

**TİCARİ *ORIGANUM* TÜRLERİNİN
FARMAKOGNOZİK ARAŞTIRMASI**

Ecz. SELDA OFLAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TİCARİ *ORIGANUM* TÜRLERİNİN
FARMAKOGNOZİK ARAŞTIRMASI**

Ecz. Selda OFLAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Anadolu Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Farmakognozi Anabilim Dalı
Temmuz 2001**

Danışman: Prof. Dr. K. Hüsnü Can BAŞER

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Selda OFLAZ'ın Ticari *Origanum* Türlerinin Farmakognozik Araştırması başlıklı Farmakognози Anabilim Dalındaki Yüksek lisans Tezi 04.07.2001 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye(Tez Danışmanı) : Prof Dr. K. Hüsnü Can BAŞER

Üye : Prof. Dr. Neş'e KIRIMER

Üye : Prof. Dr. Gülendarn TÜMEN

Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 02.04.2001 tarih ve 12 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****TİCARİ *ORIGANUM* TÜRLERİNİN FARMAKOGNOZİK ARAŞTIRMASI****SELDA OFLAZ**

**Anadolu Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Farmakognozi Ana Bilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. K. Hüsnü Can BAŞER
Temmuz 2001**

Türkiye'den en çok ihracatı yapılan beş kekik türü *Origanum onites*, *Origanum minutiflorum*, *Origanum vulgare* subsp. *hirtum*, *Origanum majorana*, *Origanum syriacum* var. *bevanii* üzerinde farmakognozik ve kimyasal çalışmalarla bu türler arasındaki ayırıcı özelliklerinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Origanum onites*, *Origanum minutiflorum*, *Origanum syriacum* var. *bevanii*, *Origanum vulgare* subsp. *hirtum*, *Origanum majorana*, Uçucu yağ, Karvakrol, Distilasyon, Mikroskopi

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PHARMACOGNOSIC STUDIES ON COMMERCIAL
ORIGANUM SPECIES****SELDA OFLAZ****Anadolu University
Graduate School of Health Sciences
Pharmacognosy Department****Supervisor: Prof. Dr. K. Hüsnü Can BAŞER
July 2001**

Pharmacognosic and chemical studies have been carried out on the most widely traded five *Origanum* species (*Origanum onites*, *Origanum minutiflorum*, *Origanum vulgare* subsp. *hirtum*, *Origanum majorana*, *Origanum syriacum* var. *bevanii*) of Turkey with a view to determine diagnostic features to differentiate them from each other. Microscopical examination of their powdered forms was performed and their essential oils were analysed to determine their compositions.

Keywords: *Origanum onites*, *Origanum minutiflorum*, *Origanum syriacum* var. *bevanii*, *Origanum vulgare* subsp. *hirtum*, *Origanum majorana*, Carvacrol, Essential oils, Distillation, Microscopy.

TEŞEKKÜR

Tez konumu belirleyen ve tez çalışmalarım süresince yanımda olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen hocam Prof. Dr. K. Hüsnü Can BAŞER'e gösterdiği anlayış, sabır ve emek için çok teşekkür ederim.

Tez sürem boyunca bilgisinden faydalandığım hocam Prof. Dr. Neş'e KIRIMER'e, Tez çalışmam için gerekli diagnostik özelliklerin belirlenmesinde benden yardımlarını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Fehmiye KOCA'ya,

GC ve GC/MS analizlerini yapan Yard. Doç. Dr. Mine KÜRKÇÜOĞLU, Yard. Doç. Dr. Betül DEMİRCİ, Uzman Kimyager Fatoş AKSAN ve Arş. Grv. Nurhayat TABANCA'ya,

Arazi çalışmalarım sırasında bana büyük yardımları olan Çandır Orman İşletmesine, İşletme Müdürü Zafer Bey'e, Güümü, Çandır, Sarımelimetler Kooperatif Başkanlarına ve ayrıca Çandır köyü Muhtarına, Isparta Gülbirlik çalışanlarına,

İzmir'deki incelemelerimde yardımlarını esirgemeyen KÜTAŞ Genel Müdürü Cavit KAYHAN ve TÜREER TARIM'a; Özer TÜREER, Ziraat Mühendisi Deniz TÜVAY ve diğer TÜREER TARIM çalışanlarına,

Antalya'da arazi çalışmalarım sırasında ve bazı bitkilerimin temininde bana yardımcı olan Ecz. Ertuğrul ÖZBİLEN'e, ayrıca YILMAZ TARIM'a,

Tez için gerekli fotoğrafların çekimini gerçekleştiren Arş. Grv. Seval KORKMAZ'a,

Çizimlerde büyük yardımları olan Arş. Grv. Öznur ARSLANDERE ve İlham ERÖZ'e,

Tez için gerekli madde temininde yardımcı olan Analitik Kimya Asistanlarına, Çalışmalarım süresince benden manevi desteğini hiç esirgemeyen arkadaşlarıma (İlham, Nurgül, Öznur, Şule) ve tüm TBAM ailesine teşekkür ederim.

Sevgili ailem, başta annem ve babam, ve Hakan hep yanımda oldunuz. Sizlere ne kadar teşekkür etsem azdır. İyi ki varsınız...

Selda OFLAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Uçucu Yağların Tanımı ve Özellikleri	3
2.1.1. Uçucu Yağların Yapısı	5
2.1.2. Uçucu Yağların Oluşumu	8
2.2. Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri	8
2.2.1. Distilasyon	9
2.2.2. Çözücü Ekstraksiyonu	11
2.2.3. Sıkma ile Yapılan Mekanik Ekstraksiyon	13
2.3. Botanik Özellikler	14
2.3.1. Labiatae Familyasının Genel Özellikleri	14
2.3.2. <i>Origanum</i> 'un Kısa Taksonomik Tarihi ve Yayılışı	14
2.3.3. <i>Origanum</i> Cinsinin Genel Özellikleri	15
2.3.4. Türkiye'nin <i>Origanum</i> Türleri	15
2.3.5. Ticari <i>Origanum</i> türlerinin Botanik Özellikleri	17
2.4. Türkiye'de Yetişen <i>Origanum</i> türleri üzerinde Yapılmış olan Kimyasal Çalışmalar	20
2.5. <i>Origanum</i> Türlerinin Kullanımı	22
2.6. Kekik İhracatı	24

(Devamı) İÇİNDEKİLER

Sayfa

3. GEREÇ VE YÖNTEMLER	26
3.1.Kullanılan Bitkisel Materyal, Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	26
3.1.1. Kullanılan Bitkisel Materyal	26
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	27
3.1.3. Kullanılan Aletler	27
3.2. Deneysel Çalışma	27
3.2.1. Su Miktar Tayini	27
3.2.2. Distilasyon İşlemleri	28
3.2.3. Tanıtıcı Özelliklerin Belirlenmesi	29
3.2.4. Kalsiyum oksalat Kristallerinin Belirlenmesi	29
3.2.5. Analitik Çalışmalar	29
4. GÖZLEMLER	33
4.1. <i>Origanum minutiflorum</i> Hasatına Dair Gözlemler	33
5. DENEYSEL BULGULAR	38
5.1. Su Tayini	38
5.2. Uçucu Yağ Eldesi	38
5.3. Mikroskopta Belirlenen Tanıtıcı Özellikler	38
5.4. Uçucu Yağlar Üzerine Yapılan Fizikokimyasal Çalışmalar	50
5.5. GC Analiz Sonuçları	51
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	56
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1.	Volumetrik Su Tayin Apareyi	28
3.2.	Clevenger apareyi	28
4.1.	Kekik Toplayan Köylü	35
4.2.	Yaylada Kurutulmuş Kekik	35
4.3.	Toplanan Kekiklerin Yayladan Nakliyesi	36
4.4.	Ev Önünde Yapılan Kurutma	36
4.5.	Kurutulmuş Kekik Çuvalı	37
5.1.	<i>O. onites</i> , herba tozu	42
5.2.	<i>O. vulgare</i> subsp. <i>hirtum</i> , herba tozu	43
5.3.	<i>O. minutiflorum</i> , herba tozu	44
5.4.	<i>O. majorana</i> , herba tozu	45
5.5.	<i>O. syriacum</i> var. <i>bevanii</i> , herba tozu	46
5.6.	<i>O. onites</i> , Salgı tüyleri	47
5.7.	<i>O. onites</i> , Labiatae tipi Salgı tüyü	47
5.8.	<i>O. majorana</i> , Labiatae tipi Salgı tüyü	47
5.9.a	<i>O. onites</i> 'te Kalsiyum oksalat Kristalleri	48
5.9.b	<i>O. onites</i> 'te Kalsiyum oksalat Kristalleri	48
5.10.	<i>O. minutiflorum</i> , herba tozu	49
5.11.	<i>O. vulgare</i> subsp. <i>hirtum</i> , yaprak yüzeysel kesiti	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Terpenlerin Sınıflandırılması	6
2.2.	<i>O. vulgare</i> alt türlerinde Uçucu Yağ Verimleri ve Ana Bileşikler	22
2.3.	Ticari <i>Origanum</i> türlerinin Kullanımı ve Yerel İsimleri	23
2.4.	Türkiye'nin Yıllara Göre Kekik İhraç Değerleri	25
3.1.	Bitki Materyalleri ve ESSE Numaraları	26
5.1.	Beş <i>Origanum</i> Türüne ait Mikroskopik Ölçümler	41
5.2.	Uçucu Yağların Fizikokimyasal özellikleri	50
5.3.	<i>O. onites</i> Uçucu Yağı, GC Analiz Sonuçları	51
5.4.	<i>O. vulgare</i> subsp. <i>hirtum</i> Uçucu Yağı, GC Analiz Sonuçları	52
5.5.	<i>O. minutiflorum</i> Uçucu Yağı, GC Analiz Sonuçları	53
5.6.	<i>O. syriacum</i> var. <i>bevanii</i> Uçucu Yağı, GC Analiz Sonuçları	54
5.7.	<i>O. majorana</i> Uçucu Yağı, GC Analiz Sonuçları	55
6.1	Diagnostik (Tanıtıcı) Özellikler	58
6.2.	Tayin Anahtarı	59
6.3.	Beş <i>Origanum</i> Türünün Uçucu Yağ Ana Bileşikleri ve % verim	60

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CA	: Chemical Abstract
GC	: Gaz Kromatografisi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
K.N	: Kaynak Numarası

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya üzerinde 750.000 cins çiçekli ya da tohumlu bitkinin olduğu düşünülmektedir. Halen kayıtlı tür sayısının 300.000-750.000 arasında değiştiği tahmin edilmektedir. Ancak dünyada 2000, Batı Avrupa'da ise 400 kadar bitkinin ticareti yapılmaktadır (1, 2).

Türkiye coğrafi konumu itibarı ile zengin bir floraya sahiptir. Akdeniz, İran-Turan, Avrupa-Sibirya gibi üç farklı fitocoğrafik alanda ve Akdeniz, Avrupa ve Okyanus iklimleri gibi üç önemli iklimsel kuşağın ortasında yer alışı ülkemizi bitki biyoçeşitliliği ve bilhassa endemik bitkiler açısından zengin bir ülke haline getirmiştir (2). Türkiye florası incelendiğinde Batı ve Güney Anadolu Bölgelerinin uçucu yağ içeren bitkilerce zengin olduğu gözlenir. Bu bölgelerde Labiatae familyasına ait bitkiler çoğunluktadır. Anadolu halkı bu bitkileri yüzyıllardan beri gıda, baharat ve ilaç olarak kullanmaktadır (3, 4).

Labiatae familyasının önemli bir üyesi olan *Origanum* yani yerel adı ile “kekik” Türkiye’de yetişen ve pazarı olan bitkilerimizden biridir. Baharat olarak kullanılmasının yanı sıra tıbbi kullanımı da mevcuttur. Türkiye’nin önemli bitkisel ürünleri arasında yer alır. Türkiye son yıllarda dünyanın en büyük “kekik” üreticisi haline gelmiştir.

Türkiye’de kekik adıyla kullanılan ve ihracatı yapılan cinsler şunlardır: *Origanum*, *Thymus*, *Thymbra*, *Coridothymus* ve *Satureja*.

Bunlardan en çok üretilen, kullanılan ve ihracatı yapılanlar, *Origanum* türleridir. Diğer cinslere ait türler de daha az miktarlarda doğadan toplanıp kullanılmakta veya ihraç edilmektedir. Ancak *Thymus* türleri sadece yetiştikleri yörelerde çay veya baharat olarak kullanılmakta olup ticareti yapılmamaktadır (5,6,7).

Türkiye’de başlıca 5 tür *Origanum*’un ticareti yapılmaktadır. Bunlar:

- *Origanum onites* L.
- *Origanum vulgare* L. subsp. *hirtum* (Link) Ietswaart
- *Origanum minutiflorum* Schwarz et P.H Davis
- *Origanum majorana*

- *Origanum syriacum* var. *bevanii* (Holmes) Ietswaart

Çalışmamızın amacı, bu 5 türden elde edilen drogların Farmakognozik ve kimyasal incelemeye tabi tutularak, aralarında ayırıcı farkların bulunup bulunmadığının belirlenmesidir. Bu türlere ait droglardan uçucu yağlarının eldesi ve bileşiklerinin belirlenmesi de öngörülmüştür. Bunun yanı sıra endemik bir tür olan *Origanum minutiflorum* bitkisi ile ilgili olarak yapılan arazi çalışmalarında derlenen bilgi ve gözlemler fotoğrafları ile sunulmaktadır.

2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde uçucu yağlar ve özellikleri, Labiatae familyası, *Origanum onites* L., *Origanum majorana* L., *Origanum minutiflorum* Schwarz et P.H Davis, *Origanum vulgare* L. subsp. *hirtum* (Link) Ietswaart ve *Origanum syriacum* var. *bevanii* (Holmes) Ietswaart' ın botanik özellikleri, Türkiye'de yayılışları, kullanılışları, uçucu yağlarının bileşimleri ile doğadan toplanmaları ve ihracatları hakkında bilgi verilmektedir.

2.1. Uçucu Yağların Tanımı ve Özellikleri

Uçucu yağlar, biyosentezleri canlı organizmalar tarafından yapılan kompleks yapılı uçucu bileşiklerdir. Buldukları doku matriksinden, distilasyon, sıkma veya ekstraksiyon ile serbest hale geçirilirler.

Uçucu yağların bileşiminde genellikle, hidrokarbonlar ile bunların oksijenli, kükürtlü ve azotlu türevleri, monoterenler, seskiterpenler ve diterpenler bulunur. Bunlar dışında fenil propanoitler, yağ asitleri ve esterlerine de uçucu yağlarda rastlanabilir.

Uçucu yağlar, doğal gereği oda ısısında sıvı halde bulunurlar. Görünüm olarak benzerlikleri bulunan sıvı sabit yağlarla karıştırılmamalıdır. Sabit yağlar doğal lipit karışımlarıdır, fiziksel ve kimyasal olarak uçucu yağlardan ayrılırlar, uçucu değildirler.

Uçucu yağlar genellikle aromatik bitkilerden elde edilirler. Çok azı hayvansal kaynaklardan veya mikroorganizmalardan elde edilir. Kara yosunları, deniz yosunları, mantarlar ve mercanların da uçucu yağ taşıdıkları bilinmektedir.

Akdeniz bölgesi aromatik bitkilerce zengindir. Uçucu yağ içeren başlıca familyalar şunlardır: Coniferae, Pinaceae, Rutaceae, Lauraceae, Myrtaceae, Rosaceae, Labiatae (Lamiaceae), Umbelliferae, Iridaceae, Zingiberaceae ve Graminae, Poaceae, Compositae ve Asteraceae.

Yüksek bitkilerde uçucu yağlar, salgı hücrelerinde, salgı tüylerinde, salgı kanallarında veya salgı cebi boşluklarında bulunur. Bazan uçucu yağ bileşikleri

şekerlerle bağlanmış halde bulunabilir. Böyle durumlarda bir nevi hidroliz ile glikozit bağı koparılarak uçucu yağ bileşikleri serbest hale geçirilmelidir. Bazı hallerde de uçucu yağlar, zamklar veya reçinelerle bir arada bulunurlar. Bu doğal kombinasyonlar, oleogummirezin veya oleorezin diye bilinir (8).

Uçucu yağlar, renksiz, açık sarı renkli, mavimsi, kırmızımsı veya yeşilimsi renkte olabilirler. Uzun süre beklemekle oksitlenebilir, reçineleşebilirler veya renkleri koyulaşabilir. Uçucu yağların çoğu sudan hafiftir ve petrol eteri, hekzan, eter, etanol gibi organik çözücülerin çoğunda çözünürler. Sulu etanolde çözünebilmeleri ise sabit yağdan ayırıcı bir özelliktir. Uçucu yağların belli derecedeki etanolde çözünürlük oranı saflık kontrolünde yardımcı olur.

Uçucu yağların kalitesi genellikle yoğunluk, kırılma indisi, optik çevirme gibi fizikokimyasal özelliklerle belirlenir. Optikçe aktiftirler ve kırılma indisleri yüksektir. Kırılma indisi ve polarize ışığı çevirme derecesindeki farklılıklar uçucu yağın saflığının bozulmuş olduğunu gösterir. Bu özellikler yanında Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrofotometrisi (GC/MS) veya Gaz kromatografisi-Fourier Transform Infrared Spektrofotometrisi (GC/FTIR) gibi modern yöntemlerle belirlenir. Uçucu yağlar, ilaç, gıda, kozmetik ve diğer kimya endüstrilerinde kullanılmaktadır. Uçucu yağ bakımından zengin bitkilerden yiyeceklere tat vermek için ve baharat olarak yararlanılır. Baharatların içerdiği uçucu yağların dijestif enzimlerin (pepsin, lipaz, amilaz benzeri) mide ve bağırsakta salınmasını artırarak gıdaların sindirilmesinde rolü olduğu bilinmektedir.

Eczacılıkta, ilaçların koku ve tatlarını düzeltici olarak uçucu yağ ya da aromatik bitki ekstraları kullanılır. Uçucu yağların tedavi edici özellikleri ise çok eskiye dayanmaktadır. Solunum sistemi ve idrar yolları üzerinde antiseptik ve uyarıcı etkileri vardır. Bu özellikleri ile bir çok preparatın terkibine girerler. Bazı yağlar, böbrek taşlarının düşürülmesinde yardımcıdır. İdrar söktürücü, mideyi, gaz söktürücü, safra ifrazatını artırıcı ve hazmı kolaylaştırıcı etkileri bilinmektedir. Bir kısmı rubefiyon etkisinden dolayı cilde kan çekicidir. Bunların dışında kurt düşürücü, yara iyi edici, enflamasyon giderici, adet söktürücü, ağrı

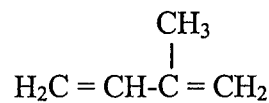
kesici, inhalasyon yoluyla iyileştirici, rahatlatıcı, enfeksiyonları önleyici etkilere sahip uçucu yağlarında varlığı bilinmektedir (9-11).

Uçucu yağlar, parfümeri alanında koku karışımlarının ve aroma kimyasalların hazırlanmasında kullanılırlar.

Uçucu yağların içerdiği çok sayıda bileşikten, özellikle monoterpenik fenollerin bakteri ve mantar üremesini önleyici etkisi vardır. Ayrıca fenolik bileşiklerin vücuttaki serbest radikallerin uzaklaştırılmasında çok yüksek kapasiteye sahip oldukları yani antioksidan özelliklerin bulunduğu gözlenmiştir. Bu maddelere örnek olarak karvakrol, timol, öjenol, izoöjenol verilebilir. Uçucu yağların antioksidan özelliklerinin fenolik yapıdan ileri geldiği düşünülmektedir. Kekik türlerinde mevcut olan ve birbirinin izomeri olan karvakrol ve timol benzer şekilde etki gösterirler. Sentetik antioksidanlar, oksidasyona yol açan istenmeyen değişiklikleri önlemek için gıda endüstrisinde sık kullanılmaktadır. Son yıllarda bu tip maddelere karşı genel bir eğilim belirmiştir. Bu nedenle bitkisel antioksidanlara doğru bir yöneliş söz konusudur. Bitkisel droglardan elde edilen polifenolik içerikli ekstrelerin lipit sistemlerinde güçlü antioksidan etkileri tayin edilmiştir (12, 13).

