

PAPER DETAILS

TITLE: ISPARTA, SÜTÇÜLER BÖLGESİ KEKİK YAGININ KİMYASAL YAPISININ İNCELENMESİ

AUTHORS: Belgin BARDAKÇI, Mustafa YILMAZER

PAGES: 77-82

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/116231>

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 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 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

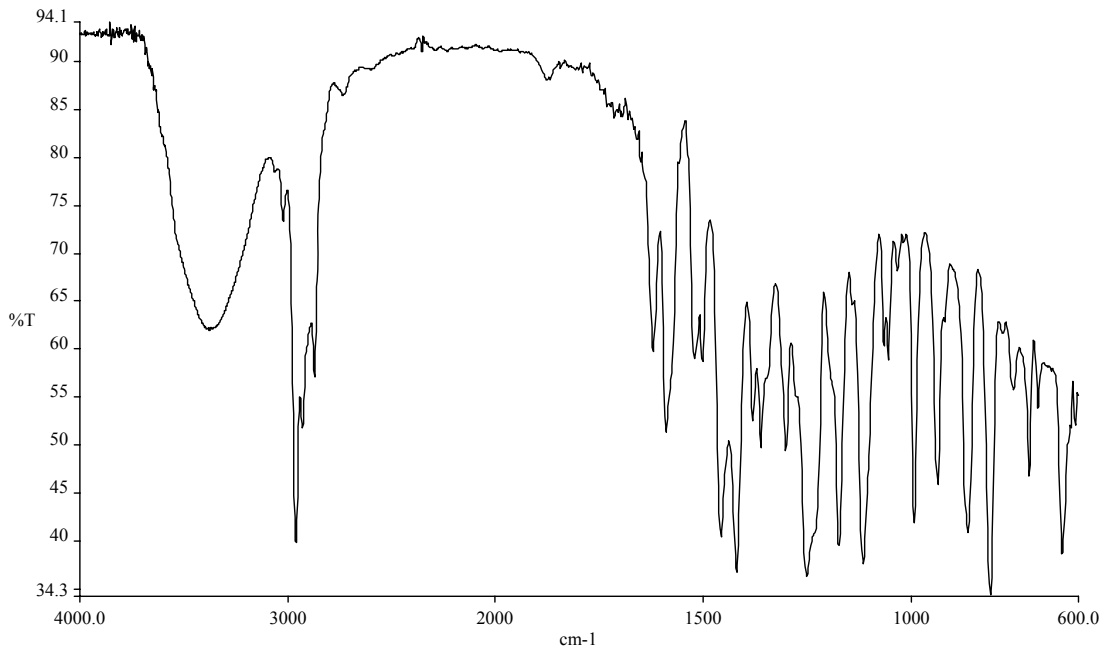
Sütçüler bölgesinde oldukça iyi kalitede yetiştirilmektedir. Günümüzde kekik çeşitlerinin, antioksidan, antikanserijen, antidiyabetik ve antikolestremik (RASOOLİ vd. 2006, KIZIL ve UYAR 2006, KULISIC vd. 2005, JUKIC ve MILOS 2005) özelliği olduğu bilinmektedir. Kekik bileşiminde genel olarak Eterli uçucu 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, Sütçüler 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 (Attenued Total Reflectance) aparatının üzerine periferik şekilde yayılmıştır. 4000-600 cm^{-1} aralıkta, oda sıcaklığında ve 4 cm^{-1} 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. Deneylerde 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- (cm^{-1}))

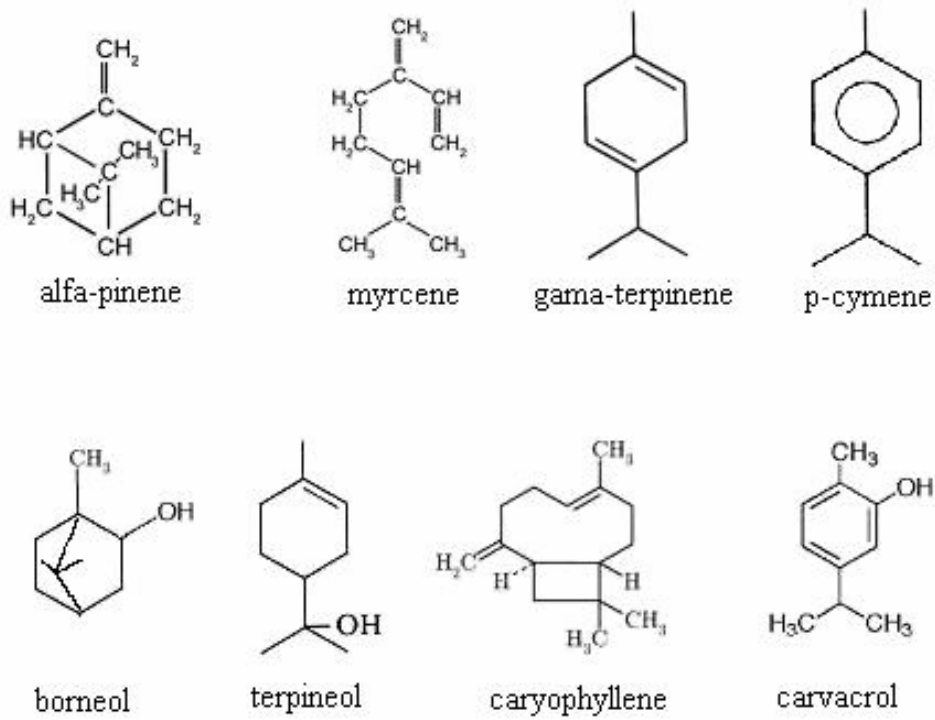
Kekik Yağı (cm^{-1})	Atıf
3375	O-H gerilmesi
2958	CH_3 - asimetric gerilme
2926	$-\text{CH}_2$ - asimetric ve CH_3 - simetric gerilme benzene halkasına bağlı
2868	CH_3 - simetric gerilme ve CH_3 Bükülme
1620	$\text{C}=\text{C}$ simetric gerilme
1457	CH_3 - asimetric bükülme ve $-\text{CH}_2$ - Makaslama
1381	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

