

278909

T.C.
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Stachys lavandulifolia Vahl var. *lavandulifolia*
ÜZERİNDE FARMAKOGNOZİK ARAŞTIRMALAR

DOKTORA TEZİ
FARMAKOGNOZİ PROGRAMI

Eczacı
A. Ahmet BAŞARAN

ANKARA — 1984

T.C.
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Stachys lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia
ÜZERİNDE FARMAKOGNOZİK ARAŞTIRMALAR**

DOKTORA TEZİ
FARMAKOGNOZİ PROGRAMI

Eczacı
A. Ahmet BAŞARAN

Rehber Öğretim Üyesi
Doç. Dr. Ekrem SEZİK

ANKARA — 1984



S. lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia

" Tüylü Çay "

TEŐEKKÜR

Tez konumu seğen, ęalıőmamı yöneten, araőtırmalarımın her safhasında her türlü bilgi ve yardımlarından yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Ekrem SEZİK'e teőekkürü bir borę bilirim.

Ęalıőmalarım sırasında, gösterdikleri yakın ilgi, yardım ve anlayıőlarından dolayı baőtta eőim olmak üzere, ęalıőma arkadaşlarıma ve bütün anabilim dalı personeline de teőekkür ederim.

İ Ç İ N D E K İ L E R

Sayfa No.

GİRİŞ ve AMAÇ	1
BOTANİK BİLGİLER	2
<u>Labiatae (Lamiaceae) Familyası</u>	3
<u>Stachys L. Cinsi</u>	4
<u>Stachys lavandulifolia Vahl</u>	5
Yayılış	6
Habitat	6
KİMYASAL BİLGİLER	7
Uçucu Yağların Distilasyonla Elde Edilişleri	8
Elde Edilişteki Değişmeler	8
Elde Edilişteki Değişmelerin Önlenmesi	10
Uçucu Yağların Yapılarının Aydınlatılması	16
Ön Fraksiyonlama	17
Gaz-Sıvı Kromatografisi	21
Preparatif Gaz Kromatografisi	30
Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi	30
Gaz-Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi Kombinasyonu	32
Enstrumental Yöntemler	32
<u>Stachys L. Türleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar</u>	34
Uçucu Yağ	34
Diterpenler	36
Flavonoitler	38
Fenol Asitleri	42
Alkaloitler	43
İridoitler	44
Sabit Yağ	44
Oligoholozitler ve Ozlar	45
Diğerleri	46
Kullanılışı ve Farmakolojik Etki	47

	<u>Sayfa No.</u>
MATERYAL -----	49
YÖNTEM -----	50
Uçucu Yağın Miktar Tayini -----	51
Su Tayini -----	52
Fiziksel Tayinler -----	52
Kolon Kromatografisi -----	56
Gaz-Sıvı Kromatografisi -----	57
Miktar Tayini -----	59
BOTANİK BULGULAR -----	61
<u>S. lavandulifolia</u> Vahl <u>var. lavandulifolia</u> -----	62
Mahalli Adı -----	65
Yayılışı -----	66
Anatomik Özellikler -----	67
KİMYASAL BULGULAR -----	71
Uçucu Yağın Yapısının Aydınlatılması -----	73
Uçucu Yağ -----	73
Monoterpen Hidrokarbon Fraksiyonu -----	75
Oksijen Taşıyan Monoterpen Fraksiyonu -----	79
Miktar Tayinleri -----	84
SONUÇ ve TARTIŞMA -----	85
ÖZET -----	94
SUMMARY -----	96
LİTERATÜR -----	98
EKLER	

G İ R İ Ő v e A M A Ő

Türkiye'de halk ilacı ve çay olarak kullanılan bitkilerin tespiti, Anabilim Dalımızın önemli araştırma konularından birini teşkil etmektedir (155,156). Çalışmalarımız sırasında Stachys lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia'nın Antalya, Gündoğmuş ilçesi ve Konya, Hadım ilçesi civarında "çay" olarak kullanıldığı tespit edilmiştir.

Diğer taraftan Stachys türleri Türkiye'de yaygın olarak bulunmakta ve yetmişiki Stachys türü yetişmektedir. Bu türlerin yirmisekizi ise endemiktir (30).