2.1.1 Uçucu Yağların Yapısı

Uçucu yağlar genellikle terpenoit kökenli hidrokarbonlar ve bunların oksijenli türevlerinden meydana gelmişlerdir. Terpenler, $C_{10}H_{16}$ formülüne uyan maddelerdir. İzopren molekülünün kondensasyonu ile meydana gelir.



İzopren

On karbonlu terpenlere 'monoterpen' adı verilmektedir. 15 karbonlu terpenik bileşikler 'seskiterpen', 20 karbonlular 'diterpen', 30 karbonlular 'triterpen' ve çok sayıda izopren'in kondensasyonu ile meydana gelen terpenler ise politerpen adını almaktadır (14, 15).

Çizelge 2.1. Terpenlerin Sınıflandırılması (16,17)

İzopren Birimlerinin Sayısı	Karbon Sayısı	Sınıf	Belirli Tipler
1	C ₅	İzopren	Hamamelis japonica yaprağı
2	C ₁₀	Monoterpen	Bitkisel uçucu yağlar, monoterpen lakton
3	C ₁₅	Seskiterpen	Uçucu yağlar, seskiterpen lakton
4	C ₂₀	Diterpen	Diterpen asidler, giberellinler
6	C ₃₀	Triterpen	Steroller, triterpenler, saponinler, kalp glikozitleri
8	C ₄₀	Tetraterpen	Karotenler
n	C _n	Politerpen	Kauçuk

Uçucu Yağların içerdiği bileşikler şu şekilde gruplandırılabilirler (10):

1. Hidrokarbonlar

I. Alifatik hidrokarbonlar

II. Aromatik hidrokarbonlar

III. Siklik terpenler

IV. Seskiterpenler

Monosiklik

Bisiklik

Trisiklik

V. Diterpenler

2. Alkoller

I. Alifatik Alkoller

Doymuş alifatik alkoller

Doymamış alifatik alkoller

Alifatik terpen alkol

II. Siklik Terpen Alkol

Monosiklik terpen alkol

Bisiklik terpen alkol

Trisiklik terpen alkol

III. Seskiterpen alkoller

IV. Aromatik alkoller

V. Diğerleri

3. Aldehitler

I. Alifatik aldehitler

Doymuş Alifatik Aldehitler

Doymamış alifatik aldehitler

Alifatik terpen alkoller

II. Siklik terpen aldehit

III. Aromatik aldehit

Heterosiklik aldehit

4. Ketonlar

I. Siklik terpen keton

Monosiklik terpen keton

5. Fenol ve fenol eterleri

6. Kinonlar

7. Asitler

8. Esterler

Terpen Esterleri

Aromatik Esterler

9. Laktonlar

10. Furan türevleri

11. Oksitler

12. Azot ve kükürt içeren bileşikler

2.1.2. Uçucu Yağların Oluşumu

Labiatae familyası bitkileri incelenirse, bu bitkilere ait organların dış yüzeyinde salgı tüylerinin bulunduğu görülür. *Origanum* türlerinde de uçucu yağ yaprak yüzeylerindeki salgı tüyleri ile labiatae tipi salgı tüylerinde bulunur. Tek bir protodermal hücreden oluşan salgı tüyleri baş, sap ve ayak kısımlarından ibarettir. Uçucu yağ oluşumu salgı tüyünün baş kısmını meydana getiren hücreler tarafından gerçekleşir. Yağ, baş kısımdaki hücreler ile kutikula arasındaki boşlukta toplanır ve dıştan gelen bir etki sonucunda kutikula tabakasının yırtılmasıyla uçucu yağ açığa çıkar. Monoterpenler ve seskiterpenler, salgı hücreleri, özel salgı hücreleri salgı bezleri, salgı kanalları gibi yapılar içinde birikir ve salgılanırlar. Bu yapılar yalnızca uçucu yağların biriktirilmesinde değil aynı zamanda bu maddelerin biyosentezinde de rol oynar (18, 21).

2.2. Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri

Uçucu yağlar bitkilerden ısı ve suya hassasiyetlerine, sudaki çözünürlüklerine ve yoğunluklarına bağlı olarak farklı yöntemlerle elde edilebilirler.

Uçucu yağlar genel olarak şu yöntemlerle elde edilmektedir (22):

2.2.1 Distilasyon

- 2.2.1.1. Su distilasyonu
- 2.2.1.2. Buhar distilasyonu
- 2.2.1.3. Su-Buhar distilasyonu
- 2.2.1.4. Kuru distilasyonu
- 2.2.1.5. Hidrodifüzyon

2.2.2. Çözücü Ekstraksiyonu

- 2.2.2.1. Soğuk yağ ile ekstraksiyon (Enfleurage)
- 2.2.2.2. Sıcak yağ ile ekstraksiyon
- 2.2.2.3. Organik Çözücü ile ekstraksiyon
- 2.2.2.4. Sıvılaştırılmış gazlarla ekstraksiyon

2.2.3. Sıkma ile Yapılan Mekanik Ekstraksiyon

2.2.1. Distilasyon

Distilasyon bir karışımda bulunan maddeleri buharlaştırma ve yoğunlaştırma vasıtası ile ayırma metodudur. Uçucu yağların elde edilmesinde en çok kullanılan yöntem distilasyondur. Yöntemde ısı ile oluşan su buharı uçucu yağı birlikte buharlaştırır ve diğer uçucu olmayan bileşiklerden ayırır. Su buharı ile birlikte sürüklenen yağ buharları soğutucuda sıcaklığın düşürülmesi ile yoğunlaştırılır ve toplama kabında (florentin kabı) yoğunluğuna göre suyun üstünde veya altında birikir (23).

2.2.1.1. Su distilasyonu

Su distilasyonu taze ve kuru materyale uygulanabilen bir yöntemdir. Aromatik bitki materyali ve su kaynatılır, oluşan buharlar bir soğutucu vasıtasıyla yoğunlaştırılır. Kaynama sırasında su buharı ile sürüklenen uçucu yağ, soğutucuda yoğunlaşır toplama kabına geldiği zaman yoğunluk farkından dolayı birbirinden ayrılırlar. Yoğunluğu az olan uçucu yağ suyun üstünde birikir (22,23).

2.2.1.2. Buhar distilasyonu

Buhar distilasyonunda kullanılacak olan buhar, distilasyon ünitesinin dışında bulunan bir buhar jeneratöründen elde edilir. Endüstriyel uçucu yağ üretiminde kullanılan ve 'Doğrudan Buhar Distilasyonu' olarak bilinen bu yöntemde materyal delikli tava ya da sepetlere yerleştirilir. Kapalı kap içerisinde, dışarıdan gönderilen su buharı vasıtasıyla materyaldeki uçucu yağ sürüklenip soğutucuda yoğunlaşır. Toplama kabında biriken su ve yağ karışımı yoğunluk farkından dolayı birbirinden ayrılır (22,23).

2.2.1.3. Su-Buhar distilasyonu

Bu yöntemde bitkisel materyal bir ızgara üzerinde bulunur. Buhar, kazanın dibindeki haznede bulunan suyun buharlaştırılmasıyla elde edilir. Bu nedenle buhar distilasyonundan ayrılır. Kazanın alt kısmında, ızgaranın altındaki haznede bulunan su, kazanın altındaki ateş kaynağıyla ısıtılarak buhar meydana getirilir. Bu buhar ızgaranın üzerinde bulunan bitkinin içinden geçerek yağını alır ve sürükler (24).

2.2.1.4. Kuru distilasyon

Bazı bitkiler ısı ile doğrudan temas halinde oldukları zaman bitki içinde bulunan uçucu maddeler parçalanarak distile olur, hiç uçuculuk özelliği olmayan maddelerse parçalanarak uçuculuk özelliği kazanabilirler. Distilasyon ile ayrılan maddeler soğutucu yardımı ile yoğunlaştırılır. Pirojenasyon adı verilen bu metot ile katran eldesi gerçekleştirilir (25).

2.2.1.5. Hidrodifüzyon

Buhar distilasyonuna benzeyen bir yöntemdir. Buharın, üst kısımdan kazana girip, bitkisel materyal arasından geçerek aşağı doğru hareket etmesiyle buhar distilasyonundan ayrılır. Bitkisel materyal kazan içinde bulunan bir sepete yerleştirilir. Sistemin dışında bulunan bir buhar jeneratöründen sistem içine düşük basınçta buhar gönderilir. Üst kısımdan giren buhar materyalin içinden geçerken uçucu yağ alır ve kazanın dip kısmında bulunan soğutucuya gelir. Buharlar burada yoğunlaşır, florentin kabına gelen su ve uçucu yağ birbirinden ayrılır. Kullanım kolaylığına sahip olması, yalnızca düşük basınçta ıslak buhar kullanılması, buhar distilasyonuna kıyasla daha yüksek verim elde edilmesi, distilasyon süresinin kısalığı, masrafın daha az olması, üretilen yağların fiziksel özelliklerinin standart değerlere uygun olması hidrodifüzyonun getirdiği

avantajlardır. Bir dezavantajı ise uçucu olmayan bazı maddelerin yağa geçebilmesidir (24).

2.2.2. Çözücü Ekstraksiyonu

2.2.2.1. Soğuk yağ ile ekstraksiyon

Sabit Yağlar kokulu bitkilerle temas ettirilirse koku bileşiklerini mas ederler. “Enfleurage” denilen bu metot, fizyolojik aktivitesi, hasatını takiben 24 saat ya da daha uzun süre devam eden çiçeklerde uygulanır. Bu metot için önce kokusuz ve kıvamı uygun bir sabit yağ tercih edilmelidir. Bunun için genellikle tercih edilen donyağı ve domuz yağı karışımıdır. Sabit yağ etrafı tahta çerçeve ile kaplanmış cam plak üzerine sıvanır, taze toplanmış olan çiçekler yağ üzerine serilir ve yağ kaplı plak bunun üzerine kapatılır. 24 saat bekletilir, işi biten çiçekler alınıp yenileri konulur. İşlem yağ tamamen doyana dek sürer. Pomat adı verilen bu ürün alkol ile ekstre edilir. Ekstre donma noktasının altında dondurucuda tutulur ve alkolde çözülmüş olan yağ süzülür. Alkolün alçak basınçta geri kazanılmasıyla kalan ürüne “absolü” adı verilir (10).

2.2.2.2. Sıcak Yağ ile Ekstraksiyon

Bazı çiçeklerin koparma ile birlikte fizyolojik aktiviteleri durur. Bu özellikte olan çiçekler belli sıcaklıktaki (60-70°C) yağa daldırıp ekstre edilir. İçindeki uçucu yağı alınan çiçek yerine tazesini yerleştirilir. Yağ doyuncaya dek işlem sürer. Yağ süzülür ve elde edilen ürüne “pommat” adı verilir. Soğuk yağla ekstraksiyona benzer şekilde pomattan alkol ile ekstraksiyon sonucu absolü hazırlanır (10).

2.2.2.3. Organik Çözücü ile Ekstraksiyon

Isıya hassas ve buhar distilasyonu ile eldesi mümkün olmayacak kadar küçük miktarlarda bulunan yağlar bu yöntem ile elde edilir. Taze bitkisel materyaller saf çözücüler ile ekstre edilebilirler. Çözücü olarak petrol eteri, diklorometan, benzen, hekzan, aseton seçilebilir. Bazen iki özel çözücü karışımı tercih edilir. Ancak bir dezavantaj yağlarla beraber albümin, balmumu ve renk maddelerinin de ekstre olmasıdır. Seçilen çözücü uçucu yağı çözer. Yağın tamamen çözülmesi amacı ile bitki kapalı kap içerisinde çözücü ile temasta bırakılır. Gerekirse işlem taze çözücü ile tekrarlanır. Elde edilen ekstre süzülür. Çözücü düşük basınç altında distilasyonla uzaklaştırılır. Elde edilen yarı katı ürün konkret adını alır. Konkretin sıcak etanolle ekstre edilmesi ve alkolün vakum altında uzaklaştırılması ile absölu elde edilir. Çözücü seçiminde dikkat edilecek husus çözücünün inert, ucuz, kolay bulunan ve düşük kaynama noktasına sahip olmasıdır (22, 23).

2.2.2.4. Sıvılaştırılmış Gazlarla Ekstraksiyon

Sıvılaştırılmış gazların kullanıldığı ekstraksiyonlar, ekstrede çözücü bakiyesi kalmadığından tercih edilir. Genellikle karbondioksitin kullanıldığı bu yöntemde, sıvı karbondioksitin kritik noktası 73 kg/cm basınç ve 31°C sıcaklıktır. Yöntem esas olarak kritik noktanın yakınında sıvı hale getirilmiş gazın yüksek basınçlı ekstraksiyon tankının içinde sirkülasyonudur. Basıncın değiştirilmesi veya tamamıyla buharlaştırmak suretiyle çözücünün hemen hemen tamamı uzaklaştırılır. Ayrılan gaz yeniden kullanım için tekrar sıkıştırılır. Karbondioksit, molekül ağırlığı 250'den küçük olan bileşikler için iyi bir çözücüdür. Böyle bileşiklere uçucu yağlardaki hidrokarbonlar ve oksijenli moleküller örnek olarak verilebilir. Molekül ağırlığı 250-400 arasında olan bileşiklerin sıvı karbondioksitte çözünürlüğü düşüktür. Molekül ağırlığı 400'ü aşan bileşikler ise çözünmezler. Sabit yağlar, mumlar, klorofil, pigmentler bu çözücüde çözünmediklerinden ekstraksiyon için kullanışlıdır. Ayrıca ısı uygulanmadığı için

hidroliz, izomerizasyon, polimerizasyon reaksiyonları gözlenmez . Karbondioksit ucuzdur. Toksik değildir. Kolayca yanmaz. Kullanımı kolaydır. Alkoller, aldehitler, esterler, ketonlar için güçlü bir çözücüdür. Elde edilen yağlar bazı hallerde buhar distilasyonu ve çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen yağlardan daha kaliteli addedilir (24-26).

2.2.3. Sıkma ile Yapılan Mekanik Ekstraksiyon

Bazı uçucu yağlar ısıdan etkilenirler ve dolayısıyla distilasyona tabi tutulamazlar. Bilhassa narenciyelerin meyve kabuklarına uygulanan bu teknikte, meyve suyu fabrikalarında uçucu yağ yan olarak kullanılır.

Bu teknik özetle meyve perikarpındaki yağ hücrelerinin parçalanması, yağın suyla yıkanıp emülsiyon haline gelmesi ve gittiği santrüfujlerde ayrılarak saflaştırılması esasına dayanmaktadır. Policitrus ve in-line FMC tipi ekstraktörler endüstride en çok kullanılan tekniklerdir. Avantajları meyve suyunun ve uçucu yağın eş zamanlı olarak elde edilmesidir (23, 27-29).

2.1. Botanik Özellikler

2.2.1. Labiatae (Lamiaceae) Familyasının Genel Özellikleri

Başlıca Akdeniz havzasına yayılmış olan, uçucu yağ taşıyan bir ya da çok yıllık otsu bitkiler veya çalılardır. Salgı tüyleri taşır ve uçucu yağ içerir. Gövde 4 köşeli, yapraklar çoğu zaman basit, bazan parçalı ve dekuzat dizilişlidir. Çiçekler vertisillat durumundadır; zigomorf ve bilabiattır. Uçucu yağ, başı tek sapı çok hücreli salgı tüyleri ile başı 8-16 hücreli ve pul şeklindeki Labiatae tipi salgı tüylerindedir. Hermafrodit olan çiçeklerde kaliks 5 lopluk kalıcı, bazen bilabiattır; korolla bilabiattır, üst dudak bazen eksiktir. Stamen 4 tane, çoğu zaman didinamdır. Bazen 2 stamen bulunur. Ovaryum 2 karpelden meydana gelmiş 4 gözlü ve üst durumludur, her gözde 1 ovül bulunur; stilus ginobaziktir. Meyve 4 nuksa ayrılan bir şizokarp. Dünyada 200 kadar cins'e ait 3200 türle, yurdumuzda ise 45 cins'e ait 556 tür ile temsil edilir.

Tıp ve parfümeri alanında uçucu yağından yararlanılması dolayısıyla önemli bir familyadır. Uçucu yağ, epiderma üzerindeki salgı tüylerinde bulunur. Başı 8-16 hücreli labiatae tipi salgı tüyleri bu familya için karakteristiktir (30,31).

2.3.2. *Origanum* L. 'un Kısa Taksonomik Tarihi ve Yayılışı

Origanum cinsi ilk olarak Linnaeus tarafından, 1754 yılında Tournefort'a atıf yapılarak, *Genera Plantarum*'un 5. baskısında betimlenmiştir. Bu eser aynı yazarın *Species Plantarum*'u (1753) ile birlikte Linnaeus'un cins kavramı hakkındaki düşüncelerini açık olarak yansıtır. Daha sonra çeşitli araştırmacılar *Majorana* ve *Amaracus* cinslerini de ilgili cinsler olarak yayınlamışlar ve *Origanum* cinsinin oluşumuna ve seksiyonlarına yönelik çeşitli hipotezler öne sürmüşlerdir.

Son olarak Ietswaart 1980 yılında yaptığı revizyon çalışmasında *Origanum* için Linnaeus'un geniş konseptini benimsemiştir. Cins on seksiyona bölünerek incelenmiş, hibritlerde dahil olmak üzere o güne kadar bilinen tüm *Origanum* taksonları çalışmaya konu olmuştur.

Bu çalışmaya göre *Origanum* türleri doğal olarak çoğunlukla Akdeniz bölgesinde yetişmektedir. Türkiye'deki türlerin yaklaşık %75'inin Doğu Akdeniz bölgesinde yetiştiği bilinmektedir. En yaygın yayılış gösteren tür *Origanum vulgare*' dir (Sect. *Origanum*). Bu tür batıda Kanarya Adaları, Madeira'dan, doğuda Çin ve Tayvan'a kadar yayılış gösterir. Ancak bu yayılışın doğal mı yoksa insan yapısı mı olduğu belli değildir. Bununla birlikte Amerika kıtasındaki yayılışının insanlar tarafından sağlandığı kuşku götürmez (34).

2.3.3. *Origanum* Cinsinin Genel Özellikleri

Yarı çalimsı ya da çok yıllık otsu, tüylü ya da çıplak bitkiler. Gövde birkaç tane, dik veya yükselici, genellikle dallanmış, yapraklar hemen hemen sapsız ya da az çok saplı, lamina eliptik, ovat, kordat veya küremsi, kenarı tam ya da az çok dişli, tepesi obtus veya akuminat. Yalancı vertisillat 2 veya birkaç çiçekli olup spikulalar halinde toplanmış, spikulalarda genellikle panikula veya yalancı korimbus şeklinde. Brakteler şekil ve büyüklük bakımından yapraklardan daima farklı ve genellikle imbrikat. Çiçekler hermafrodit veya ginodioik. Kaliks değişken, az çok aktinomorf ve 5 dişli, veya zigomorf ve 1-2 dudaklı, 13 ya da yaklaşık 10 damarlı, boğazı genellikle halka şeklinde tüylü. Korolla mor, pembe veya beyaz, az çok eşit 2 dudaklı. Stamen 4, alttaki çift daha uzun. Nukslar küçük, ovoid ve kahverengi (31).

