH, asetilasyondan sonra ester miktarının 220.84 mg NaOH, olup yağda saptanan 27 bileşenden timol % 39.48, karvakrol % 11.06 olduğu belirtilmiştir.

Thymus vulgaris kekik üzerinde çalışan MONTES GUYOT ve ark. (1981) Şili orijinli kekik yağında % 43 karvakrol, % 41 p-simol ve % 1'den az α -pipen, kamfen, β -pinen, l-limonen, d-limonen, fenkon, sitronellal, terpineol, borneol, sitral, anetol ve etil öjenol bulmuşlardır.

Bu çalışmadan üç yıl önce Hindistan'da *Thymus serpyllum* kekik üzerinde yapılan bir çalışmada uçucu yağın bilinmeyen 6 terpen bileşenine karşılık 17 bileşen teşhis edilmiştir (AGARWAL ve MATHELA 1978).

SENDRA ve CUNAT (1980) fraksiyon, gaz kromatografi, infrared spektroskopi ve maspektrometre kombinasyonu ile İspanya kaynaklı origanum (*Coridothymus capitatus* = *Thymus capitatus*) yağının analiz ederek % 10-20 arasında değişen miktarlarda P-simen, α -terpinen, linalol ve karyofillen bulurken, timol ve karvakrol bulunmamıştır.

Aynı türün Yunan orijinli olanının uçucu yağı üzerinde çalışan PAPAGEORGIOU ve ARGYRIADOU (1981) cam kapillar kolonlu gaz kromatografisi ve masspektrometre kombinasyonu ile daha önce bilinmeyen 22 eser miktarındaki bileşeni saptamışlardır.

Türkiye *T. capitatus*'ları üzerinde çalışma yapan İLİSULU (1980) timol'un çiçekli kısmında % 1.32 - 18.77, meyveli kısmında % 1.12 - 22.27, karvakrolun yine çiçekli kısmında % 49.69 % 60.80 meyveli kısmında % 44.32 - 57.65 aralığında değiştiğini bildirmiştir.

RAVID ve PUTIEVSKY (1983) *Thymus capitatus* (*Coridathymus capitatus*) uçucu yağı üzerinde yaptığı çalışmada % 2.9 α -pinen, % 3.0 mirsen, % 3.2 α -terpinen, % 19.4 δ -terpinen, % 60 p-simen, % 50 karyofillen, % 39.3 timol ve % 12.7 karvakrol bulunduğunu belirtmiştir.

Yapılan literatür taramalarında *T. parviflorus* L. ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

MATERYAL ve METOT

A. MATERYAL

Araştırmada kullanılan materyaller 1983-84 yıllarında, *Thymus serpyllum* L. Ankara - Çubuk barajı çevresinden, *Thymus rariflorus* L. ve *Thymus parviflorus* L. Erzurum civarından, *Thymus capitatus* (L.) Hoffm. ex Link.) Datça'dan toplanarak teşhisleri yapılmış ve damıtılarak uçucu yağları alınmıştır.

Elde edilen uçucu yağları Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra, kahve renkli şişelerde analize kadar buzdolabında saklanmıştır.

B. METOT

Kekik uçucu yağları direkt olarak gaz kromatografisine enjekte edilerek analiz edilmişlerdir. Yağların analizinde Model 3700 Varian gaz kromatografisi kullanılmıştır.

Çalışma Şartları Şöyledir.

Sabit gaz : % 10 Carbowax 20 M

Destek madde :

Chromosorb W/AW, 80 - 100 mesh
Kolon : Paslanmaz çelik, 4 m ve 1/8 inç.

Sıcaklıklar

Kolon : 70°C, 2°C/dak., 195°C

Enjektör : 200°C

Dedektör : 200°C

Gaz akışları

N_2 : 15 ml/dak.

H_2 : 40 ml/dak.

Hava : 300 ml/dak.

Dedektör : FID

Yazıcı : Varian model 9176

Kağıt hızı : 0.25 cm/dak.

Entegratör : Varian model CDS 111

Ranfe : 10⁻⁹

Attenuation : 8

ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Uçucu Yağların Bileşimi : Değişik illerden toplanan kekiklerin uçucu yağları gaz kromatografisi yardımıyla teşhis edilmiş ve bileşen miktarları saptanarak Cetvel 1'de birarada verilmiştir. Kekik uçucu yağları üzerinde yapılan bu çalışmada *T. rariflorus*'da 23, *T. parviflorus*'da 22, *T. serpyllum*'da 23 ve *T. capitatus*'da 17 bileşen belirlenmiştir. Ancak bazı bileşenler her yağda bulunamamış bazılarıda teşhis edilememiştir.