Çok sayıda Stachys türünün Türkiye'de yaygın olarak bulunmasına rağmen hiçbir farmakognozik araştırmanın yapılmamış olması, diğer taraftan Stachys türlerinin taşıdığı uçucu yağın kimyasal yapısını aydınlatan tek bir çalışmanın bulunması ve Stachys lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia herbasının "çay" olarak kullanılması bu bitkinin farmakognozik yönden araştırılmasına bizi yöneltmiştir.

Stachys türlerinin daha çok flavonoid (74,156,160), diterpen (111, 112,114), ve iridoitleri (42,187) üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Taşıdığı uçucu yağda ise 4 çalışma mevcuttur (84,92,137,138). Bu çalışmalardan sadece birinde uçucu yağın yapısı etraflı bir şekilde incelenmiştir (84).

Bitkinin morfolojik, anatomik özelliklerinin ve taşıdığı uçucu yağın kimyasal yapısının aydınlatılması araştırmamızın amacını teşkil etmiştir.

TEORİK BİLGİLER

BOTANİK BÖLÜM

B O T A N İ K B İ L G İ L E R

Labiatae familyasındaki bitkilerin pekçoğu eczacılık bakımından değerli bir ilaç hammaddesi olan uçucu yağ taşır. Bu familyaya ait 160 kadar cinsin kırkdördü Türkiye'de bulunmaktadır (30). Bir başka deyişle Türkiye Labiatae familyası bakımından zengin bir ülkedir.

Stachys L. cinsinin 275 türü bulunmaktadır. Bu cins genellikle Akdeniz ve güneybatı Asya'nın ılıman bölgelerinde çok yaygın olarak bulunur, Amerika ve güney Afrika'da pek yaygın değildir, Avustralya ve Yeni Zelanda'da ise bulunmaz. Akdeniz ve güneybatı Asya'da yetişen 154 Stachys türünden yetmişikisi Türkiye'de tabii olarak bulunur. Ayrıca bu türlerin yirmisekizi yani hemen hemen yüzde kırkı endemiktir (19,20,30).

Labiatae familyasına, Stachys cinsine ve Stachys lavandulifolia'ya ait literatür bilgileri teorik bilgilerin bu kısmında kendi başlıkları altında verilmiştir.

LABIATAE (LAMIACEAE) FAMILİYASI

Bir veya çok yıllık, genellikle otsu, bazan çalimsı nadiren ağaç (Hyptis spec.) veya tırmanıcı bitkilerdir (Scutellaria spec.).

Gövde dört köşeli; yapraklar basit veya parçalı, stipulasız, karşılıklı ve dekusat dizilişindedir. Damarlanma pennattır.

Çiçek durumu genellikle vertisillastrum, bazan kapitulum veya simoz durumlardadır. Çiçekler hermafrodit, zigomorf ve bilabiattır. Brakteler yaprağa benzer şekildedir. Kalıks kalıcı, gamosepal, 4-5 loplu, değişik sayıda damarlı, bazan kampanulat veya tubulat, çoğunlukla üst dudak 3, alt dudak 2 loplu, bilabiattır. Korolla gamopetal, üst dudak 2, alt dudak 3 loplu, bazan üst dudak kaybolmuş bunun yerine 5 lobun hepsi alt dudakta birleşmiş halde, çoğunlukla pembe, beyaz, mavi-leylak veya mor renkli ve bilabiattır.

Korollaya bağlı stamenler genellikle 4, didinam, bazan 2; nadiren biri körelmiş ve 5 tanedir.

Ovaryum üst durumlu, 2 karpelli 4 gözlü; her göz tek ovüllüdür. Stilus genellikle korolladan daha uzun; ginobazik, filiform uçta bifittir.

Meyva olgunlukta 4 nuksa ayrılan bir şizokarp; her nuks bir tohumludur (23,30,177).

Stachys L. Cinsi

Bir veya çok senelik bitkilerdir. Tabanda yarı çalimsı, nadiren çalimsıdır. Tüylere genellikle basit veya nadiren yıldız şeklinde veya çok kolludur. Gövde 4 köşeli, yapraklar basit, saplı veya sapsız ve stipulasızdır.

Çiçek durumu, 2-20 çiçekli vertisillastrum; çiçekler hermafrodit, zigomorf ve bilabiattır. Brakteoller genellikle mevcuttur, bazan bulunmaz.

Kaliks tubulat veya kampanulat; 5-10 damarlı, gamosepal, bilabiata benzeyen yapıda veya değil, nadiren tam bilabiattır. 5 dişli, dişler birbirlerine yakın boyda, bazan arkada yer alan 3 diş öndekilerden daha belirgin, dişlerin tabandaki genişlikleri ise aynıdır.