2.3.4. Türkiye'nin *Origanum* Türleri

Origanum cinsinin Türkiye'de 22 türü mevcuttur. Bu türlere ait 22 türe bağlı 32 taksonun hibritler dahil 21'i endemiktir. *Origanum* cinsinin dünyada 52 taksonu kayıtlıdır ve bunların % 60'ı Türkiye'de yayılış gösterir (32, 35).

Türkiye'den kayıtlı *Origanum* taksonları şunlardır (33, 35):

Seksiyon *Amaracus* (Gleditsch) Bentham

1. *O. boissieri* Ietswaart [E]
2. *O. saccatum* Davis [E]

3. *O. solymicum* Davis [E]
4. Seksiyon *Anatolicon* Bentham
5. *O. hypericifolium* Schwartz et Davis [E]
6. *O. sipyleum* L. [E]

Seksiyon *Brevifilamentum* Ietswaart

7. *O. acutidens* (Hand.-Mazz.) Ietswaart [E]
8. *O. bargyli* Mouterde
9. *O. brevidens* (Bornm.) Dinsmore [E]
10. *O. haussknechtii* Boiss. [E]
11. *O. leptocladum* Boiss. [E]
12. *O. rotundifolium* Boiss.
13. *O. munzureense* Kit Tan et Sorger [E]
14. *O. husnucanbaseri* H.Duman, Z.Aytaç et A.Duran [E]

Seksiyon *Longitubus* Ietswaart

15. *O. amanum* Post [E]

Seksiyon *Chilocalyx* (Briq.) Ietswaart

16. *O. bilgeri* Davis [E]
17. *O. micranthum* Vogel [E]
18. *O. minutiflorum* Schwartz et Davis [E]

Seksiyon *Majorana* (Miller) Benth.

19. *O. majorana* L. [Syn.: *O. dubium* Boiss.]
20. *O. onites* L. [Syn.: *O. smyrnaeum* L.]
21. *O. syriacum* var. *bevani* (Holmes) Ietswaart [Syn.: *O. bevani* Holmes]

Seksiyon *Origanum* L.

22. *O. vulgare* L. subsp. *vulgare* [Syn.: *O. creticum* L.]
23. *O. vulgare* L. subsp. *gracile* (Koch) Ietswaart [Syn.: *O. tyttanthum* Gontsch.]

24. *O. vulgare* L. subsp. *hirtum* (Link) Ietswaart [Syn.: *O. heracleoticum* L.]
25. *O. vulgare* L. subsp. *viride* (Boiss.) Hayek [Syn.: *O. heracleoticum* L.]

Seksiyon *Prolaticorolla* Ietswaart

26. *O. laevigatum* Boiss. [E]

Hibritler

27. *Origanum x dolichosiphon* P.H.Davis [*Origanum amanum* Post x *O. laevigatum* Boiss.] [E]
28. *Origanum x intermedium* P.H.Davis [*Origanum sipyleum* L. x *O. onites* L.] [E]
29. *Origanum x symeonis* Mouterde [*Origanum syriacum* L. x *O. laevigatum* Boiss.] [E]
30. *Origanum x intercedens* Rech. fil. [*Origanum vulgare* L. subsp. *hirtum* (Link) Ietswaart x *O. onites* L.]
31. *Origanum x vulgare* L. subsp. *hirtum* (Link) Ietswaart x *Origanum micranthum* Vogel [E]
32. *Origanum x adanense* Baser et Duman [*Origanum laevigatum* Boiss. x *Origanum bargyli* Mouterde] [E]
33. *Origanum x majoricum* Cambess [*Origanum vulgare* L. subsp. *virens* (Hoffm. et Link) Ietswaart x *Origanum majorana* L.] kültür

[E] = Endemik

2.3.5. Ticari *Origanum* Türlerinin Botanik Özellikleri

Origanum onites L.: [Syn: *Origanum smyrnaeum* L., *O. pallidum* Desf., *Majorana smyrnaea* (L) Kostel., *M. onites* (L.) Bentham var. *columnaris* Rech.]

65 cm' ye kadar yükselen çalimsı bitkiler. Dallar gövdede 10 çifte kadar ulaşabilmekte ve en çok 13 cm' uzunlukta. Yapraklar hemen hemen sapsız veya

saplı (sap 6 mm'ye kadar), kordat, ovat veya eliptik, 3-22 x 2-19 mm, \pm sivri uçlu veya uzamış sivri uçlu, kenarlar tam veya çok hafif dişli, damarlar alt yüzde belli belirsiz, spiküller korimb çiçek durumunda, yaklaşık 3-17 x 4 mm uzunlukta. Brakteler obovat veya eliptik, 2-5 x 1.5-4 mm, ucu kütten, uzamış sivriye kadar, kenarları tam veya dişli. Kaliks 2-3 mm. Korolla beyaz, 3-7 mm. Çiçeklenme zamanı: Nisan-Ağustos: Kayalık tepeler ve yamaçlarda, genellikle kireçli topraklarda, deniz seviyesinde 1500 m'ye kadar olan yükseklikte, Ege ve Akdeniz bölgesinde yayılış gösterir (31, 34).

***Origanum vulgare* subsp. *hirtum* (Link) Ietswaart [Syn: *O. heracleoticum* L.]**

Bitki odunsu, çok yıllık, gövde dik, 100 cm'ye kadar yükselir. Genellikle yumuşak tüylü, tüyler yaklaşık 1 mm. Dallar gövde de 10 çifte kadar, 1.5 cm uzunlukta. Yapraklar gövde de 35 çifte kadar, yoğun yumuşak kılsı (tüyler yaklaşık 0.5 mm) sapsız salgı tüyleri belirgin, cm² de 2000 kadar, kenarlar tam veya hafif dişli, yaprak sapı 12 cm'ye kadar. Spika ovoid bazan silindirik, 6 (3-35) mm uzunlukta, 4 (3-6) mm eninde, brakte spika başına 5 (2-25) çift, obovat veya oval, 3 (1.5-5) mm uzunlukta, 1.5 (1-3) mm eninde, \pm otsu, genellikle yumuşak kılsı, bazen tüysüz yeşil, bazen hafif mor. Kaliks 2.5 (2-3.5) mm uzunlukta, korolla 6 (3-7.5) mm uzunlukta, beyaz nadiren hafifçe pembe, stamen sapı en çok 4-5 mm uzunlukta. Çiçeklenme zamanı: Mayıs-Ekim. Makilikler, çam ormanları, boş araziler, duvar kenarları, otsu yamaçlar, kireçli veya kireçsiz topraklarda deniz seviyesinden 1500 m'ler arasında genizş bir alanda (Çanakkale, Balıkesir, Aydın, Manisa, İzmir, Denizli, Muğla, İçel) yayılış gösterir (31,34).

***Origanum majorana* L. [Syn: *Majorana hortensis* Moench, ; *Origanum majoranoides* Willd., *O. dubium* Boiss.; *O. syriacum* L. subsp. *dubium* (Boiss.) Holmboe]**

80 cm'ye kadar yükselen çalimsı bitkiler, kaba yünüksü tüylü. Dallar gövde de 10 çifte kadar, en çok 14 cm uzunlukta. Yapraklar hemen hemen sapsız veya saplı (sap 15 cm'ye kadar), yuvarlağımsı, ovat ya da eliptik, 3-30 x 2-25

mm, genellikle küt uçlu, alt yüzeyde damarlar çok belirgin değil. Spiküller panikulat çiçek durumunda, yaklaşık 3-20 x 3 mm. Kaliksler 2-3.5 mm. Korolla beyaz, 3-7 mm. Çiçeklenme zamanı: Mayıs – Eylül. Kuru yamaçlar ve kayalıklar, bazen kısmen gölgeli olan yerlerde, 400-1500 m' ler arasında Antalya-Anamur yöresinde yayılış gösterir (31, 34).

***Origanum minutiflorum* Schwartz et Davis**

35 cm' ye kadar yükselen kısa yumuşak tüylü (hirtello-pubescent), çalı görünümlü bitkiler, çiçekler çift cinsiyetli veya sadece dişi; dallar gövde de 10 çifte kadar ve 4 cm'ye kadar uzunlukta; yapraklar hemen hemen sapsız veya saplı (sap 6 cm'ye kadar), ovat ya da eliptik, 3-16 x 1-12 mm, ± sivri uçlu. Spiküller yaklaşık 2-8 x 3 mm. Brakte ovat ya da eliptik, 1-3 x 0.5-1.5 mm, ± küt uçlu, kaliks yaklaşık 2 mm ; üst dudak loplulu veya ± enli üçgen dişli (yaklaşık 2/5'i); alt dudak enli üçgen dişli ve uzunluğu ± üst dudak kadar. Korolla beyaz, 2.5-4 mm. Çiçeklenme Temmuz- Ağustos. Kayalık kireçli yamaçlar. Endemik, 1500-1800 m ler arasında Antalya: Kemer, Tahtalı Dağ, Çukur Yayla mevkii; Antalya: Çalbalı Dağı, Kar çukuru ve Feşliken Yaylası arası; Isparta: Sütçüler, Çandır, Söğüt Yaylası; Antalya: Saklıkent yörelerinde yayılış gösterir (31, 34).

***Origanum syriacum* L. var. *bevanii* (Holmes) Ietswaart [Syn. *O. maru* L. f. *viridula* Bornm.]**

90 cm' ye kadar yükselen çalimsı bitkiler, yumuşak tüylü (hirsut-tomentoz). Dallar gövdede 10 çifte ve 10 cm'ye kadar uzunlukta. Yapraklar hemen hemen sapsız veya saplı (sap 8 mm'ye kadar), ± ovat, 5-35 x 4-23 mm, sivri veya küt uçlu, kenarları tam veya çok hafif dişli veya oymalı, damarlar alt yüzde belirgin. Spiküller ± panikulat çiçek durumunda, yaklaşık 5-25 x 4 mm. Brakteler obovat ya da ± eliptik, 2-5 x 1.5-3.5 mm , sivri veya küt uçlu, kenarlar tam veya dişli, kaliks yaklaşık 2.5 mm. Korolla 4.5-7.5 mm. Çiçeklenme zamanı Mayıs-Ekim ayları arasındadır. Kireçli kayalar veya yamaçlar, kısmen gölgede,

2000-2700 m'ler arasında, Hatay: Amanoslar, Mersin: Tarsus, Kahramanmaraş: Büyüksır yörelerinde yayılış gösterir (31, 34).

2.4. Türkiye'de yetişen *Origanum* Türleri Üzerinde Yapılmış Olan Kimyasal Çalışmalar

Batı ve Güney Anadolu'da yaygın olarak bulunan kekik türlerinin içermiş olduğu uçucu yağların kompozisyonları üzerine pek çok çalışma mevcuttur. Hegnauer bir çok *Origanum* türünde uçucu yağ dışında triterpenik asitler, fenoller, şekerler ve yağ asitlerinin olduğunu tespit etmiştir. *O. majorana* uçucu yağında terpenlerin dışında küçük miktarlarda asitler belirlenmiştir. *O. syriacum* ve *O. onites* uçucu yağlarında yüksek miktarda karvakrol ve bulunmuştur. *O. vulgare* subsp. *hirtum* uçucu yağında karvakrol ve timol dışında ursolik asit ve oleonik asit tespit edilmiştir (34).

Türkiye'de yapılan çalışmalarda fenolik monoterpenlerce zengin uçucu yağların Labiatae familyasında bulunduğu görülmektedir. Kekik olarak adlandırılan *Origanum*, *Coridothymus*, *Thymbra*, *Thymus*, *Satureja* cinsine ait türlerde ana bileşikler olarak karvakrol ya da timol belirlenmiştir. *Origanum* türlerinin uçucu yağlarında belirlenen ana bileşiklere göre üç grup altında incelenebilir (7, 35).

Birinci gruptaki *Origanum* türleri, yüksek miktarda p-simen, linalool, timol ve karvakrol içerir. Bu bileşikler çalışılan türlerin % 65 inde bulunurlar. Türk *Origanum* türlerinde önemli miktarlarda bulunmayan timol ise en yüksek miktarda *O. vulgare* subsp. *hirtum*'un bazı örneklerinde bulunmuştur. Timolün aksine prekürsörleri olan p-simen ve γ -terpinen önemli oranda uçucu yağların bileşiminde yerini alır. Özellikle p-simen, *O. saccatum* [Endemik] uçucu yağında % 83.8'lik bir oranda bulunmaktadır. Linalool *O. onites*'in bir kemotipinde yüksek oranda rastlanmıştır. Antalya Bölgesinden toplanan *O. onites*'e ait iki örnekte linalool miktarı % 91-92 bulunmuştur (7).

İkinci gruptaki *Origanum* türleri az sayıda türde bulunan ancak bulunduğu türlerde yüksek yüzdeye sahip olan bileşikler içerir. γ -terpinen, mirsen, borneol,

linalilasetat, *cis*-sabinenhidrat, terpinen-4-ol, β -karyofillen, germakren D, bisiklogermakren bu gruptadır.

Üçüncü grup, Türkiye kökenli *Origanum* uçucu yağlarının tipik minör maddelerinden oluşmaktadır. Bu bileşikler (*E*)- β -osimen, (*Z*)- β -osimen, *trans*-sabinen hidrat, 1,8-sineol, kamfen, β -terpinen, β -burbonen, α -kadinol, β -bisabolen, geranilasetat, karvakrolmetileter, spatulenol'dür.

Çalışmalar sonucunda, *O. vulgare* subsp. *hirtum*, *O. minutiflorum*, *O. syriacum* var. *bevanii*, *O. onites*, *O. bilgeri*, *O. acutidens*, *O. majorana*, *O. hypericifolium*'da karvakrol, *O. saccatum*, *O. leptocladum*, *O. solymicum*, *O. sipyleum*'da p-simen ana bileşikler olarak bulunmuştur. *O. laevigatum*, bisiklogermakren ve β -karyofillen, *O. micranthum* linalil asetat; *O. rotundifolium* *cis*-sabinen hidrat bakımından zengin bulunmuştur. *O. onites*'in linalool kemotipine Antalya'da rastlanmıştır.

Origanum majorana'da farklı bir durum söz konusudur. Mercanköşk (*Sweet marjoram*) olarak bilinen ve Batı Anadolu'da bahçelerde yetiştirilen tipinde *cis*-sabinen hidrat ve terpinen-4-ol ana bileşiklerdir. Doğu Akdeniz'de yetişen *Origanum majorana* kemotipi ise morfolojik ve kimyasal özellikleri bakımından mercanköşk'ten farklıdır. Uçucu yağ verimi yüksek olan bu tipin yağında maksimum % 84 karvakrol bulunmuştur (36-38).

Origanum onites uçucu yağı ile yapılan çalışmalarda % 1-5 verim, % 50-82 karvakrol tespit edilmiştir (39-42). Antalya ve Isparta yöresinde yetişen kemotipinde linalool (% 91.9) ana bileşiktir. Ancak bu yağın ticari değeri yoktur (7).

Origanum minutiflorum'dan % 1-4 verimle uçucu yağ elde edilir. Yağda karvakrol oranı % 42-84 arasındadır (43-45).

Origanum syriacum var. *bevanii* uçucu yağı ile yapılan çalışmada Büyüksır köyüne ait toplanan bir örnekte uçucu yağ verimi % 3.7, bileşiminde ise karvakrol (% 43) ana bileşen olarak belirlenmiştir (46).

Türkiye'de yetişen *Origanum vulgare* alt türlerinin uçucu yağ verimleri ve ana bileşikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (47-49).

Çizelge 2.2. *O. vulgare*'nin alttürlerinde Uçucu Yağ Verimleri ve Ana Bileşenler

	Uçucu yağ verimi (%)	Ana bileşik	K.N
<i>O. vulgare</i> subsp. <i>hirtum</i>	1-7	Karvakrol(%23-80)	47, 48
<i>O. vulgare</i> subsp. <i>gracile</i>	0.04	β -karyofilen(%18) germakren D (%13)	49
<i>O. vulgare</i> subsp. <i>viride</i>	0.13	terpinen4-ol (%16) germakren D (%15)	49
<i>O. vulgare</i> subsp. <i>vulgare</i>	0.08	terpinen-4-ol+ β -karyofilen %21), germakren D (%18)	49

2.5. *Origanum* Türlerinin Kullanımı

Origanum türleri Türkiye'nin çeşitli yörelerinde farklı amaçlar doğrultusunda kullanılır. Genel olarak halk ilacı, baharat ve çay olarak kullanılmaktadır (52).

Çizelge 2.3.tede görüldüğü gibi kekik, midevi, yatıştırıcı, kan dolaşımını uyarıcı, kurt düşürücüdür. Taze yaprakları çiğnenirse diş ağrılarını giderir. Kekik yağı, dahilen safra artırıcı haricen antiseptik olarak kullanılır. Kekik yağının içerdiği timol ve karvakrolden dolayı fungusit, antiseptik ve etkisi vardır (55). İnfüzyonu midevi ve diüretiktir. Yağ altı suyu (kekik suyu) karın ağrısı, bulantı, hazımsızlık durumlarında etkilidir. Ayrıca gastrointestinal ülser, kansere ve diabete iyi geldiğine inanılır (50).

Bitkinin üst kısımlarının yağ içinde bekletilmesiyle elde edilen maserat ağrıyan bölgelere sürmek suretiyle romatizma, eklem ve baş ağrısına karşı kullanılır. *Origanum* türlerinde, herbadan hazırlanan dekoksiyon karın ağrısı ve nezle için kullanılır (53). Adapazarı ve civarında kekik ve baldan hazırlanan macunun sedef hastalığına iyi geldiği bilinir (4).

Ticari *Origanum*'ların kullanımı için elde edilen bilgiler çizelge 2.3'te sunulmuştur.

Çizelge 2.3. Ticari *Origanum* Türlerinin Kullanımı ve Yerel İsimleri

Bitki adı	Yerel İsimleri	K.N	Kullanım şekli	Kullanım	K. N
<i>O. onites</i>	İzmir kekiği, Taş kekik, Peynir kekiği, Güve kekiği, Bilyalı kekik	11, 50,63	Çay	-Soğuk Algınlıkları -Karın Ağrısı	50, 51
			Uçucu yağ	-Romatizma, -Analjezik	52
			Herba	-Güveleri Uzaklaştırmak İçin	52, 53
			Herba(infüzyon)	-Diş Eti Nevraljisi, Karın Ağrısı	54
			Uçucu yağ	-Antioksidan -Antifungal	55
			Aromatik su	-Mide Rahatsızlıkları	52
<i>O. vulgare</i> subsp. <i>hirtum</i>	İstanbul kekiği, Çanakkale kekik	58,63	Yaprak (kurutulmuş)	-Tümörlere Karşı	56
			Çay	-Hazımsızlığa Karşı	57
<i>O. minutiflorum</i>	Toka kekik, Eşek kekiği, Yayla kekiği, Dağ çayı	11,50,63	Taze yaprak	-Analjezik -Romatizmaya Karşı	50
			Çay	-Ferahlatıcı	11
<i>O. majarona</i>	Beyaz kekik, Yağ kekiği, Macuran otu, Mercanköşk Merzengüş	52, 56, 63	Uçucu yağ	-Kanser ve Tümöre Karşı	56
			Çiçek ve yapraklar	-Analjezik -Diüretik, -Hipotansif, -Solunum Sistemi Tonigi, -Sedatif -Antibakteriyel	58
				-Analjezik -Afrodiziyak, -Yatıştırıcı -Fungisidal, -Antiviral, -Antibakteriyel -Tonik	58-61
			Uçucu yağ	-Antiromatizmal	62
			-	-Astım Bronşit -Menstruasyon Öncesi Tansiyonu	63
			Herba	-Solunum Güçlüğü	50
<i>O. syriacum</i> var. <i>bevanii</i>	Dağ kekiği, Yaban kekik	11, 56	Uçucu yağ	-Uterusta Oluşan Polip ve Tümör tedavisinde -Antimikrobiyal	12, 56

2.6. Kekik İhracatı

Türkiye’de kekik adı altında toplanan ve ihracatı yapılan beş *Origanum* türü bulunmaktadır. Bunlar, *Origanum majorana*, *Origanum minutiflorum*, *Origanum syriacum* var. *bevanii*, *Origanum onites* ve *Origanum vulgare* subsp *hirtum*’dur. Ayrıca, *Satureja cuneifolia*, *Thymbra spicata* (Sivri kekik, Timari), *Satureja spicigera* (Trabzon kekiği), *Coridothymus capitatus*’ta kekik adı altında ticari amaçlarla toplanmaktadır (2, 35). 1989 yılı itibarı ile 3348 ton kekik ihracı söz konusu iken, 1999 yılı itibarı ile bu oran 7600 tona yükselmiştir (64).