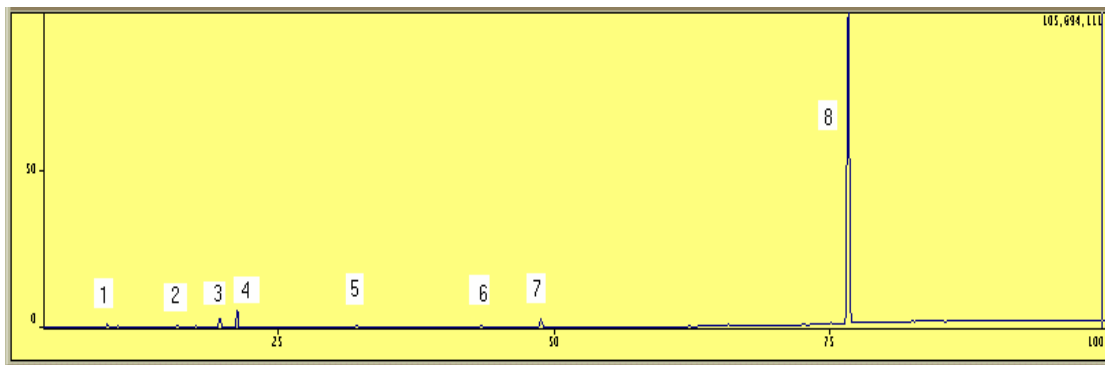
Bileşikler	Kimyasal formülleri	% Oran
α -pinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1.00
β -Myrecene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.50
Gama-terpinen	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1.18
p-cymene	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	2.99
Borneol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	1.65
Terpineol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	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.



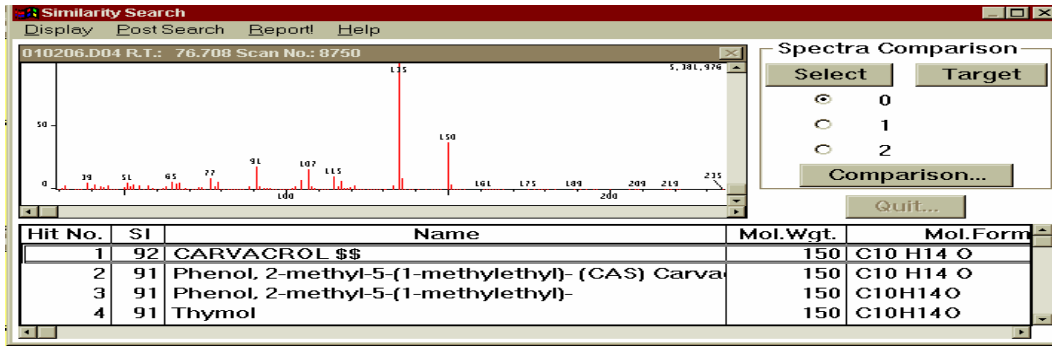
Şekil 2. Kekik yağı temel bileşenlerinin moleküler yapısı

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- α -pinen, 2- β -Myrecene, 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. Cavaracrole (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 cm^{-1} deki band CH_3 -asimetrik gerilmesine atfedilir. 1620 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 cm^{-1} orta şiddetli band (SILVERSTEIN vd. 1991) $-\text{CH}_2$ -asimetrik band olarak tanımlanmıştır. 1457 cm^{-1} deki pik değeri (daha önceki çalışmalarda okalıptus bitkisinde de görülmüştür), CH_3 ve CH_2 bükülme titreşimlerine ait olduğu saptanmıştır (BARANSKA vd.2005). 810 cm^{-1} deki şiddetli pik değeri, düzlem dışı C-H dalgalanma titreşimine ait dalgasayısı olarak tanımlanabilir (SCHULZ vd. 2005). 993 , 1116 ve 1174 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 cm^{-1} de OH gerilmesi spektrumda mevcuttur. 782 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 cm^{-1} bandlar Carvacrol standardında bulunan bandlardır. GC-MS sonucunda Cavaracrol yüzdesinin yüksek olması ve FTIR spektrumlarında Cavaracrola ait bandların bulunması, Sütçüler yöresindeki kekiğin Cavaracrol 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 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
- POTIER 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