Kekik yağlarının ana bileşenleri olan timol ve karvakrol sırasıyla % 29.61, % 31.71; % 36.26, % 26.10; % 52.68, % 9.52; % 0.99, % 49.60 dir. Diğer önemli bileşenler α -pinen, Δ_3 -karen, α -terpinen, limonen, δ -terpinen, p-simen, linalol, linalil asetat, kafur, β -karyofillen, terpinen-4-ol, borneol, sitronellol, jeralil asetat, jeraliol ve transanetol dür.

Cetvel 1'de görüldüğü gibi, *T. serpyllum* uçucu yağında en fazla timol (% 52.68) bulunmuştur. MATHELA ve ark. (1980) bir Hindistan numunesinde timol oranını daha yüksek (% 60) bulmuşlardır. Yine aynı türün uçucu yağında, LAWRENCE (1980)'e göre, timol miktarı % 0.2 - % 16.7 arasında değişebilmektedir. Bu numunede belirlenen % 9.52 karvakrol oranı ise, adı geçen araştırmacıya göre çok farklı olabilmektedir (% eser - % 36.9).

Çetvel 1. Farklı Kekik Türlerinin Uçucu Yağ Bileşenleri (%)

Bileşen	<i>T. rariflorus</i>	<i>T. parviflorus</i>	<i>T. serpyllum</i>	<i>T. capitatus</i>
α - pinen	2.88	2.50	0.45	0.83
Kamfen	0.99	0.79	0.65	1.07
β - pinen	0.57	0.48	0.14	—
Sabinen	—	—	—	0.23
Δ_3 - Karen	1.19	1.39	0.28	—
α - Fellandren	—	—	—	0.05
α - Terpinen	1.67	1.63	0.30	0.83
Mirsen	0.19	0.18	0.12	0.10
1.8 - Sineol	—	—	—	0.95
Limonen	2.32	2.48	0.97	0.21
δ - Terpinen	7.08	7.58	0.86	0.46
P-Simen	10.69	9.67	3.59	—
Fenkon	0.01	—	—	—
Nonanal	0.14	0.14	0.16	—
Sitronellal	0.69	0.52	0.83	0.32
Linalol	0.14	0.11	0.28	29.07
Kafur	0.53	0.58	1.05	—
Linalil asetat	0.49	0.61	0.64	11.57
Sitronellil asetat	—	—	—	2.00
β - Karyofillen	1.19	1.20	0.39	—
Terpinen - 4 - ol -	1.29	1.25	4.70	0.72
Borneol	2.47	2.63	9.90	—
Terpineol	—	—	0.66	—
Sitronellool	1.43	—	3.27	—
Jeranil asetat	—	1.44	—	—
Jeraniol	0.32	0.62	1.42	—
Trans - Anetol	0.21	0.09	1.04	0.13
Timol	29.61	36.26	52.68	0.99
Karvakrol	31.71	26.10	9.52	49.60

T. rariflorus L. da belirlenen δ -terpinen (% 7.08), P-simen (% 10.69), timol (% 29.61) ve karvakrol (% 31.71) miktarları en çok olan bileşenlerdir. KASUMOV (1982) aynı kekik türü üzerinde gaz kromatografisi ile yaptığı araştırmada % 11.28 P-simen, % 39.48 timol, % 11.06 karvakrol bildirmiştir. Terpinen-4-ol miktarını % 4.57 bildirirken bizim numunemizde bu oran % 1.29 olarak bulunmuştur.

T. capitatus L. uçucu yağında % 49.60 karvakrol, % 11.57 linalil asetat, % 29.07 linalol belirledik. RADIV ve PUTIEVSKY (1983) karvakrol'u % 12.7, linalol'ü % 1.0 olarak bulurken linalil asetat bulunmamıştır. Bizim örneğimizde ise % 0.99 olan timol, aynı araştırmacılar-

ca % 39.3 olarak saptanmıştır. SKRUBIS (1972) ise Yunanistan orijinli aynı türde % 73.6 karvakrol ve % 0.4 timol bulunduğunu bildirmiştir.

Bu sonuçlara göre *T. serpyllum*'da borneol, timol ve karvakrol, *T. rariflorus*, ve *T. parviflorus*'da δ -terpinen, p-simen, timol, ve karvakrol, *T. capitatus*'da linalol, linalil asetat, ve karvakrol en çok bulunan bileşenler olarak tesbit edilmiştir.

Sonuç olarak denebilir ki; aynı tür örneklerin bileşenleri arasındaki farklılıklar her ne kadar mantıklı ise de, aynı türlerin bu derece varyasyonu vejetasyon süresine, denizden yük-

seklige, toprak ve iklimle baglanabilir. Yahuatta bu bileşen farklılıkları bitkinin orijininde aranmalıdır.