Kekik, Avrupa ülkeleri ve Amerika Birleşik Devletleri tarafından önemli miktarlarda tüketilen bir ürün durumundadır. Kekik ihracatının % 90’ını *Origanum* türleri oluşturur. Dünyada en büyük kekik ihracatını Türkiye yapmaktadır. 1989 yılında Amerika Birleşik Devletleri, İngiltere, Almanya, İsrail ve Kanada ile sınırlı olan kekik ihracatı son yıllarda büyük artış kaydetmiştir. İthalatçı ülkeler arasında 1999 yılı itibarı ile, başta Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere, Avustralya, Kanada, Almanya, Fransa, İngiltere, Hollanda, Yunanistan, İsrail, Güney Afrika, İtalya, Belçika bulunmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri, 1999 yılında 4100 ton kekik ithal etmiştir. Aynı yıl Almanya 1000 ton, İtalya 340 ton, Kanada 330 ton, İngiltere 280 ton, Hollanda 220 ton, Brezilya 180 ton Avustralya 150, Fransa 140 ton, Yunanistan 120 ton, Belçika 110 ton, Finlandiya 185 ton, Polonya 50 ton, Güney Afrika 40 ton, İsrail 30 ton, Ürdün 25 ton, İspanya 25 ton, Paraguay ve Romanya 10’ar ton kekik ithal etmiştir (64).

İhracat kalitesindeki kekikte uçucu yağ oranının en az % 2.5 olması istenir. Karvakrol oranı % 60 civarında olan kekik yağı 70 - 100 dolardan alıcı bulurken, % 80 in üzerinde karvakrol taşıyan bir yağın fiyatı 250 dolara kadar yükselmektedir (65,66).

1991 yılında Türkiye 8 milyon ABD doları karşılığı 3947 ton ihraç ettiği zaman, kekiğin birim ihraç değeri kilo başına 2.00 dolar idi. 1994 yılında kilo başına birim ihraç değeri 2.5 dolara, ihracat miktarı ise 16.1 milyon dolar karşılığı 6500 tona çıktı. 1999 yılında ise ülkemizden 16.6 milyon dolar karşılığında 7600 ton kuru kekik ihraç edildi. Bu son rakamlar, Türkiye’nin dünyada en büyük kekik

üreticisi durumuna geldiğini gösteriyor. Çünkü dünyadaki yıllık kekik ihracatı yaklaşık 10.000 ton civarındadır.

O. onites'in Ege Bölgesinde tarımı yapılmaktadır. Tarım alanları son yıllarda 6300 dönüme ulaşmıştır. Kekik tarımı Denizli (4000 dönüm), İzmir (2000 dönüm), Isparta (300 dönüm)'da yoğunlaşmıştır. Antalya ve Burdur'da da kekik tarımına başlanmıştır. Türkiye'de kekiğin organik tarımı da yapılmaktadır.

Türk kekiği kalitesini dünyaya kabul ettirmiştir. Ülkemizdeki işleme tesislerinde üretilen kekik; temiz olması, yağ veriminin yüksek olması, karvakrol içeriğince zengin olması ve yüksek oranda yabancı madde taşımaması nedeniyle kabul görmektedir (67). Bu nedenle yılda 650 ton kadar başka ülkelerin ürünü kekik Türkiye'de işlenerek tekrar ihraç edilmektedir

Ayrıca Türkiye'de yılda yaklaşık 30 ton kekik yağı üretilmektedir. Bu üretim her yıl artış göstermektedir (5, 65, 66). Son 10 yılın ihracatını gösteren çizelge 2.4'de kekik bitkisinin yıllara göre artan bir şekilde ihraç edildiği görülür.

Çizelge 2.4. Türkiye'nin Yıllara Göre Kekik İhraç Değerleri

Yıl	Kg	\$	\$/Kg
1989	3.348.471	4.888.366	1.46
1990	3.315.395	5.365.071	1.62
1991	3.947.014	8.025.500	2.00
1992	4.744.120	10.786.478	2.27
1993	5.457.622	13.272.399	2.43
1994	6.435.386	16.103.655	2.50
1995	5.600.731	13.686.109	2.44
1996	6.475.032	15.151.640	2.34
1997	6.039.440	13.237.372	2.19
1998	7.050.968	15.492.109	2.20
1999	7.606.679	16.556.474	2.18

3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

Bu bölümde çalışmalarda kullanılan bitkisel materyal, cihazlar, kimyasal maddeler, yöntemler hakkında bilgi verilmektedir.

3.1. Kullanılan Bitkisel Materyal, Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

3.1.1. Kullanılan Bitkisel Materyal

Bu çalışmada kullanılan bitkisel materyaller, 1999 ve 2000 Haziran-Ağustos aylarında çeşitli populasyonlardan toplanmış ya da firmalar tarafından sağlanmıştır. Toplanan örnekler numaralanıp herbaryum örneği haline getirilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmaya konu olan Bitkisel materyaller ve ESSE numaraları

Bitki Adı ve lokalite	Toplama Tarihi	ESSE
<i>O. minutiflorum</i>		
Isparta: Sütçüler, Gümü	13. 10. 1999	13362
Isparta: Sütçüler, Çandır	9. 10. 1999	13053
Isparta:Sütçüler, Sarımehmetler	10. 10. 1999	13357
Isparta: Sütçüler, Beydilli	10. 10. 1999	13361
Antalya: Saklıkent	16. 07. 1999	Türer Tarım
<i>O. onites</i>		
Antalya: Bademağacı (kültür)	10. 07. 1999	13051
İzmir: Ödemiş, Konaklı	07. 07. 1999	13050
Manisa: Salihli	06. 07. 1999	Kütaş
Muğla: Fethiye	15. 07. 1998	Kütaş
İzmir (Kültür)	09. 07.1999	Kütaş
Burdur: Dereköy mevkii (Kültür)	12. 09. 1999	13055
<i>O. vulgare subsp. hirtum</i>		
Çanakkale	15 08. 2000	13360
Kırklareli	13. 08 1999	Türer Tarım
Çanakkale: Çan	08. 07.1999	Küt aş
Balıkesir	19. 07. 1999	13056
<i>O. syriacum var bevanii</i>		
Hatay: Amanoslar	11. 09. 2000	13356
Mersin: Tarsus	07. 09. 1999	Türer Tarım
Kahramanmaraş: Büyüksır	14. 07. 1999	Kütaş
Hatay	17. 07. 2000	Türer Tarım
<i>O. majorana</i>		
Antalya :Alanya, Konaklı	07. 07. 1999	13057
Mersin	19. 08. 2000	Türer Tarım
Antalya : Serik	06. 07. 1999	13049

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler Merck kalitesindedir.

-Nikel Nitrat [Ni(NO₃)₂]

-Dimetil Glioksim

-Sodyum Asetat

-Etanol (% 70)

3.1.3. Kullanılan Aletler

- Abbe Refraktometresi (Shimadzu Bausch & Lomb)
- Polarimetre (Optical Activity)
- Gaz Kromatografisi (GC) (Shimadzu GC-9A+ C-R4a Entegratör)
- Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi sistemi (GC/MS) (Hewlett Packard)
- Volumetrik Su Miktar Tayin Apareyi
- Clevenger Apareyi
- Binoküler mikroskop (Leitz SM-LUX)

3.2. Deneysel Çalışma

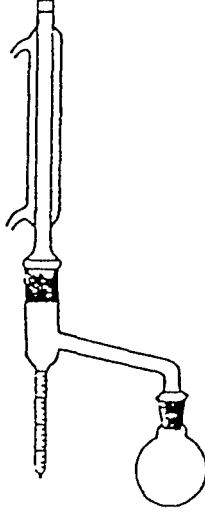
Bu bölümde uçucu yağ elde etmek için uygulanan su distilasyonu işlemleri belirtilmiştir. Beş *Origanum* türüne ait olan yağların fizikokimyasal özellikleri incelenmiş olup GC, GC/MS analizleri yapılmıştır.

3.2.1. Su Miktar Tayini

Uçucu yağ verimini kuru baz üzerinden saptamak için distilasyondan önce materyalin nem miktarının volumetrik yöntemle tayin edilmesi gerekir. Su tayini için, yaklaşık 10 gr materyal 250 ml'lik bir balona konulur. Üzerine 100 ml su ile doyurulmuş ksilen ilave edilir. Materyal su miktarı sabit kalıncaya dek geri

tamamen ayrılınca dip kısmında toplanan suyun miktarı okunarak materyalin içerdiği su miktarı yüzde olarak hesaplanır (68).

Bu yöntemde kullanılan volumetrik su tayin apareyi Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Volumetrik Su Tayin Apareyi

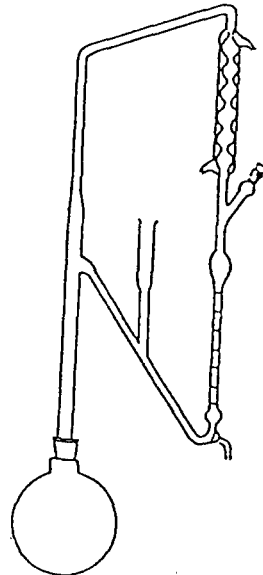
3.2.2. Distilasyon İşlemleri

Laboratuvarda su distilasyonu yöntemi ile bitkisel materyallerden uçucu yağ elde edilmiştir.

Su Distilasyonu

Su distilasyonu işlemi Avrupa Farmakopesinde tarif edilen yöntemle Clevenger apareyinde yapılmıştır. Bu yöntemde göre 100 gr materyal 2 litrelik balona konular, 1 litre su ilave edilir ve 4 saat süreyle distilasyona tabi tutulur (68).

Clevenger apareyi Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Clevenger Apareyi

3.2.3. Tanıtıcı Özelliklerin Belirlenmesi

Anatomik çalışmalar için toz edilmiş droglar kullanılmıştır. Bitkinin toprak üstü kısımları toz edilerek, Sartur reaktifi (69) ile boyandıktan sonra gliserin-jelatin ile sabitleştirip çizimler yapılmıştır. Belirlenen özellikler, binoküler mikroskopta, resim çizme tüpü yardımıyla çizilmiştir. Olimphos mikrofotografi cihazı ile 20 x 10 büyütmede fotoğrafları çekilmiştir.

Toz drogta tanıtıcı özellikler olarak, örtü tüyü, alt ve üst epiderma, salgı tüyü, labiatae tipi salgı tüyü, polen, stomalar incelenmiştir. Bu şekilde beş tür arasındaki farklar araştırılmış olup Mikrometrik oküler metodu ile ölçümler alınmıştır (70).

3.2.4. Kalsiyum oksalat Kristallerinin Belirlenmesi

Kalsiyum oksalat kristallerinin belirlenmesinde Nikel nitrat - dimetil glioksim metodu (Yasue Tekniği) uygulanmıştır (71).

Yapraktan yüzeysel kesitler alınır. 20 dakika % 5 lik sulu Nikel nitrat içinde bekletilen kesitler bir dakika aşağıda verilmiş çözelti içinde bekletilir.

Doymuş dimetilglioksim.....100 ml

Derişik amonyak..... 1 ml

Hazırlanan preparatta Kalsiyum oksalat kristalleri pembe renk alır.

3.2.5. Analitik Çalışmalar

Uçucu yağlar üzerinde yapılan çalışmalar aşağıda belirtilmiştir.

- Yoğunluk Tayini (d_{20})
- Kırılma indisi ($[n]_D^{20}$)
- Optik Çevirme ($[\alpha]_D^{20}$)
- Gaz Kromatografisi (GC)
- Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC/MS)

Yoğunluk Tayini

Yoğunluk tayini için 10 ml'lik piknometre (hassas ayarlı kap) kullanılmıştır. Bunun için piknometre önce boş, sonra distile su ve daha sonra da yağ örneği ile doldurularak tartılmış ve örneğin yoğunluğu şu formüle göre hesaplanmıştır.

$$d = (c-a) / (b-a)$$

a: Boş piknometre tartımı (g)

b: Distile su ile dolu piknometre tartımı (g)

c: Yağ örneği ile dolu kılcal borunun tartımı (g)

Kırılma İndisi

Uçucu yağların kırılma indisi Abbe Refraktometrisi ile belirlenmiştir. Kırılma indisi tayini oda sıcaklığında yapılmıştır. Ortam sıcaklığı 25°C olarak okunmuştur. 25 °C de okunan değerlerin TSE de istenen ortam sıcaklığı olan 20°C deki karşılıkları hesaplanmıştır.

Optik Çevirme

Uçucu yağların optik çevirme ölçümlerinde dijital polarimetre kullanılmıştır. Elde edilen uçucu yağların optik çevirme değerleri aşağıda belirtilen formülden faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$[\alpha]^{20} = \alpha \times 100 / l. \times d \times p.$$

α = Çevirme açısı

l = Tüp uzunluğu (dm)

d = Yoğunluk

p= Seyreltme konsantrasyonu (g/100)

Gaz Kromatografisi (GC)

Gaz kromatografisi kolonunda tutunma sürelerine göre ayrılan ve relatif oranlarına göre değerlendirilen uçucu yağın bileşenlerine ait analiz koşulları şöyledir.

GC Koşulları

Cihaz	: Shimadzu GC-9A
Kolon	: Thermon
Taşıyıcı Gaz	: Azot
Dedektör	: FID
Dedektör sıcaklığı	: 250° C
Enjeksiyon Sıcaklığı	: 250 °C
Split Oranı	: 60:1
Isı Programı	: 70°C-10' // 2 C /min// 180 C-30'
Entegratör Yazıcı	: C-R4A

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC/MS)

Uçucu yağ içindeki bileşenler gaz kromatografisi kolonunda ayrıldıktan sonra dedektör görevi gören kütle spektrometrisinde her birinin tek tek kütle spektrumları alındı. Değerlendirmeler öncelikle “TBAM Uçucu Yağ Bileşenleri Kütüphanesi” kullanılarak yapıldı. Ayrıca Wiley ve Adams - LIBR(TP) kütüphane tarama yazılımları yanı sıra “Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data” kullanıldı (72, 73).

Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi (GC/MS) Analiz Koşulları

GC Koşulları

Cihaz	: Hewlett Packard GCD sistem (G1800A)
-------	---------------------------------------

Kolon : HP-Innowax (60m x 0,25 mm Ø, 0.25 µm film kalınlığı)

Taşıyıcı Gaz : Helyum

Sıcaklıklar

Enjeksiyon: 250 °C

Kolon : 60° C'de 10 dak//220° C'ye 4° C dak//220° C'de10
dak//240° C'ye 1° C/dak

Split oranı: : 60:1

MS Koşulları

Elektron Enerjisi: 70eV

Kütle Aralığı : 35-425 m/z

4. GÖZLEMLER

4.1. *Origanum minutiflorum* Hasatına Dair Gözlemler

O. minutiflorum, Isparta ve Antalya bölgesinin yüksek yaylalarında, 1500 m yüksekliklerde yetişen, yayla kekiği, toka kekik, eşek kekiği, Sütçüler kekiği adlarıyla bilinen bir kekik türüdür. Bilhassa Isparta'nın Sütçüler kazasına bağlı, Çandır, Beydilli, Gümü, Kesme, Sarımemetler köylerinde bu bitkinin doğadan hasadı sürdürülebilir bir şekilde yapılmaktadır. Bu köylerde kurulu kooperatifler ve Orman Müdürlüğü her yıl Eylül ayı başında bir tarih belirlemekte ve o tarihte köylüler aileleriyle birlikte köyelerine ait yaylalara göçmektedir. Her aile muhtarca kendilerine tahsis edilen 10 dönüm kadar bölgede kekik toplama işini gerçekleştirirler. Bu süre zarfında toplama işleminin doğru yapılıp yapılmadığı Orman İşletmesi yetkililerince sık sık denetlenir. Kekiklerin nasıl toplanacağı önceden öğretildiğinden dipten yaklaşık 5 cm yukarıdan, orak veya bıçkı kullanarak biçilen kekikler çadırlarının yakınında, yere serili naylon üzerinde yayılır, 10 gün süreyle, sık sık altüst ederek kurutulur. Kurutulmuş kekikler çuvallara tıklar ve aşağıya yani köyelerine kamyonla veya eşek sırtında getirilir. Balkonlara, bahçelere, evlerinin avlusuna serilen kekikler, birkaç gün daha kurutulmaya bırakılır. Daha sonra kekikler önce değneklerle vurarak çırpılır ve bu şekilde yaprak ve çiçekler saplarından ayrılır (Gümü). Çandır köyünde ayrılan saplar patoz işlemine tabi tutulur, yani kara patoz denilen aletten geçirilip, parçalanarak ufalanır. Patozdan çıkan saplar, 1-3 mm'ye kadar incilir veya toz haline gelir. Başka köylerde yapılmayan bu işlem sonucu elde edilen ufalmış veya toz edilmiş saplar mamule hacim artırma amacıyla katılır.

Hazırlanmış drog, 35-85 kg kapasiteli çuvallara basılır. Özel depoları olmadığından, her toplayıcı malını kendi evinde kapalı bir yerde depolar. Her hane bir sezonda 1-1.5 ton kuru kekik üretmektedir.

Aileler yaylaya yaşlılar hariç, tüm aile fertleriyle çıkarlar. 18 yaşından büyük her fert kooperatife üye yapıldığından her hane de birden çok kooperatif üyesi bulunabilir. Bazı toplayıcıların yaylada bulunan *Satureja cuneifolia*'yı da toplayıp % 10 oranında *O. minutiflorum*'a karıştırdıkları görülmüştür. Üretilen kekikler kooperatifler aracılığı ile satışa arz edilir. Sütçüler'de dört köyde kooperatif bulunmaktadır. Bu kooperatifler Gümü, Sarımemetler, Çandır, Beydilli

köylerindedir. Her kooperatifin bir başkan ve yardımcısı vardır. Satış işleminden önce tüccarların aracılığıyla köye gelip, kooperatif başkanı ile görüşür ve fiyat alır. En yüksek fiyat veren aracıyla anlaşma imzalanır ve makbuz kesilerek ürün teslim edilir. Üretici malı için Orman Müdürlüğüne kg başına 15.000 ila 20.000 TL arasında ormaniye ve kooperatife de satış üzerinden %3-10 pay verir. 1999 yılı itibarıyla hane başına kazanç ortalama 400-600 milyon TL civarındaydı.

Sütçüler'in bu dört köyünde *Origanum onites*'in kültürünü yapanlar da mevcuttur. Beydilli'de 7 Sarımemetler ve Çandır'da 3 Gümü'de 1 üretici *Origanum onites*'in kültürünü yapmaktadır. *Origanum minutiflorum* örneğindeki gibi toplama, kurutma ve depolama uygulanmaktadır. Ancak satış işlemi kooperatif aracılığıyla değil üreticiler tarafından doğrudan gerçekleştirilir.

Origanum minutiflorum Orman İşletmesinin sıkı kontrolünde bulunan bir bitkidir. Yöre halkı tarafından, soğuk algınlığı, böbrek ağrılarında kullanılmaktadır. Ayrıca hamile kadınlar, yastıklarının altına bu bitkiyi koyarlar; zira bu sayede doğumun daha az sancılı geçeceğine inanılır.