Korolla tübü kaliksten ya çok az veya belirgin bir şekilde dışarı çıkmış, nadiren kaliksin içinde, gamopetal ve bilabiattır. Üst dudak konkav, 2 parçalı, tam veya ucu girintili, nadiren belirgin bifittir. Alt dudak ise 3 loplu olup orta lop diğerlerinden daha geniştir.

Stamenler 4, didinam, korolla tübünden dışarıya uzanmış haldedir. Filamentlerin korolla tübüne bağlandıkları yer seyrek uzun tüylüdür. Teka genellikle çatallanmış, bazan paraleldir.

Ovaryum üst durumlu, ginobazik, stilus uçta eşit olmayan dallar halindedir. Meyva nuks, obovattan oblonga kadar değişen şekillerde olup bazan yassı ve üçgenimsi haldedir (19,20,30).

Stachys lavandulifolia Vahl. "Zietenia" seksiyonunun tek ferdidir. Bu türün 3 varyetesi bulunmaktadır.

Stachys lavandulifolia Vahl.

Syn : *Stachys orientalis* (Gled.) Koch., *Zietenia orientalis* Gled.,
Sideritis calycantha Bieb., *Stachys zuvardica*

Çok yıllık yarı çalimsı, tabanda rozet yapraklı kserofit bitkilerdir. Tüyler pilozdan tomentoza kadar olan durumlarda ve genellikle yıldız şeklindedir. Yapraklar lanseolattan oblanseolata kadar değişen şekillerdedir.

Çiçek durumu 6 çiçekli, vertisillastrumdur. Brakteoller az sayıda ve belirsizdir.

Kaliks düzgün; kampanulata yakın şekilde, gamosepal; kaliks dişleri 5 ve birbirlerine eşit, kaliks tübünün 1.5-6 katıdır.

Korolla gamopetal, boğazı halka şeklinde seyrek tüylü, korolla tübünün hemen hemen tamamı kaliksin içine girmiş haldedir.

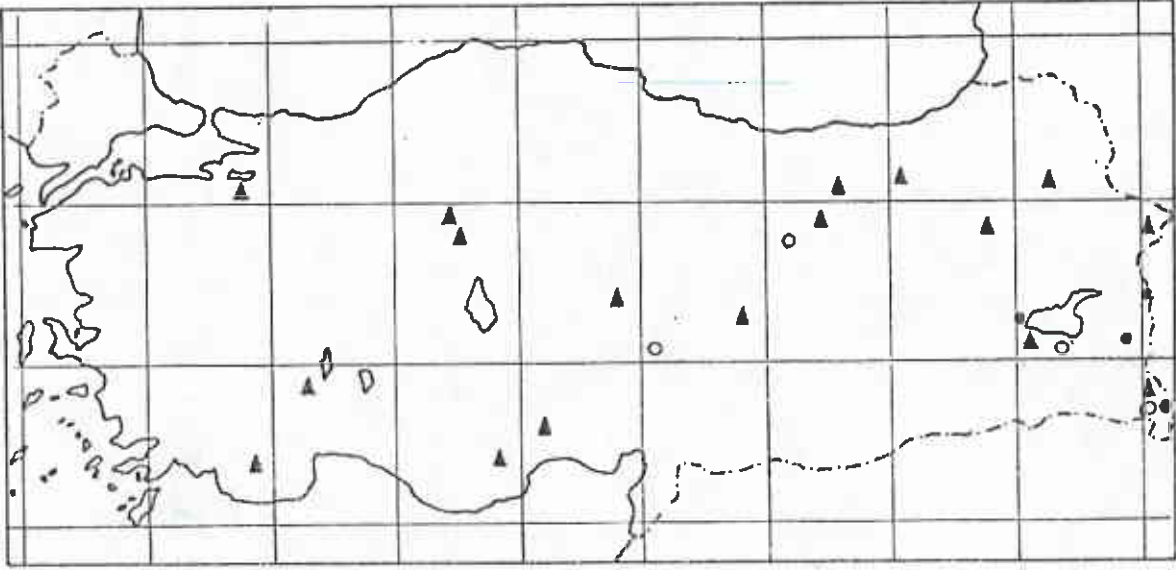
Meyva nuks, ovat ve tabana yakın kısmında belirsiz halkalıdır.