SUMMARY

«A Study on the Components of Thyme Essential Oils from Some Turkish Species»

The plants were collected in the natural flora and identified the components of their essential oils by gas chromatography. The oxygenated components of the essential oils

varied from 70.23 % to 94.40 %. Tymol is the main component of *T. serpyllum* and *T. capitatus* oils. *T. rariflorus* and *T. parviflorus* oils contained, approximately in same quantities of thymol and carvacrol. In addition, there are a remarkable qualitative and quantitative differences among the other important components according to the different samples. α -terpinene and p-cymene in *T. rariflorus* and *T. parviflorus*, terpinen-4-ol and borneol in *T. serpyllum*, linalool and linalyl acetate in *T. capitatus* were identified as the other important components.

KAYNAKLAR

- AGARWAL, I.; C.S. MATHELA 1978. Chemical Composition of essential oil of *Thymus serpyllum* Linn. Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A. 48 (3) 143-6 (Eng.) CA 92: 11038 K. 1980.
- ANONYMOUS 1981. İhracat ve İthalat Yılığı. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü.
- BAYTOP, T. 1963. Türkiye'nin Tıbbi ve Zehirli Bitkileri. İstanbul Üniv. Yayınları No: 1039, 499. İsmail Akgün Matbaası, İstanbul.
- BERK, A. 1953. Başlıca Esanslar Hüsnütabiat Matbaası - İstanbul
- DOUGLAS, J.S. 1971. Cultivating Condiment and Seasoning Plants for Flavours and Essential Oils. The Flavour Industry, 222-225.
- HERRISET, A., J. JOLIVET and P. REY, 1973 a. Differentiation de quelques huiles essentielles présentant une constitution voisine VIII. Essences de divers *Thymus*. Plantes Medicinal. Phytotherap. 7, 37 - 47.
- HERRISET, A., J. JOLIVET and P. REY, 1973 b. IX. A propos de la Chromatographie en phase gazeuse des essences de *Thymus*. Plantes Medicinal. Phytotherap. 7, 114-120 In Perfumer and Flavorist. 3 - 7, 1977.
- İLİSULU, F. 1980 *Thymus capitatus* (L.) Hoffm et Link. Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar. Doktora Tezi, A.Ü. Ecz. Fak. Farmakognozi ve Far. Bot. Böl.
- KARAWYA, M.S. and J.S. HIFNAWY. 1974. Analytical study of the volatile oil of *thymus vulgaris* L. growing in Egypt. J.A.O.A.C. 59, 997 - 1001. In Perfumer and Flavorist Vol. 1, 45 - 46, 1976.
- KASUMOV, F. Yu. 1982. Essential Oil of *Thymus rariflorus*. Maslo-Zhir. Prom st. (7), 36-7 (Russ.) CA. 97: 115149 a 1982.
- LAWRENCE, B.M. 1976. Recent Progress in Essential Oils. Perfumer and Flavorist. Vol. 1, 45 - 46.
- LAWRENCE, B.M. 1977. Recent Progress in Essential Oil. Perfumer and Flavorist. Vol. 2. 3 - 7.
- LAWRENCE, B.M. 1980. The Existence of Infrasppecific differences in specific genera in the labiatae family. Paper No. 35 VII. th Inter. Congress of Essen. Oils, Cannes, Oct. France. In Perfum. an Flavorist, Vol. 6, 34, 1981.
- MATHELA, C.S.; I. AGARWAL 1980. Composition of Essential Oil of *Thymus serpyllum* L. J. Indian Chem. Soc., 57, 1249 - 1250. In Perfumer and Flavorist, Vol. 6, 34 1981.
- MIQUEL, J.D.; H.M.J. RICHARD and F.G. SANDRET 1976. Volatile Constituents of Moroccan Thyme oil. J. Agric. Food Chem. 24, 833 - 835.
- MONTES GUYOT, M.A.; R.L. VALENZUELA, F.T. VILKOMIRSKY, 1981. Essential oil of thyme (*Thymus vulgaris* L.) An. R. Acad. Farm. 47 (3) 285 - 91 (Spain) C.A. 96: 40713 y 1982.
- PAPAGEORGIU, V.P.; N. ARGYRIADOU 1981. Trace Constituents in the Essential Oil of *Thymus capitatus*. Phytochemistry, Vol. 20, 2295 - 2297.
- RAVID, U.; E. PUTIEVSKY 1983. Constituents of Essential Oil from *Majorana syriaca*, *Coridothymus capitatus* and *Satureja thympra*. Planta Medica, Vol. 49, 248-249
- SENDRA, J.M.; P. CUNAT 1980. Volatile Constituents of Spanish Origanum (*Coridothymus capitatus*) Essential Oil. Phytochemistry, Vol. 19, 89 - 92.
- SKRUBIS, B.G., 1972. Seven wild aromatic plants growing in Greece and their essential oils. Flavour Ind. 3, 566 - 568, 571.