Origanum onites'e bu civarda verilen yerel adlar ise bilyalı kekik, boz kekik, limon kekik'tir. Antalya ve Isparta'nın yüksek kesimlerinde (2000 m) doğal olarak yetişen *Origanum onites*'in diğer yörelerde yetişen *O. onites*'ten farkı ise uçucu yağında oldukça fazla miktarda linalool olmasıdır. %90'lara varan oranda linalool ihtiva eden bu bilyalı kekik firmalarca tercih edilmemektedir.

Aracılar tarafından alımı yapılan kekikler büyük firmalara çuvallar içinde kamyonlarla sevkedilir. Büyük bölümü İzmir'de olan bu firmalar, kekiği işleyip saflaştırdıktan sonra ihraç ederler. Benzer firmalar, Antalya ve Mersin'de de bulunmaktadır.

Firmaya getirilen kekikler burada da çeşitli işlemden geçmektedir. *Origanum*'un ihracatında büyük Pazar payına sahip olan firmalarda depolama, işleme ve analiz üniteleri mevcuttur. Kekik üzerindeki ilk işlem yabancı madde miktarı tayinidir. Bunun %2'yi geçmemesi istenir. İşleme bölümünde kekikler, bir seri sarsak elekten oluşan tesislerde ebatlarına göre ayrılır ve piyasanın arzu ettiği saflığa getirilir. Bu esnada ince tozlar ve böcek artıkları siklonlanarak alınır. Son üründe uçucu yağ oranının en az % 2.5, yağdaki karvakrol oranının ise en az % 60 olması istenir.



Şekil 4.1. Kekik Toplayan Köylü



Şekil 4.2. Yaylada Kurutulmuş Kekik



Şekil 4.3. Toplanan Kekiklerin Yayladan Nakliyesi



Şekil 4.4. Ev Önünde Yapılan Kurutma



Şekil 4.5. Kurutulmuş Kekik Çuvalı

5. DENEYSEL BULGULAR

Bu bölümde, *O. onites*, *O. vulgare* subsp. *hirtum*, *O. minutiflorum*, *O. majorana*, *O. syriacum* var. *bevanii* uçucu yağlarının içeriklerinin belirlenmesi amacı ile yapılan deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir.

5.1. Su Tayini

Bölüm 3.2.1 de verildiği şekilde volumetrik yöntemle bitkisel materyallerin içerdiği su miktarları belirlenmiş ve bu sonuçlara göre uçucu yağ verimleri kuru baz üzerinden hesaplanarak verilmiştir.

5.2. Uçucu Yağ Eldesi

Materyalden uçucu yağ eldesinde su distilasyonu yöntemi kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekte Clevenger apareyi kullanılarak yapılan su distilasyonu çalışmalarında elde edilen sonuçlar çizelge 6.3. de verilmiştir.

5.3. Mikroskopta Belirlenen Tanıtıcı Özellikler

***Origanum* Tozunun Genel Özellikleri:**

Organoleptik özellikler: Toz drog açık yeşilden esmerimsi yeşile değişebilen renkte, karakteristik kokuda ve tattadır.

Örtü Tüyü: Bir ya da çok hücreli, 2'den 7 hücreye kadar olabilen sayıda, yoğun veya seyrek, cidarlar kalın ya da ince, kutikula çıkıntılı ya da çıkıntısız, düz ya da kıvrık prizmatik kristaller ya da iğne kristaller içerir.

Epiderma: Düz ya da dalgalı, Cidarlar geçitli ya da değil, 2 veya 3-4 stoma komşu hücresi, alt epiderma hücreleri genelde kıvrımlı üst epidermaya kıyasla daha çok stomalı, üst epiderma genelde düz ya da hafif dalgalı, cidarlar geçitli ya da değil.

Salgı Tüyü: Başı tek hücreli sapı 1-2 ya da 3 hücreli salgı tüyleri; Labiatae tipi salgı tüyü yoğun ya da az yoğun; 8-12-16 hücreli.

Mikroskopik çalışmamızda beş türden, toz droglarda örtü tüyü, alt ve üst epiderması, polen, stoma, salgı tüyleri bakımından farkları incelenmiştir. Ayrıca türlere ait mikroskopik ölçümler alınmıştır (çizelge 5.1).

O. onites'te örtü tüyleri şekil itibariyle genelde düz, alt epiderma cidarı üst epidermaya göre daha dalgalıdır. Örtü tüyleri çok hücreli olup genelde 3, 4 veya 5 hücrelidir. Nadiren 6 ve 7 hücrelilere de rastlanmıştır. *O. onites*'te mm² de bulunan örtü tüyü sayısı 20-25'tir. Örtü tüylerinin içinde prizmatik kristaller mevcuttur (Şekil 5.9.). Bu kristaller 10-15 µ uzunluğunda olup Kalsiyum oksalat kristalleri olduğu tespit edilmiştir (71). Bu tür diğer türlere oranla daha fazla salgı tüyüne sahiptir. Bunlar genelde başı tek sapı 2-3 hücreli ve uzunlukları 35-60 µ arasında değişen salgı tüyleridir. Labiatae tipi 8-16 hücreli salgı tüyleri mm² başına sayısı 11-15 arasındadır. (Şekil 5.1.).

O. vulgare subsp. *hirtum* toz koyu yeşil renkli ve karakteristik kokulu bir tozdur. Alt epiderma da hücre cidarları dalgalı iken, üst epiderma hücreleri geçitli cidarlara sahip ve hafif dalgalıdır. Burada göze çarpan bir fark, bu türün epiderma hücrelerinin diğer türlere nazaran oldukça büyük olmasıdır. Örtü tüyleri oldukça az sayıdadır (mm² başına 5-10 örtü tüyü). Diş tüyü bulunur. Örtü tüyleri kalın cidarlıdır. Kutikula çıkıntısı belirgindir. İğnemsî kristaller ihtiva eder. Labiatae tipi salgı tüyleri yoğundur, mm² deki sayısı 15-20'dir (Şekil 5.2).

O. minutiflorum ilginç bir özelliğe sahiptir. Diğer tüm örneklerde, stoma komşu hücre sayısı 2 iken, *O. minutiflorum*'un alt ve üst epidermasındaki komşu hücre sayılarının 2-3 ya da 4 olarak değiştiği ve 3 ya da 4 stoma komşu hücresi olanların ise 'anizositik stoma' tipinde olduğu görülür (Şekil 5.10). Örtü tüyleri 2-7 hücrelidir. Genelde 3-5 hücreli tüyler yoğundur. Örtü tüyü yoğunluğu bakımından *O. majorona* ve *O. syriacum* var. *bevanii*'de olduğu kadar yoğun değildir, mm² de 40-50 örtü tüyüne rastlanmıştır. Örtü tüylerinde kutikula çıkıntıları belirgin olup, hücre içinde iğnemsî kristallere rastlanmıştır. *O. minutiflorum* örtü tüyü yapısı bakımından *O. vulgare* subsp *hirtum* ile benzerlik göstermektedir. Ancak cidarları ona kıyasla daha incedir. Polen yoğunluğu fazladır. Alt epiderma dalgalı iken, üst epiderma hücrelerinin cidarları hafifçe dalgalıdır (Şekil 5.3).

Bu türde mm² başına 110-135 örtü tüyü bulunmaktadır. Bu türe 'beyaz

kekik' denmesinin sebebi budur. Tüyler kristal taşımaz. Stoma diasitik; 2 stoma komşu hücrelidir. Alt epidermada hücre cidarları çok kıvrımlı olup, üst epiderma ise dalgalıdır (Şekil 5.4).

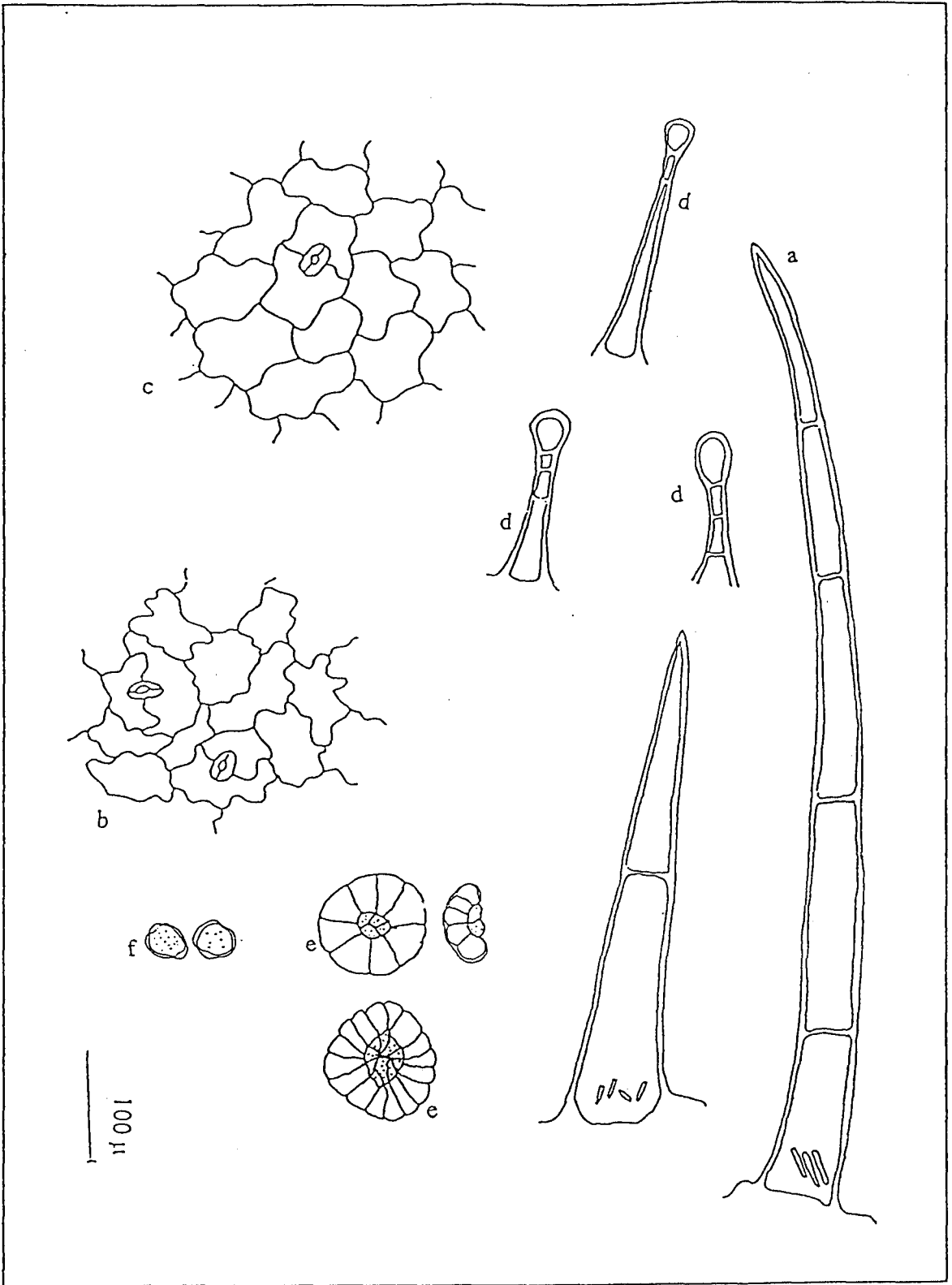
O. syriacum var. *bevanii*'de örtü tüyleri ince ve uzun olup, genelde 3-5 hücrelidir. Bu hücrelerde *O. onites*'e benzer prizmatik kalsiyum oksalat kristalleri mevcuttur. Örtü tüyleri *O. onites*'e kıyasla daha yoğundur. *O. syriacum* var. *bevanii*'de mm² başına düşen örtü tüyü sayısı 85-105 arasında, Labiatae tipi salgı tüyü ise mm² de sayısı 9-16 dır. Alt epiderma'da cidarlar çok dalgalıdır. Üst epiderma cidarı hafifçe dalgalıdır ya da düz olup stoma yoğunluğu bakımından oldukça seyrek. (Şekil 5.5).

Diagnostik çalışmaların sonuçları Şekil 5.1., Şekil 5.2., Şekil 5.3., Şekil 5.4., Şekil 5.5., Şekil 5.6., Şekil 5.7., Şekil 5.8., Şekil 5.9., Şekil 5.10., Şekil 5.11'de, beş *Origanum* türüne ait mikroskobik ölçümler ise çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Beş *Origanum* Türüne ait Mikroskopik Ölçümler

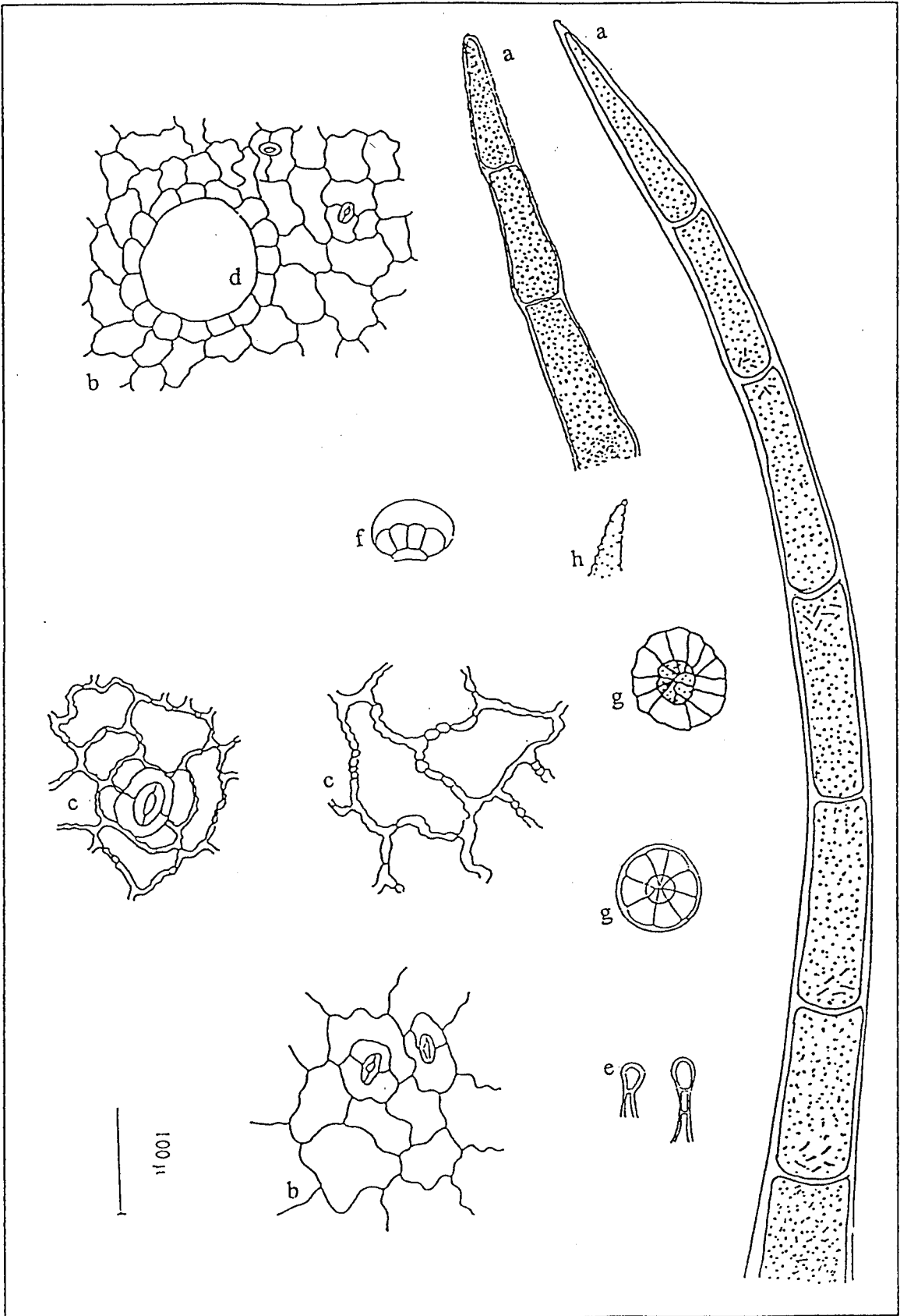
		<i>O. onites</i>	<i>O. vulgare</i> subsp. <i>hirtum</i>	<i>O.</i> <i>minutiflorum</i>	<i>O. majorana</i>	<i>O. syriacum</i> var. <i>bevanii</i>
Epiderma	<i>Stoma boyutu</i> (μ)	19.0-21.4	20.5-22.6	17.9-19.0	19.0-20.2	19.0-22.6
	<i>Alt Epiderma</i> (μ)	42.9-44.6	62.4-66.7	39.7-42.9	45.3-47.6	40.6-42.8
	<i>Üst Epiderma</i> (μ)	45.2-47.9	79.4-83.3	44.8-46.4	47.6-49.5	44.5-46.8
Polen	<i>Polen Çapı</i> (μ)	28.6-35.7	28.4-32.6	28.5-32.1	26.2-28.4	34.5-35.7
Örtü tüyleri	<i>Diş tüyü</i> (μ)	42-76	46-92	-	-	52-75
	<i>2 hücreli</i> (μ)	140-290	100-310	100-180	150-240	160-290
	<i>3 hücreli</i> (μ)	240-330	250-380	190-270	240-410	260-310
	<i>4 hücreli</i> (μ)	330-470 μ	370-460	290-380	395-480	320-490
	<i>5 hücreli</i> (μ)	440-560	480-540	370-490	490-520	460-570
	<i>6 hücreli</i> (μ)	520-610	500-680	-	-	-
	<i>7 hücreli</i> (μ)	-	690-740	-	-	-
Yoğunluk	<i>Örtü tüyü</i>	++	+	++	+++	+++
	<i>Salgı tüyü</i>	+++	++	+	++	++
	<i>Salgı tüyü</i> (<i>Labiata tipi</i>)	++	+++	++	+++	++
	<i>Polen</i>	+++	++	++	++	++