Bu seksiyonda bulunan tek türün üç varyetesi bulunur. Bu üç varyetede Türkiye'de yetişmektedir. Bu varyetelerin birbirlerinden ayırımı aşağıdaki şekilde yapılır (30) :

- 1a. Kaliks dişleri ile tüp uzunluğunun oranı 1-1.2; yapraklar kısa beyaz tüylü, oblanseolat, uçta obtus var.brachyodon
- 1b. Kaliks dişleri ile tüp uzunluğunun oranı 2-3.8; yapraklar sık ipeksi tüylü veya tüysüz, lanseolat, uçta akut
- 2a. Yaprak ve gövde hemen hemen tüysüz; yapraklar sapsız veya kısa saplı; seyrek salgı tüylü var.glabrescens
- 2b. Gövde ve yayrak ipeksi tüylü; salgı tüyleri sık.. var.lavandulifolia.

Yayıliş

Stachys lavandulifolia Vahl bitkisinin yayılışı literatür bilgileri değerlendirilerek (30) Şekil-1 deki haritada gösterilmiştir.



Şekil-1

Stachys lavandulifolia Varyetelerinin Yayılışı (30)

▲ lavandulifolia o brachyodon ● glabrescens

Habitat

Stachys lavandulifolia Vahl kireçli, volkanik arazilerde, kayalık ve taşlı dağ eteklerinde, step alanlarında 1000-3660 m yükseklikte yetişir (30).

TEORİK BİLGİLER

KİMYASAL BÖLÜM

KİMYASAL BİLGİLER

Uçucu yağlar bitkilerden distilasyon, ekstraksiyon ve sıkma gibi yöntemlerle elde edilirler. Bu yöntemlerin içinde distilasyon en çok kullanılanıdır. Distilasyon yoluyla elde edilen uçucu yağların hakiki yapılarının tayin edilmesi son yıllarda pek çok araştırmaya konu teşkil etmiştir (55,62,64,66,90,122).

Uçucu yağların elde edilişinde tatbik edilen işlemlerden yapı tayininde kullanılan yöntemlere kadar pek çok işlem, uçucu yağların analiz sonuçlarını değiştirmektedir. Hakiki yapıyı tayin etmek isteyen araştırmacılar, materyalde bulunan uçucu yağın yapısını değiştirmeden elde etmek için muhtelif yöntemler denemişlerdir. Uçucu yağın fraksiyonlanması gerektiğinde hem uygun ayırım sağlayacak hem de yapıdaki maddelerin bozulmasına sebep olmayacak kolon kromatografisi sistemleri kullanmışlardır. Ayrıca, kimyasal yapıyı daha doğru ve ayrıntılı olarak tayin etmek için kullanılmakta olan yöntemleri geliştirmişler ve yeni yöntemler denemişlerdir.

Yukarıda kısaca belirtilen hususlar ve yöntemlerdeki hızlı gelişme bazı uçucu yağların kimyasal yapısına ait eski ve yeni çalışmalar arasında farklılıkların ortaya çıkmasına yolaçmıştır (63,66,79).

Bütün bu hususlar gözönünde tutularak uçucu yağların yapılarının tayini için hangi hususların önemli olduğunu açıklayan ve kullanılan yöntemleri biraraya getiren bir teorik kısım hazırlanmıştır. Bu bilgiler uçucu yağların distilasyonla elde edilişleri, elde edilişteki değişmeler, değişmenin önlenmesi, uçucu yağların yapılarının aydınlatılması, ön fraksiyonlama, gaz sıvı kromatografisi, preparatif gaz kromatografisi, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, gaz-kütle kombinasyonu ve enstrumental analizler başlıkları altında verilecektir.

Uçucu Yağların Distilasyonla Elde Edilişleri

Pek çok uçucu yağ bitkilerden distilasyon, distilasyon-ekstraksiyon ve düşük ısıda ekstraksiyon gibi yöntemlerle elde edilir.

Bu yöntemler içinde, esası difüzyona dayanan distilasyon çok kullanılır. Burada, kaynar su dokulara nüfuz ederek önce kuvvetli polar maddeleri yani oksijenli maddeleri çözer. Karışım hücre cidarından difüzyona uğrar ve ısı etkisiyle hemen buharlaşır. Düşük polariteye sahip veya apolar maddeler ise daha sonra distillenirler.