+ : Az yoğun
 ++ : Yoğun
 +++ : Çok yoğun



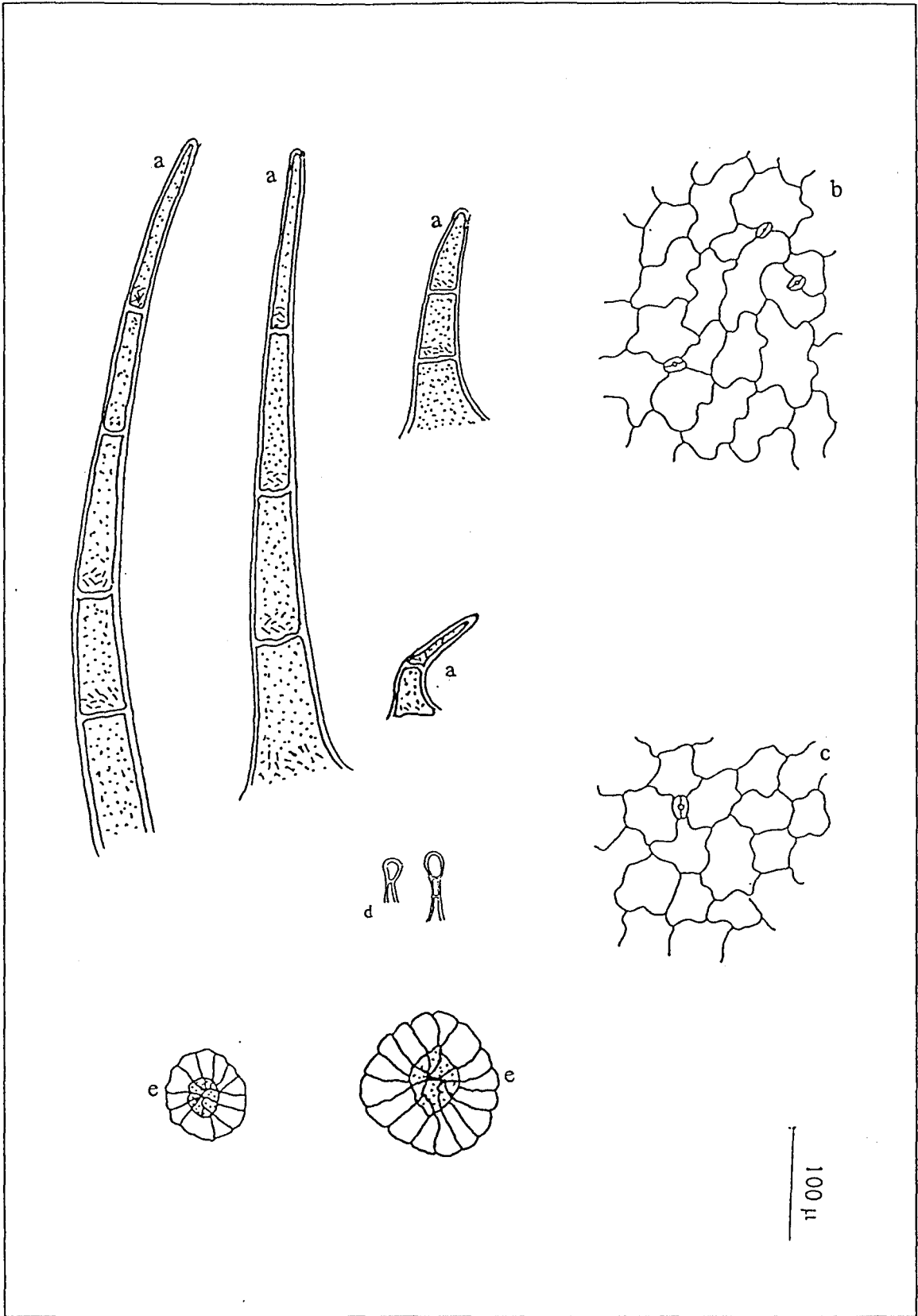
Şekil 5.1. *Origanum onites*, herba tozu

a. Örtü tüyü b. Üst Epiderma c. Alt Epiderma d. Salgı tüyleri e. Labiatae tipi Salgı tüyü
f. Polen



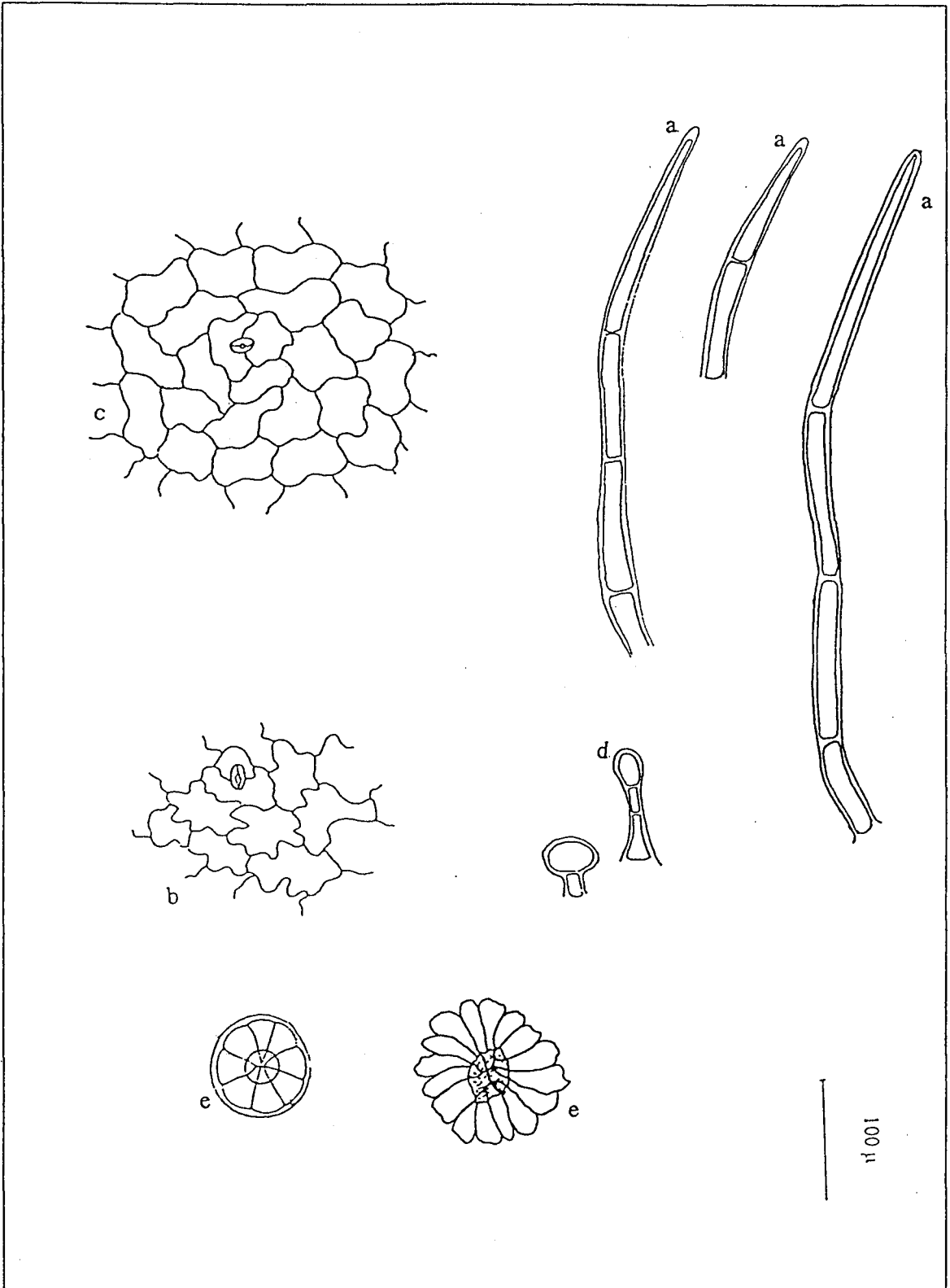
Şekil 5.2. *Origanum vulgare* subsp. *hirtum*, herba tozu

a. Örtü tüyü b. Alt Epiderma c. Üst Epiderma d. Labiatae tipi Salgı tüyü (Glandular Peltate)
 e. Salgı tüyleri f. Labiatae tipi Salgı tüyünün yandan görünüşü g. Labiatae tipi Salgı tüyü
 h. Diş tüy



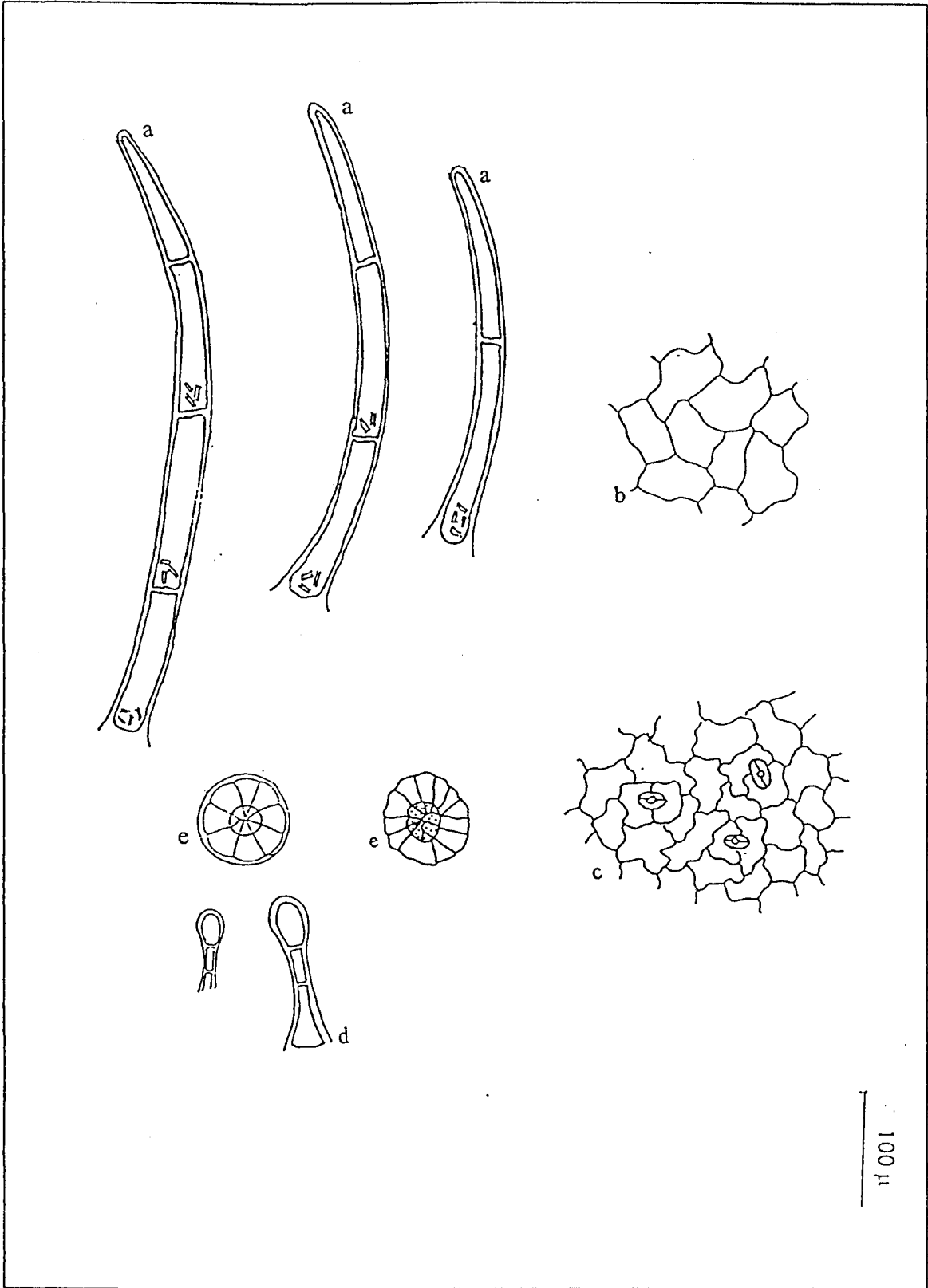
Şekil 5.3. *Origanum minutiflorum*, herba tozu

a. Örtü tüyü b. Üst Epiderma c. Alt Epiderma d. Salgı tüyleri e. Labiatae tipi salgı tüyü



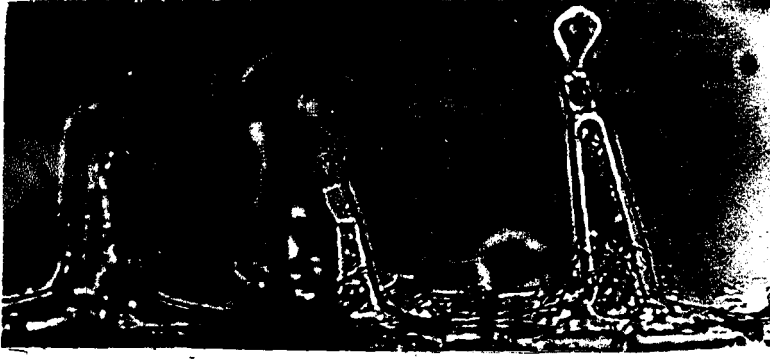
Şekil 5.4. *Origanum majorana*, herba tozu

a. Örtü tüyü b. Üst Epiderma c. Alt Epiderma d. Salgı tüyleri e. Labiatae tipi Salgı tüyü

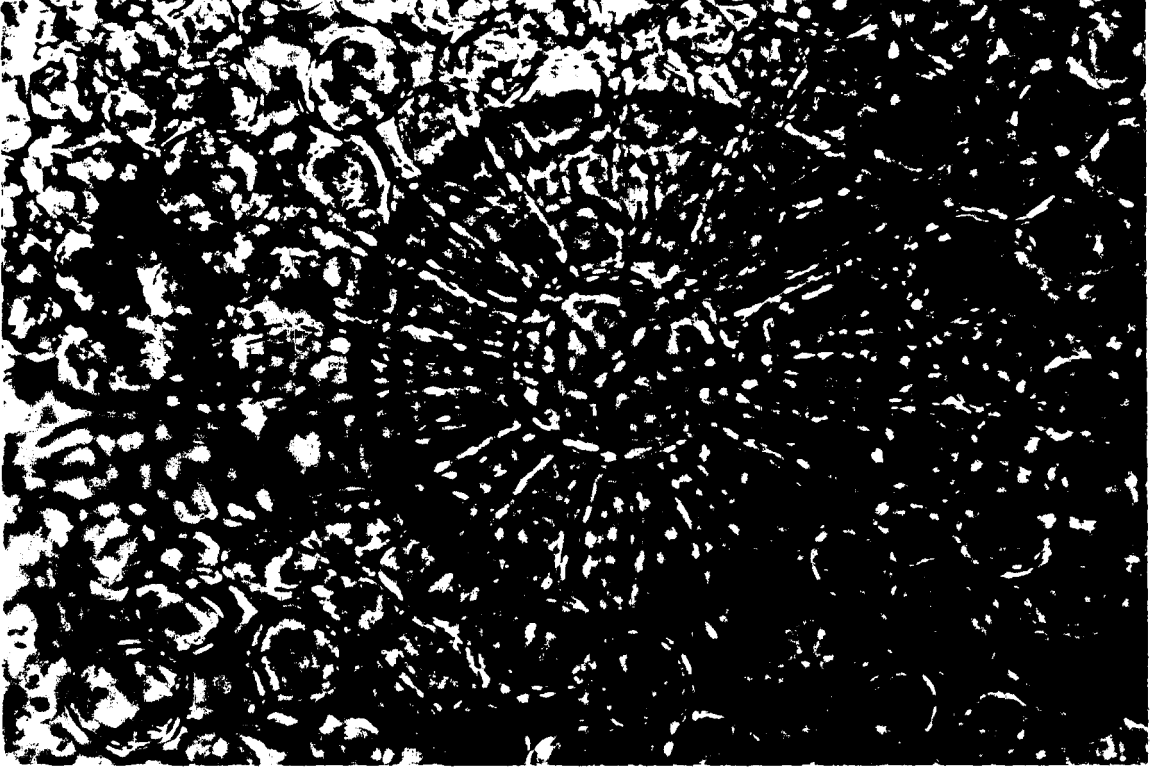


Şekil 5.5. *Origanum syriacum* var. *bevanii*, herba tozu

a. Örtü tüyü b. Üst Epiderma c. Alt Epiderma d. Salgı tüyleri e. Labiatae tipi Salgı tüyü



Şekil 5.6. *O. onites*'te Başı Tek Sapı 2 Hücreli Salgı Tüyleri



Şekil 5.7. *O. onites*'te Labiatae tipi Salgı Tüyü



Şekil 5.8. *O. majorana*'da Labiatae tipi Salgı Tüyü



Şekil 5.9.a. *O. onites*, Örtü Tüyünde Kalsiyum Oksalat Kristalleri



Şekil 5.9.b. *O. onites*, Örtü Tüyünde Kalsiyum Oksalat Kristalleri



Şekil 5.10. *O. minutiflorum*, herba tozu: Alt Epiderma'da Stoma Komşu Hücresi



Şekil 5.11. *O. vulgare* subsp. *hirtum*, Yaprak Yüzeysel Kesiti: Üst Epiderma'da Labiatae tipi Salgı Tüyü

5.4. Uçucu Yağlar Üzerine Yapılan Fizikokimyasal Çalışmalar

Bu bölümde beş *Origanum* örneğine ait birer örnekte yapılan yoğunluk, optik çevirme ve kırılma indisi sonuçları verilmektedir.

Çizelge 5.2. Uçucu Yağların Fizikokimyasal Özellikleri

	d_{20}	$[\alpha]_D$	$[n]_D$
<i>Origanum onites</i>	0.98	-2.1127	1.5065
<i>Origanum majorana</i>	0.98	+0,3712	1.4055
<i>Origanum vulgare</i> subsp. <i>hirtum</i>	0.99	-0,6225	1.5560
<i>Origanum syriacum</i> var. <i>bevanii</i>	0.96	+0,6685	1.5035
<i>Origanum minutiflorum</i>	0.96	-0,2763	1.5340

5. Gaz Kromatografisi (GC) Analiz Sonuçları

Bu bölümde Gaz Kromatografisi analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.5. *Origanum onites* Uçucu Yağ Gaz Kromatografisi Analiz Sonuçları

<i>O. onites</i>	A**	B*	C	D*	E	F	G	H
Lokalite	Isparta: Çandır	Burdur: İncirhamı	Ödemiş: Konaklı	Antalya: Bademağacı	İzmir: Karakızlar	Manisa: Akhisar	Muğla: Fethiye	Aydın: Çine
% verim (KDV)	2.8	2	5.4	4.2	3.4	3.2	3.2	3.3
Bileşik	%							
α - pinen	0.1	0.5	1.3	1.0	1.0	1.2	1.4	1.0
kamfen	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.3	0.5	0.2
β -pinen	0.1	e	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
sabinen	e	0.1	e	e	e	e	e	e
δ -3-karen	e	e	e	e	0.1	0.1	0.1	0.1
mirsen	0.1	0.5	1.8	1.5	1.3	1.6	1.5	1.2
α -fellandren	e		e	e	0.2	-	0.2	0.2
α -terpinen	e	0.3	1.0	1.0	1.1	1.3	1.3	1.1
limonen	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
1.8-sineol	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3
β -fellandren								
(Z) β -osimen	0.1	0.1	e	e	e	0.2	0.2	0.1
γ -terpinen	0.1	1.4	5.5	4.6	5.8	5.1	5.7	5.6
(E) β -osimen	e	e	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ρ -simen	0.1	1.1	4.1	3.5	3.9	4.8	4.5	3.5
terpinolen	e	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
1-okten-3-ol	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2
<i>trans</i> -sabinen hidrat	0.2	0.3	0.8	0.7	0.4	0.4	0.3	0.4
<i>cis</i> -sabinen hidrat	0.1	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	e	0.2
linalool	90.3	61.1	0.2	0.2	0.2	0.7	4.0	0.5
linalil asetat	e	0.2	0.4	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2
β -karyofillen	1.7	1.3	1.1	1.0	1.4	0.7	1.1	0.8
terpinen-4-ol	0.2	0.7	0.6	0.7	1.2	0.8	0.9	1.2
karvakrol metileter	e	e	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
α -humulen	0.1	0.1	0.1	e	0.1	e	0.1	e
α -terpineol	1.8	0.8	2.2	0.9	1.6	1.4	2.0	1.5
borneol								
germakren D	0.2	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
β -bisabolen	1.2	3.2	2.1	0.6	0.9	0.6	0.6	1
γ -elemen	-	-						
karyofillen oksit	0.4	e	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
spatulenol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
isotimol	0.2	1.6	e	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1
timol	0.5	0.7	0.5	0.8	3.2	21.0	3.7	3.9
karvakrol	0.9	22.2	74.4	80.7	73.8	56.53	67.0	74.1

* : Kültür

** : Kematip

KDV : Kuru Drog Verimi

e : Eser miktarda, <0.1

Çizelge 5.4. *Origanum vulgare* subsp. *hirtum* Uçucu Yağı GC Analiz Sonuçları

<i>O. vulgare</i> subsp. <i>hirtum</i>	A*	B*	C	D	E*
Lokalite	Çanakkale	Çanakkale	Balıkesir	Çanakkale	Kırklareli
% Verim (KDV)	3.6	3.6	3.9	4.4	3.7
Bileşik	%				
α-pinen	1.4	1.1	1.8	0.6	1.7
kamfen	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
β-pinen	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
δ-3-karen	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
mirsen	1.7	1.3	1.6	2.0	1.7
α-fellandren	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2
α-terpinen	1.4	1.3	1.1	0.7	1.5
limonen	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3
1,8-sineol	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
β-fellandren			-	-	-
(Z)-β-osimen	e	e	e	0.2	0.1
γ-terpinen	6.9	9.6	5.7	4.1	10.0
(E)-β-osimen	0.1	0.2	0.10	1.0	0.1
p-simen	8.2	5.1	7.1	4.4	9.2
terpinolen	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
3-oktanol	-	-	e	e	e
1-okten-3-ol	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
trans-sabinen hidrat	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3
cis-sabinen hidrat	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
linalool	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
β-karyofillen	1.2	1.8	1.1	2.1	1.0
terpinen-4-ol	0.6	0.5	0.6	0.4	0.5
karvakrolmetileter	0.7	0.3	0.6	0.9	0.6
α-terpineol	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
borneol			0.1	0.2	0.1
β-bisabolen	0.1	0.5	0.1	0.6	0.4
δ-elemen			e	e	e
karyofillen-oksit	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
spatulenol	e	0.1	e	e	e
timol	0.3	8.1	0.3	0.3	27.0
karvakrol	73.5	66.5	75.9	80.3	42.9

* : Firmadan temin edilmiştir.