Elde Edilişteki Değişmeler

Distilasyon sırasında uçucu yağın değişikliğe uğrayıp uğramadığının tesbiti için pek çok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalarda distilasyona bağlı olarak ortam şartlarında meydana gelen değişiklikler ve bunların uçucu yağın kimyasal yapısı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, uçucu yağ ya distilasyon şartlarından veya distilasyon ortamındaki değişmelerden etkilenmektedir. Değişmelere sebep olan faktörler; Distilasyon süresi, tatbik edilen ısı, ortamın pH'sı ve distilasyon aletinin şeklidir.

Uçucu yağın bulunduğu dokuya bağlı olarak, tatbik edilen süre değişir. Uçucu yağ dış salgı tüylerinde bulunuyorsa, süre kısa, buna mukabil içteki dokularda ise süre uzundur. Süreyi kısaltmak için ikinci gruptaki materyal toz edilir. Ancak toz etme sırasında meydana gelen ısı, materyalin taşıdığı uçucu yağın bir kısmının ya kaybolmasına veya yapısının değişmesine sebep olabilir. Bu yüzden toz etme işlemi, sıvı azot veya karbondioksit karı ile sağlanan düşük ısıda yapılır ve yukarıdaki mahzurlar önlenir.

Distilasyonda ısının uzun süre tatbik edilmesinden dolayı uçucu yağın yapısında bulunan maddelerde değişiklikler meydana gelir. Özellikle düşük polariteye sahip hidrokarbonlar bu durumdan kolayca etkilenirler. Ayrıca, kaynama noktasında uzun süreli ısı tatbikinden dolayı, ortamın pH'sı asite kayar ve bazı terpenlerin yapıları değişir. Uçucu yağda bulunan sabinen, sabinen hidrat ve α -pinen, asit ortamda terpinen - 4 - ol, terpinen, terpinolen ve α -terpineole döner. Bornil asetat ve linalil asetat ise, borneol ve linalole dönüşmektedir (62-66). Araştırmalarda incelenen maddelerin çeşitli pH aralıklarındaki yüzde miktarları Tablo-1 de verilmiştir.

Ayrıca, tablo dışında kalan maddelerden santen, bornenol ve sitronellal miktarlarında da asit ortamda düşme meydana gelir. Oksijenli maddelerin büyük bir kısmı ise ortam pH'sından etkilenmez.

Madde \ pH	2.2	3	4	5	6	7	8
α -pinen	13.9	14.7	15.4	15.9	16.3	16.4	16.4
α -tujen	0.5	0.9	1.2	1.4	1.6	1.7	1.7
Sabinen	6.0	13.8	21.4	26.9	32.3	35.5	37.2
α -terpinen	10.5	7.0	5.0	3.6	2.6	1.8	1.5
γ -terpinen	12.5	10.7	7.9	5.9	4.0	3.1	2.4
Terpinolen	5.8	4.9	4.1	3.8	3.3	3.0	2.9
Sabinenhidrat	0.2	0.2	0.3	1.0	2.8	3.7	4.2
Terpinen-4-ol	23.3	20.7	17.0	12.8	8.0	6.3	5.2
α -terpineol	2.8	2.1	1.4	1.2	0.9	0.9	0.8
Bornil asetat	18.0	-	-	24.1	-	36.0	-
Borneol	16.5	-	-	11.7	-	4.2	-

Tablo-1

X Cupressocyparis leylandii (Dall. et Jaks.) Dall. Uçucu Yağının Değişik pH Aralıklarında Distilasyonu Sırasında Terpen Yüzdelerinin Değişmesi (66)

Elde Edilişteki Değişmelerin Önlenmesi

Yukarıda belirtilen sebeplerden ötürü uçucu yağların kısa sürede elde edilmesini, düşük ısı kullanılmasını veya uçucu yağın doğrudan tatbikini sağlayan yöntem ve aletler geliştirilmiştir.

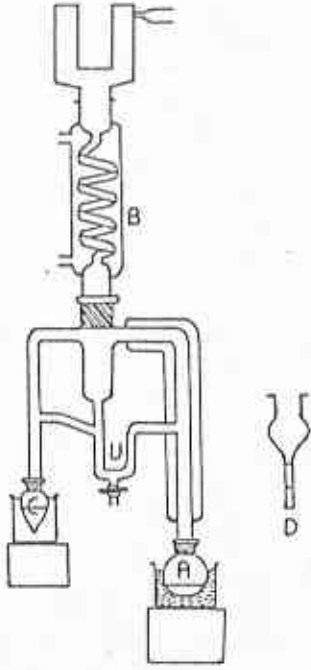
Clevenger Cihazı İle Distilasyon : Geliştirilen veya denenen aletler içinde en çok kullanılanı Clevenger cihazıdır. Ancak bu cihazda da son yıllarda bazı küçük tadiller yapılmış ve daha kullanışlı hale getirilmiştir (Şekil-2).