KDV : Kuru drog verimi

e : Eser miktarda, <0.1

Çizelge 5.5. *Origanum minutiflorum* Uçucu Yağı GC Analiz Sonuçları

<i>O. minutiflorum</i>	A	B*	C	D	E
Lokalite	Isparta:Beydilli	Antalya:Saklıkent	Isparta: Sarımehmetler	Isparta:Çandır	Isparta:Gümü
% Verim (KDV)	3.4	3.2	3.4	3.5	3.6
Bileşik	%				
α -pinen	1.7	1.1	1.8	1.4	0.8
kamfen	e	0.2	0.8	0.5	0.5
β -pinen	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
sabinen	0.1	e	e	e	0.1
δ -3-karen	0.1	0.1	0.1	0.1	e
mirsen	0.9	1.0	1.1	1.4	0.5
α -fellandren	0.1	0.1	0.1		0.1
α -terpinen	0.5	0.5	0.7	0.6	0.5
limonen	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2
1,8-sineol	0.5	0.4	1.0	0.3	0.9
β -fellandren					-
(Z)- β -osimen	e	e	e	e	e
γ -terpinen	1.3	2.8	2.9	2.3	0.9
(E)- β -osimen	e	e	e	e	e
p-simen	5.3	2.8	5.5	3.2	8.6
terpinolen	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
1-okten-3-ol	0.2	0.1	1.2	0.3	0.3
<i>trans</i> -sabinen hidrat	1.2	0.6	1.4	0.9	2.0
<i>cis</i> -sabinen hidrat	0.3	0.2	0.4	0.3	0.5
linalool	0.1	0.4	0.1	e	0.1
linalilasetat	e	0.1	0.1	e	e
β -karyofillen	1.4	1.1	1.4	1.4	2.0
terpinen-4-ol	0.6	0.7	1.1	0.6	0.9
karvakrolmetileter	0.2	0.4	0.2	0.3	0.1
α -humulen	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
α -terpineol	2.9	0.9	2.9	2.0	3.5
borneol					
karvon	0.2	0.2	0.3	0.2	0.4
β -bisabolen	e	e	e	e	e
karyofillen-oksit	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3
spatulenol	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3
timol	0.2	1.0	0.3	0.2	0.2
karvakrol	79.1	83.3	75.0	82.9	73.9

* : Firmadan temin edilmiştir.

KDV : Kuru drog verimi

e :Eser miktarda,<0.1

Çizelge 5.6. *Origanum syriacum* var. *bevanii* Uçucu Yağı GC Analiz Sonuçları

<i>O. syriacum</i> var. <i>bevanii</i>	A	B*	C*	D*
Lokalite	Hatay: Amanoslar	K.Maraş: Büyüksır	Mersin: Tarsus	Hatay
% Verim (KDV)	4.2	3.6	4.4	4.2
Bileşik	%			
α -pinen	2.1	1.3	1.1	2.9
kamfen	0.1	0.1	0.1	0.1
β -pinen	0.2	0.1	0.1	0.2
sabinen	0.1	-	-	0.1
δ -3-karen	0.1	0.1	0.1	0.1
mirsen	2.4	1.5	1.5	2.9
α -fellandren				-
α -terpinen	2.1	1.1	1.5	2.6
limonen	0.3	0.2	0.2	0.3
1,8-sineol	0.2	0.2	0.2	0.3
β -fellandren				e
(Z)- β -osimen	e	-	e	e
γ -terpinen	12.1	6.2	7.1	14.2
(E)- β -osimen	0.1	0.1	0.1	0.2
p-simen	4.7	4.8	7.4	5.2
terpinolen	0.1	0.1	0.1	0.1
3-oktanol	0.4	0.5	0.6	0.4
1-okten-3-ol	0.4	0.6	0.3	0.4
<i>trans</i> -sabinen hidrat	0.7	0.9	0.7	0.7
<i>cis</i> -sabinen hidrat	-	0.2	0.2	0.1
linalool	0.2	0.2	0.3	0.2
β -karyofillen	0.9	1.0	1.1	0.9
terpinen-4-ol	0.9	0.5	0.7	0.9
karvakrolmetileter	0.1	0.1	e	0.1
α -humulen	0.1	0.2	0.1	0.1
α -terpineol	0.3	0.3	0.3	0.3
borneol				-
karvon	0.1	0.1	0.1	0.1
karyofillen-oksit	0.1	0.3	0.2	0.1
spatulenol	-	-	-	-
timol	3.6	0.3	5.1	3.4
karvakrol	66.9	78.6	69.4	62.6

* : Firmadan temin edilmiştir.

KDV : Kuru drog verimi

e : Eser miktarda, <0.1

Çizelge 5.7. *Origanum majorana* Uçucu yağı GC Analiz Sonuçları

<i>O. majorana</i>	A	B	C*
Lokalite	Alanya: Konaklı	Antalya:Serik	Mersin
% Verim (KDV)	6.8	7.4	5.2
Bileşik	%		
α -pinen	1.9	0.5	0.9
kamfen	0.2	0.1	0.1
β -pinen	0.2	0.1	0.1
sabinen	e	e	e
δ -3-karen	0.1	e	e
mirsen	1.8	0.9	1.00
α -fellandren			
α -terpinen	0.6	1.0	0.4
limonen	0.2	0.2	0.1
1,8 sineol	0.4	0.6	0.3
β -fellandren			
(Δ)- β -osimen	e	0.1	e
γ -terpinen	1.9	4.0	1.2
p-simen	3.4	5.6	1.7
terpinolen	0.1	0.1	0.1
3-oktanol	0.3	e	0.1
1-okten-3-ol	0.3	0.2	0.2
<i>trans</i> -sabinen hidrat	1.1	0.7	0.5
<i>cis</i> -sabinen hidrat	0.3	0.3	0.1
linalool	2.3	1.1	41.2
β -karyofillen	0.3	0.8	0.3
terpinen-4-ol	0.5	0.6	0.4
karvakrolmetileter	0.1	0.3	0.1
α -humulen	e	e	e
α -terpineol	0.9	1.3	0.7
borneol			
germakren-D	0.1	0.1	0.1
β -bisabolen	0.2	0.2	0.3
karyofillen-oksit	0.1	0.2	0.1
spatulenol	0.1	0.2	0.1
timol	0.5	0.6	0.4
karvakrol	82.2	78.2	49.4

* : Firmadan temin edilmiştir.

KDV : Kuru drog verimi

e : Eser miktarda, <0.1

6.SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmamızın amacı, ticareti yapılan *Origanum* türlerinin ayırıcı özelliklerinin belirlenmesi ve ticarete sunulan ürünlerde hangi türlerin kullanıldığına ortaya çıkarılmasıdır. Bu yönde planlanan çalışmalarımız esnasında ülkemizde yetişen 5 *Origanum* türünün yaprak kesitleri ile toz edilmiş drogları mikroskopta incelenerek, tanıtıcı özelliklerin neler olduğu, ebatları ve yoğunluğu belirlendi. Bu konudaki sonuç ve tartışmalara aşağıda değinilmiştir.

Çalışmanın bir boyutu da doğadan toplanan, *Origanum minutiflorum* türünün toplama koşullarının yerinde belirlenmesi idi. Bu amaçla Eylül 1999'da Isparta'nın Sütçüler kazasına bağlı Çandır, Gümü, Beydilli, Sarımehmetler köylerinde incelemelerde bulunuldu. Bu konu da yapılan tespitler Bulgular kısmında verildi. Gözlemler endemik bir tür olan *Origanum minutiflorum*'un hasatının bu bölgelerde sürdürülebilir bir şekilde yapıldığını doğruladı. Yani bu bölgedeki kekikler, rasgele toplanmamakta, beş köyde kurulmuş olan kekik kooperatiflerinin Orman Müdürlüğü ile yaptığı işbirliği sonucunda belirlenen günde (Eylül başı) hasat başlamaktadır. Hasadı yapacak aileler kendi köylerine ait yaylalara göçmekte, muhtarın kendilerine tahsis ettiği alanlarda hasat yapmaktadırlar. Bu esnada biçme, kurutma, patozlama ve çuvallama işlemlerini kendilerine öğretildiği şekilde yaptıklarından, fire oranı daha az olmaktadır. Satış işlemi ise kooperatifçe yapılmaktadır. Bu uygulama sürdüğü sürece, *O. minutiflorum*'un neslinin tükenmesi söz konusu olmayacağından, bu uygulamanın diğer yörelere ve türlere de yaygınlaştırılması uygun olacaktır. Ancak bazı köylüler, bitkinin daha boylu olması için yaylalara suni gübre döktüklerini itiraf etmişlerdir. Doğayı kirleten ve ürün kalitesini bozan bu işlemin doğru olmadığı düşüncesindeyiz.

Ticari *Origanum* türleriyle yapılan, makroskopik ve mikroskopik çalışmalar, Çizelge 6.1'de özetlenmiştir. Buna göre kaba toz haldeki drogun rengi, görünümü, toz drogtaki örtü tüyleri, salgı tüyleri, stoma tipi, komşu hücre sayısı, Labiatae tipi salgı tüyleri, epiderma hücrelerinin şekli, hücre sayısı, büyüklüğü, kristallerin varlığı ve şekli, hücre çeperlerinde kutikula çıkıntısının varlığı ve şekli gibi unsurlarında tanıtıcı özellikler olduğu anlaşılmış, bu unsurlara ait veriler

toplanmıştır. Bu veriler kullanılarak hazırlanan tayin anahtarı kolaylık sağlamak amacı ile verilmiştir (Çizelge 6.2).

Rastlanan önemli tanıtıcı özelliklerden biri, örtü tüylerinde kristallerin varlığı ve şekliydi. *O. onites* örtü tüylerinde görülen prizmatik kristaller, bu tür için neredeyse tek başına tanıtıcı bir özellik olarak açığa çıktı (Şekil 5.9). Kristallerin kalsiyum oksalat kristalleri olduğu Yasue metodu ile tespit edildi (71). Bu kristaller *O. syriacum* var. *bevanii*'dekilerden daha uzundur. *O. syriacum* var. *bevanii*'de örtü tüylerinin *O. onites*'tekilerden daha yoğun ve kıvrık olduğu görüldü. *O. vulgare* subsp. *hirtum*'un en önemli tanıtıcı özelliği, örtü tüyleri üzerinde kutikula çıkıntıları ve iğnemsî kristaller ile dış tüylerinin yoğun olarak bulunmasıdır. Bu türün bir diğer tanıtıcı özelliği, epiderma hücrelerinin ebatlarının çalışılan diğer türlere nazaran daha iri olması ve üst epiderma hücrelerinin, geçitli hücrelerden oluşmasıdır. *O. majorana* en yoğun örtü tüylerine sahip olan tür olarak dikkat çekti. Bu türe halk arasında beyaz kekik denmesinin sebebi de örtü tüylerinin yoğunluğuna bağlanabilir. Ancak örtü tüylerinde kristal bulunmayışı bu türü diğerlerinden ayıran bir özelliktir. *O. minutiflorum*'da en bariz ayırıcı özellikse, stoma komşu hücrelerinin sayısının 3 veya 4 olmasıdır. Bu türe ait Antalya ve Isparta lokaliteli örnekler incelendiğinde nadiren 2 hücreli komşu hücrelerine rastlandı, genelde 3-4 hücreli komşu hücrelerine sahip oldukları gözlemlendi (Şekil 5.10).

Bu şekilde ticari *Origanum* türlerinin mikroskopik inceleme ile belirlenebileceği, hatta karışımların dahi ortaya çıkarılabileceği anlaşılmıştır.

Beş *Origanum* türünde belirlenen diagnostik özellikleri gösteren Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1. Diagnostik (Tanıtıcı) Özellikler

Herba Tozu	<i>O. onites</i>	<i>O. vulgare</i> subsp <i>hirtum</i>	<i>O. syriacum</i> var <i>bevanii</i>	<i>O. majorana</i>	<i>O. minutiflorum</i>	
Makroskopik Özellikler						
Renk	Sarımsı-yeşil	Esmer-yeşil	Koyu Yeşil	Beyazımsı yeşil	Yeşil	
Koku	Karakteristik	Karakteristik	Karakteristik	Karakteristik	Karakteristik	
Tad	Baharlı-keskin	Baharlı-keskin	Baharlı-keskin	Baharlı-keskin	Baharlı-keskin	
Görünüş	İnce	Sert	Sert	Yağlı-İnce	Sert	
Mikroskopik özellikler						
Örtü tüyü	<u>mm²deki sayısı</u>	20-25	5-10	85-105	110-135	40-50
	<u>Hücre sayısı</u>	2-7	1-8	1-5	1-5	1-6
	<u>Şekli</u>	Düz	Düz ve kıvrık	Kıvrık	Kıvrık	Düz ve kıvrık
	<u>Kristal</u>	Prizmatik kristal	İğne kristal	Prizmatik kristal	-	İğne kristal
	<u>Kutikula çıkıntısı</u>	-	Belirgin	-	-	Belirgin
Diş tüyü	<u>Yoğunluk</u>	Az Yoğun	Yoğun	Az yoğun	-	-
Labiatae tipi Salgı tüyü	<u>mm²de sayısı</u>	11-15	15-20	9-16	11-20	12-15
Salgı tüyü	<u>Yoğunluk</u>	Çok yoğun, Başı tek, sapı 2-3 hücreli	Az yoğun Başı tek, sapı tek ya da 2 hücreli	Seyrek Başı ve sapı tek ya da 2 hücreli	Seyrek Başı ve sapı tek ya da 2 hücreli	Seyrek Başı ve sapı tek ya da iki hücreli
Epiderma	<u>Alt epiderma Cıdarı</u>	Çok dalgalı	Dalgalı	Çok dalgalı	Çok dalgalı	Dalgalı
	<u>Üst epiderma cıdarı</u>	Dalgalı	Dalgalı-geçitli	Düze yakın, hafifçe dalgalı	Dalgalı	Düz ya da dalgalı
Stoma	<u>Komsu hücre sayısı</u>	2 Diasitik	2 Diasitik	2 Diasitik	2 Diasitik	3-4 Anizositik

Genel Özellikler

Örtü tüyleri bir kısmı uzun ve çok hücreli bir kısmı kısa ve tek hücreli, her iki tüyde de çeper kalın, epiderma hücrelerinin çeperleri ince ve geçitsiz, bazan kalın ve geçitli, toz sarımsı yeşilden esmer yeşile kadar değişen renklerde karakteristik karvakrol kokulu.

Çizelge 6.2. Tayin Anahtarı

1. Örtü tüyü yoğun.....2
Örtü tüyü seyrek.....*O. vulgare* subsp. *hirtum*
2. Diş tüy var.....3
Diş tüy yok.....4
3. Örtü tüyünde kristal var.....5
Örtü tüyünde kristal yok.....*O. majorana*
4. Kutikula çıkıntısı var.....6
Kutikula çıkıntısı yok.....7
5. Örtü tüyünde prizmatik kristal.....7
Örtü tüyünde iğnemsî kristal.....6
6. Salgı tüyü yoğun.....7
Salgı tüyü seyrek.....8
7. Polen çok sayıda..... *O. onites*
Polen az sayıda.....8
8. Stoma komşu hücresi sayısı 2.....9
Stoma komşu hücresi sayısı 3..... *O. minutiflorum*
9. Labiatae tipi salgı tüyü çok sayıda.....10
Labiatae tipi salgı tüyü az sayıda... *O. syriacum* var. *bevanii*
10. Epiderma hücreleri büyük ebatlı ve geçitli...*O. vulgare* subsp. *hirtum*
Epiderma hücreleri normal ebatlı.ve geçitsiz.....11
11. Drogun rengi sarımsı yeşil....*O. onites*
Drogun rengi beyazımsı yeşil....*O. majorana*
Drogun rengi yeşil...*O. minutiflorum*
Drogun rengi koyuya yakın yeşil..*O. syriacum*
var. *bevanii*

Çizelge 6.3. Beş *Origanum* türünün Uçucu Yağ Ana Bileşikleri ve % Verim

	verim (%)	karvakrol (%)	timol (%)	γ-terpinen (%)	ρ-simen (%)	linalool (%)
<i>O. onites</i>						
Isparta: Çandır (kemotip)	2.8	0.9	0.5	0.1	0.1	90.3
Burdur: İncirhanı (kültür)	2	22.2	0.7	1.4	1.1	61.1
Ödemiş: Konaklı	5.4	74.4	0.5	5.5	4.1	0.2
Antalya: Bademağacı (kültür)	4.2	80.7	0.8	4.6	3.5	0.2
İzmir: Karakızlar*	3.4	73.8	3.2	5.8	3.9	0.2
Manisa: Akhisar *	3.2	56.5	21.0	5.1	4.8	0.7
Muğla: Fethiye *	3.2	67.0	3.7	5.7	4.5	4.0
Aydın: Çine*	3.3	74.1	3.9	5.6	3.5	0.5
-	-	-	-	-	-	-
<i>O. vulgare subsp.hirtum</i>						
Çanakkale*	3.6	73.5	0.3	6.9	8.2	0.1
Çanakkale*	3.6	66.5	8.1	9.6	5.1	0.1
Balıkesir: Kazdağ	3.9	75.9	0.3	5.7	7.1	0.1
Çanakkale	4.4	80.3	0.3	4.1	4.4	0.3
Kırklareli*	3.7	42.9	27.0	10.0	9.2	0.1
<i>O. minutiflorum</i>						
Isparta: Beydilli	3.4	79.1	0.2	1.3	5.3	0.1
Antalya: Saklıkent*	3.2	83.3	1.0	2.8	2.8	0.4
Isparta: Sarımehmetler	3.4	75.0	0.3	2.9	5.5	0.1
Isparta: Çandır	3.5	82.9	0.2	2.3	3.2	e
Isparta: Gümü	3.6	73.9	0.2	0.9	8.6	0.1
<i>O. syriacum var. bevanii</i>						
Hatay: Amanoslar	4.2	66.9	3.6	12.1	4.7	0.2
K.maraş: Büyüksır*	3.6	78.6	0.3	6.2	4.8	0.2
Mersin: Tarsus*	4.4	69.4	5.1	7.1	7.4	0.3
Hatay*	4.2	62.6	3.4	14.2	5.2	0.2
<i>O. majorana</i>						
Alanya: Konaklı	6.8	82.2	0.5	1.9	3.4	2.3
Antalya: Serik	7.4	78.2	0.6	4.0	5.6	1.1
Mersin*	5.2	49.4	0.4	1.2	1.7	41.2

*: Firma

e: Eser miktarda, < 0.1

O. onites beş *Origanum* türü arasında en çok ihracatı gerçekleştirilen türdür. *O. onites* uçucu yağ çalışmaları, Akdeniz ve Ege Bölgesinden toplanılan ve firmalardan gönderilen bitki materyalleri ile gerçekleştirilmiştir.

O. onites'le daha önce TBAM'da yapılan çalışmalarda uçucu yağ verimi % 1-5 arasında bulunmuş, ana bileşen ise karvakrol (% 50-82) olarak tespit edilmiştir (39-42). Bizim çalışmamızda ise uçucu yağ verimi % 3.2-5.4, karvakrol % 56-80 bulunmuştur.

Isparta'nın Sütçüler kazasına bağlı Çandır köyünde 2000 metre yükseklikte toplanan *O. onites*'in linalool kemotipine rastlanmıştır. Bu yağın içeriğinde linalool miktarı % 90 iken, karvakrol yüzdesi çok düşük (% 0.9) bir değere sahiptir.

Türkiye'de kültürü yapılan tür *O. onites*'tir. Tespitlerimize göre bu türün Denizli, Isparta, Manisa, İzmir, Aydın ve son zamanlarda Burdur, Antalya yörelerinde de kültürü yapılmaktadır.

Burdur'daki iki üreticiden ilki yabancı tohumdan İncirhanı mevkiinde tarım yapmaktadır. Bu üreticinin örneğinde, uçucu yağ hem verim hemde karvakrol yüzdesi bakımından çok düşük bulunmuştur. İçeriğinde % 60 linalool ve % 22 karvakrol bulunan bu örneğin işe yaramaz kemotipten üretildiği aşikardır. Bademağacı mevkinde tarımı yapılan *O. onites* örneğinde ise karvakrol yüzdesi % 80, linalool yüzdesi ise % 0.2 olarak bulunmuştur.

O. majorana'da uçucu yağ verimi % 5-8 arasında değişir. Karvakrol yüzdesi ise % 32-84 arasındadır (36-38). Bizim çalışmamızda iki örnekte karvakrol (% 78.2-82.2) ana bileşik olarak tespit edilirken, firmadan temin edilen beyaz kekik örneğinde ise karvakrol (% 49.4) ve linalool (% 41.2) ana bileşikler olarak bulunmuştur. Bu örnekte linalool oranı normalin çok üzerindedir. Çalışılan üç örnekte uçucu yağ verimi % 5.9-7.8 olarak tespit edilmiştir.

Endemik bir tür olan *O. minutiflorum* ile daha önce yapılan çalışmalarda, % 1-4 oranında uçucu yağ elde edilmiştir. Yağın ana bileşiği karvakroldür (% 42-84). Bu tür Isparta'nın Sütçüler ilçesine bağlı dört köyde ve Antalya; Saklıkent, Manavgat taraflarında yetişmektedir (43-45).

O. minutiflorum'a ait doğadan toplanan dört ve firmadan temin edilen bir örnekle çalışıldı. Firmadan temin edilen Antalya: Saklıkent örneğinde yağ verimi

diğerlerine nazaran biraz düşük bulunurken, en yüksek karvakrol yüzdesinin (% 83.3) bu örnekte olduğu görüldü. Isparta'dan toplanan diğer tüm örneklerde uçucu yağ verimi % 3.4-3.6 arasında değişirken, karvakrol oranlarının % 74-83 arasında değiştii gözlenmiştir.

Dört alt türe sahip *O. vulgare*'de, ticari öneme sahip olan ve Türkiye'nin batı ve güney kıyı bölgelerinde yayılan *O. vulgare* subsp. *hirtum* ile çalışıldı. *O. vulgare* subsp. *hirtum* % 24-80 arasında karvakrol ve % 1-7 gibi yüksek uçucu yağ verimine sahiptir (47, 49). *O. vulgare* subsp. *hirtum* uçucu yağının çalışıldığı beş örnekte de karvakrol ana bileşik olarak bulundu (% 42-80). Bir örnekte karvakrolün yanı sıra timol'e (% 27) ana bileşik olarak rastlanmıştır.

O. vulgare subsp. *hirtum*'da 2 örnek hariç diğerleri firmalardan temin edildi. Doğadan toplanan iki örnekte % 3.9 ve % 4.4 verimle uçucu yağ elde edildi. Bu yağlarda karvakrol oranı % 75.9 ve % 80.3 olarak bulunurken, ticari örneklerde ise % 3.6-3.7 oranında elde edilen uçucu yağda karvakrol (% 42.9-73.5) ana bileşik olarak bulunmuştur.

O. syriacum var. *bevanii*'nin dört örneği ile çalışıldı. Biri hariç diğer örnekler firmalardan temin edilmiştir. Doğadan toplanan örnekte yağ verimi % 4.2, karvakrol miktarı ise % 67 olup, en yüksek karvakrol miktarına firmadan temin edilen örnekte rastlanmıştır. Mersin ve Hatay örneklerinde % 4.4 ve 4.2 oranında uçucu yağ bulunduğu belirlenmiştir. Karvakrol oranları ise % 69.4 ve % 62.6'dır. Daha önce yapılmış bir çalışmada Maraş örneğinde karvakrol miktarı düşük (% 43) bulunmuştur (46).

Çalışılan beş örneğin uçucu yağ verimleri ve ana bileşenleri çizelge 6.3'de verilmiştir.

Bu çalışmada mevcut örnekler üzerinde mikroskobik ve kimyasal çalışmalar yapılarak ticari beş *Origanum* türünün birbirinden ayırıcı özelliklerinin bulunmasına çalışılmıştır.

Bu ayırımın toz droglar veya kaba toz edilmiş droglar üzerinde mikroskobik olarak yapılabileceği, ancak uçucu yağ verimi ve bileşimine göre bir ayırımın yapılamayacağı anlaşılmıştır. Bundan sonra yapılması gereken daha çok örnekle çalışılıp, bu bulguların sağlamasını yapmak olacaktır.

KAYNAKLAR

1. BAŞER, K.H.C., *Industrial Utilization of Medicinal and Aromatic Plants*, Acta Horticulturae, (503), 177-192 (1999).
2. BAŞER, K.H.C., *Essential Oils from Aromatic Plants Which are Used as Herbal Tea in Turkey*, Proceedings of the 13st International Congress of Flavours, Fragrances and Essential Oils, In: K.H.C. Başer., (Ed.), s. 67-79 (1995).
3. BAYTOP, T., *Türkiye'nin Tıbbi ve Zehirli Bitkileri*, İsmail Akgün Matbaası, İstanbul, s. 344-346 (1993).
4. BAYTOP, T., *Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi*, İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Nobel Yayınları, İstanbul, s. 253-255 (1999).
5. ÖZHATAY, N., KOYUNCU, M., ATAY, S., BYFIELD, A., *Türkiye'nin Doğal Tıbbi Bitkilerinin Ticareti Hakkında Bir Çalışma*, Doğal Hayatı Koruma Derneği, İstanbul, s.9-11 (1997).
6. BAŞER, K.H.C., *Herbal Drugs in Turkey*, 1st International Meeting of Aromatic and Medicinal Mediterranean Plants, Conimbriga, Portugal (1998).
7. BAŞER, K.H.C., ÖZEK, T., TÜMEN, G., SEZİK, E., *Composition of the Essential Oils of Turkish Organum Species with Commercial Importance*, J. Essent. Oil Res., 5, 619-623 (1993).
8. BAŞER, K.H.C., *Analysis and Quality Assessment of Essential Oils*, A Manual on the Essential Oil Industry, In: K.T. de Silva., (Ed.), UNIDO, Vienna, s.155-177 (1995).
9. OTTE, S., *Essential Oils-Rediscovered Remedies*, Dragoco Report, (3), 91-110 (1994).
10. GUENTHER, E., *The Essential Oils*, Vol. I-II, Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, Florida (1972 - 1978).
11. BAYTOP, A., *Türkiye'de kullanılan Yabani ve Yetiştirilmiş Aromatik Bitkiler*, Doğa-Tr. J. of Pharmacy (1), 76-78 (1991).
12. LAGOURİ, V., BLEKAS, G., *Composition and Antioxidant Activity of Essential Oils from Oregano Plants Grown Wild in Greece*, Z. Lebensm. Unters. Forsch., (197), 20-23 (1993).

13. KNOBLOCH, K., STROBEL, H., *Effective Concentrations of Essential Oil Components to Scavenge Oxygen Radicals and Inhibit Lipoxygenase Turnover Rates*, *Planta Med.*, (59), Supplement Issue, A669 (1993).
14. TYLER, V.E., BROADY, L.R., ROBBERS, J.E., *Pharmacognosy 9th Ed.*, Lea and Febiger, Philadelphia, s. 103-110 (1988).
15. HEATH, H. B., *Source Book of Flavors*, The Avi Publishing Company Inc., Connecticut, s. 84-95 (1981).
16. HARBORNE, J. B., *Phytochemical Methods. A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, s.140-141 (1973-1984).
17. TESSEIRE, P. J., *Chemistry of Fragrant Substances*, VCH Publishers, Newyork-Weinheim-Cambridge (1994).
18. BOSABALIDIS, A., TSEKOS, I., *Glandular Scale Development and Essential Oil Secretion in *Origanum dictamnus* L.*, *Planta Med.*, (156), 496-504 (1982).
19. HARVALA, C., MENOUNOS, P., ARGYMADOU, N., *Essential Oil from *Origanum dictamnus**, *Planta Med.*, (59), 107-109 (1987).
20. BOSABALIDIS, A., TSEKOS, I., *Glandular Hair Formation in *Origanum* species.*, *Ann. Bot.* (53), 559-563 (1984).
21. BOSABALIDIS, A., EXARCHOU., F., *Effect of Naa and Ga, On Leaves and Glandular Trichomes of *Origanum x intercedens* Rech.: Morphological and Anatomical Features*, *Int. J. Plant Sci.*, 156 (4), 488-495 (1995).
22. WIJESEKERA, R.O.B., *Practical Manual on the Essential Oils Industry, Agrotechnology, Processing, Quality Assesment*, UNIDO, s. 100-121 (1993).
23. EL-GAMMAL, S.Y., *Extraction of Volatile Oils throughout History*, *Hamdard Medicus*, 34(4), 57-58 (1991).
24. LAWRENCE, B.M., *The Isolation of Aromatic Materials from Natural Plant Products*, In: K. T. De Silva (Ed.), *A Manual on the Essential Oils and Aroma Chemicals Industries*, UNIDO, Vienna (1995).
25. VERGHESE, *On Essential Oils*, S.T. Redd. & Sons, India, s.19-25 (1986).
26. MAHINDRU, S. N., *Indian Plant Perfumes*, Metropolitan Book Co., India, s. 12-19 (1992).

27. KUNKAR A., KUNKAR C., BAŞER, K.H.C., TANRIVERDİ, H., *Narenciye Ürünleri Teknolojileri-I*, TAB Bülteni, (7-8), 19-26 (1993).
28. KUNKAR, A., KUNKAR, C., BAŞER, K.H.C., TANRIVERDİ, H., *Narenciye Ürünleri Teknolojileri-II*, TAB Bülteni, (9), 39-42 (1993).
29. KUNKAR, A., KUNKAR, C., BAŞER, K.H.C., TANRIVERDİ, H., *Narenciye Ürünleri Teknolojileri-III*, TAB Bülteni, (10), 31-39 (1994).
30. BAYTOP, A., *Farmasötik Botanik Ders Kitabı*, 4. ilaveli Baskı, Dilek Matbaası, İstanbul, s. 282-285 (1983).
31. DAVIS, P.H., *Flora of Turkey and East Aegean Islands*. Vol. 7, Edinburgh University Press, Edinburgh, s. 297-313 (1982).
32. KITIKİ, A., *Status of Cultivation and Use of Oregano in Turkey*, In: Padulosi, S. (Ed.), *Oregano Proceedings of the IPGRI International Workshop*, IPGRI, Rome, 122-132 (1997).
33. GÜNER, A., ÖZHATAY, N., EKİM, T., BAŞER, K.H.C., *Flora of Turkey and East Aegean Islands (Supplement 2)*, Vol. 11, Edinburgh University Press (2000).
34. IETSWAART, J., *A Taxonomic Revision of The Genus Origanum (Labiatae)*, Leiden University Press, Martinus Nijhoff Publishers, s.16-80 (1980).
35. TÜMEN, G., BAŞER, K.H.C., KIRIMER, N., *The Essential Oil of Turkish Origanum Species: A Treatise*, In: K.H.C. Başer., (Ed.), *Flavours, Fragrances and Essential Oils*, Proceedings of the 13st International Congress of Flavours, Fragrances and Essential Oils, AREP Publ., İstanbul, s. 200-210 (1995).
36. BAŞER, K.H.C., KIRIMER, N., TÜMEN, G., *Composition of the Essential Oil of Origanum majorana L. from Turkey*, J. Essent. Oil Res., 5(5), 577-579 (1993).
37. ŞARER, E., SCHEFFER, J.J.C., JANSSEN, A.M., SVENDSEN, A.B., *Composition of the Essential Oil of Origanum majorana Grown in Different Localities in Turkey*, Essential Oils and Aromatic Plants, Martinus Nijhoff/Dr. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands, s.209-212 (1985).
38. ŞARER, E., SCHEFFER, J.J.C., SVENDSEN., A.B., *Monoterpenes in the Essential Oil of Origanum majorana*, Planta Med., (46), 193-256 (1982).

39. VOKOU, D., KOKKINI, S., BESSIÉRE, J-M.: *Origanum onites* (Lamiaceae) in Greece: Distribution, Volatile Oil Yield and Composition, Econ. Botany., 42(3), 407-412 (1988).
40. AKGÜL, A., BAYRAK, A., *Constituents of Essential Oils From Origanum Species Growing Wild in Turkey*, Planta Med., (1), 114 (1987).
41. CALZOLARI, I.C., STANCKER, B., MARLETTA, G.P., *Characterization of the Spice Essential Oil of Origanum*, Fac. Econ. Commer. Ist. Merceol (1966) [CA 67: 36343 m (1967).].
42. ÖĞÜTVEREN, M., ERDEMGİL, F. Z., KÜRKÇÜOĞLU, M., ÖZEK, T., BAŞER, K.H.C., *Composition of the Essential oil of Origanum Onites*, In: Proceedings of the 8st Turkish National Symposium on Chemistry and Chemical Engineering, Marmara University Publ., Vol.2, s.119-124 (1992).
43. BAŞER, K.H.C., TÜMEN, G., SEZİK, E, SEZİK, *The Essential Oil of Origanum minutiflorum O. Schwarz and P.H. Davis.*, J. Essent. Oil Res., 3, 345-346 (1991).
44. CİNGİ, M.İ., KIRIMER, N., SARIKARDAŞOĞLU, İ., CİNGİ , C., BAŞER, K.H.C., *Origanum onites ve Origanum minutiflorum Uçucu Yağların Farmakolojik Etkileri*, 9. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı Bildirileri, In: K.H.C. Başer., (Ed), Eskişehir, s. 10-15 (1991).
45. BAŞER, K.H.C., *Essential oils Anatolian Labiatae: A Profile*, Acta Horticulturae, (333), 217-238 (1993).
46. TÜMEN, G., BAŞER, K.H.C., *The Essential Oil of Origanum syriacum L. var. bevanii (Holmes) Ietswaart*, J. Essent. Oil Res., 5, 315-316 (1993).
47. SCHEFFER, J.J.C., LOOMAN , A., *Constituents of Essential Oils From Origanum Species Growing Wild in Turkey*, Planta Med., (59), 220-223 (1987).
48. BAŞER, K.H.C., ÖZEK, T., KÜRKÇÜOĞLU, M., TÜMEN, G., *The Essential Oil of Origanum vulgare subsp. hirtum of Turkish Origin*, J. Essent. Oil Res., 8, 31-36 (1994).
49. SEZİK, E., TÜMEN, G., KIRIMER, N., ÖZEK, T., BAŞER, K.H.C., *Essential Oil Composition of Four Origanum vulgare subspecies of Anatolian Origin*, J. Essent. Oil Res., 5, 425-431 (1993).

50. TABATA, M., HONDA, G., SEZİK, E., *A Report on Traditional Medicine and Medicinal Plants in Turkey*, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, Kyoto (1988).
51. SCHAUNBERG, P., PARİS, P., *Guide to Medicinal Plants*, Lutterworth Press, Guildford and London, s. 241-249 (1977).
52. TABATA, M., HONDA, G., SEZİK, E., YEŞİLADA, E., *A Report on Traditional Medicine and Medicinal Plants in Turkey (1990-1991)*, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, Kyoto (1993).
53. YEŞİLADA, E., HONDA, G., SEZİK, E., TABATA, M., FUJİTA, T., TANAKA, T., TAKEDA, Y., TAKAISHI, Y., *Traditional Medicine in Turkey. V. Folk Medicine in The Inner Taurus Mountains*, J. Ethnopharmacol., 46, 133-152 (1995).
54. TÜMEN, G., SEKENDİZ, O.A., *Balıkesir ve Merkez Köylerinde Halk İlacı Olarak Kullanılan Bitkiler*, Uludağ Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi, Balıkesir, s. 106-111 (1989).
55. BERNATH J., *Some Scientific and Practical Aspects of Production and Utilization of Oregano in Central Europe*, In: Padulosi, S., (Ed.), *Oregano Proceedings of the IPGRI International Workshop*, IPGRI, Rome, s. 78-79 (1997).
56. HARTWELL, J.L., *Plants Used Against Cancer*, Quarterman Publications, Lawrence-Massachusetts (1982).
57. ZALEWSKI, S., *Investigation of the Antioxidant Action of Condiments Added to Lard*, *Gospodarka Miesna* 5, 11-12 (1960) [CA 57: 15561b (1962)].
58. PRICE, S., PRICE, L., *Aromatherapy for Health Professionals*, Churchill Livingstone, Edinburgh, s. 258-259 (1995).
59. LAWLESS, J., *The Encyclopedia of Essential Oils*, Element, Shaftesbury, Dorset-Rockport, Massachusetts (1992).
60. OPDYKE, D. L. J., *Monographs on Fragrance Raw Materials, Origanum oil and Sweet marjoram*, *Food Cosmetic Toxicol.* 14(5), 467 (1976).
61. LEUNG, A. Y., *Encyclopedia of Common Natural Ingredients Used in Food, Drugs and Cosmetics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, s.364-365 (1980).

62. ARNOLD, N., BELLAMARIA, B., VALENTINI, G., ARNOLD, H.J., *Comparative Study of the Essential Oils from Three Species of Origanum Growing Wild in Eastern Mediterranean Region*, J. Essent. Oil Res. 5(1), 71-77 (1993).
63. BAYTOP, T., *Türkçe Bitki Adları Sözlüğü*, Türk Dil Kurumu Yayınları, Ankara, s. 206 (1994).
64. DIE, *Devlet İstatistik Enstitüsü İhracat Ruloları* (2000).
65. K.HÜSNÜ CAN BAŞER'le görüşme.
66. CAVİT KAYHAN*'la görüşme
67. OLIVIER, W. G., *The World Market of Oregano*, In: Padulosi, S (Ed.), *Oregano Proceedings of the IPGRI International Workshop*, IPGRI, Rome, s. 144 (1997).
68. EUROPEAN PHARMACOPEIA, Third Ed., Council of Europe, Strasbourg (1996).
69. ÇELEBİOĞLU, S., BAYTOP, T., *Bitkisel Tozların Tetkiki için Yeni Bir Reaktif*, Farmakolog, (19), 301 (1949).
70. BAYTOP, A., *Bitkisel Droğların Anatomik Yapısı*, İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, s. 13 (1991).
71. YASUE T., *Histochemical Identification of Calcium Oxalate*, Acta Histochem. Cytochem., (2), 83-95 (1969).
72. MC LAFERTY, F.W., STAUFFER, D.B., *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, Vol. 1-7, John Wiley and Sons, Newyork (1988).
73. ADAMS, R., *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography / Mass Spectroscopy*, Allured Publishing (1995).