Şekil-2

Tadil Edilmiş Clevenger Cihazı
(Eur. Pharm., 1975)

Distilasyon - Ekstraksiyon Yöntemi : Distilasyonun materyalin taşıdığı uçucu yağın yapısını az veya çok değiştirdiğinin tesbiti üzerine, uçucu yağı yapısını bozmadan elde edebilmek için, distilasyon ve ekstraksiyon yöntemlerinin beraberce tatbikine imkan tanıyan özel bir alet geliştirilmiştir (88,89). Bu alette numune ile suyu taşıyan bir balon (A), üzerine soğutucu sistemi (B) takılmış alttan musluklu bir U borusu (U) ve organik bir solvanın bulunduğu bir başka balon (C) bulunmaktadır (Şekil-3).



Şekil-3

Distilasyon-Ekstraksiyon
Cihazı ve Özel Yoğunlaş-
tırma Kabı (88)

Solvan balonu önceden belli sıcaklığa getirilmiş su banyosuna, numune ve suyu taşıyan balon ise, yine önceden ısıtılmış yağ banyosuna daldırılır. Düzenli kaynama için numune balonunun altına bir manyetik karıştırıcı konarak sağlanır. Solvanın ve suyun fazlası dönüş yollarından kendi balonlarına geri döner. Sudan daha az yoğun olan organik solvanlar kullanıldığı için solvanın dönüş yolu, diğerinden daha yüksek seviyede olmalıdır. Su ve solvan buharları birbirlerine karışarak soğutucu kısımda beraber yoğunlaşırlar. U borusunda birbirlerinden ayrılır ve dönüş yollarından balonlarına dönerler. Solvan fazları belirli sürelerde toplanır ve 50°C lık su banyosunda özel kaplar (D) kullanılarak 0.1 ml ye kadar yoğunlaştırılır.

Distilasyon-ekstraksiyon işlemi ile elde edilen uçucu yağın yapısında önemli değişiklikler meydana gelmemektedir. Ancak, solvanın uçurulması sırasında veya bazı enzimlerin etkisi ile az miktarda da olsa, bozulma ürünleri meydana gelebilmektedir (88).

Düşük Isıda Ekstraksiyon Yöntemi :
Bunu önlemek için düşük ısıda ekstraksiyon yöntemi de denenmiştir. Ekstraksiyon, soxhlet cihazını kullanarak pentan : eter (1:1), petrol eteri : eter (2:1) veya hekzan : eter (1:1) solvan sistemleri ile yapılır. Ekstraksiyon sonunda elde edilen uçucu yağlarda bulunan bazı maddeler, distilasyon sonucu

elde edilenlerle mukayese edildiğinde, Tablo-2 deki sonuçlar elde edilmiştir (66).

Madde Adı	Distillenmiş U.Y.	Ekstre Edilmiş U.Y.
Sabinen	29.3	34.2
α -Terpinen	2.9	0.3
γ -Terpinen	4.3	0.7
Terpinolen	3.3	2.3
Trans Sabinenhidrat	1.9	4.4
Sitronellal	0.1	0.8
Cis Sabinenhidrat	0.2	1.8
Terpinen-4-ol	8.0	0.6
Terpineol	1.0	Eser

Tablo-2

X Cupressocyparis leylandii (Dall. et Jacks.) Dall. Uçucu Yağında Terpenlerin Distilasyon ve Ekstraksiyon Yöntemlerine Göre Miktarlarının Değişmesi (66)

Tablo incelendiğinde ekstre edilmiş uçucu yağda sabinen, sabinenhidrat ve sitronellal miktarlarının distillenen uçucu yağdakinden daha fazla olduğu görülmektedir. Buna karşılık α - ve γ -terpinen, terpinolen, terpineol ve terpinen-4-ol distillenmiş uçucu yağda daha fazla oranlarda bulunur. Bu da distilasyon sırasında uçucu yağda bulunan sabinen, sabinenhidrat ve sitronellalin yapı değişikliğine uğradığını göstermektedir.

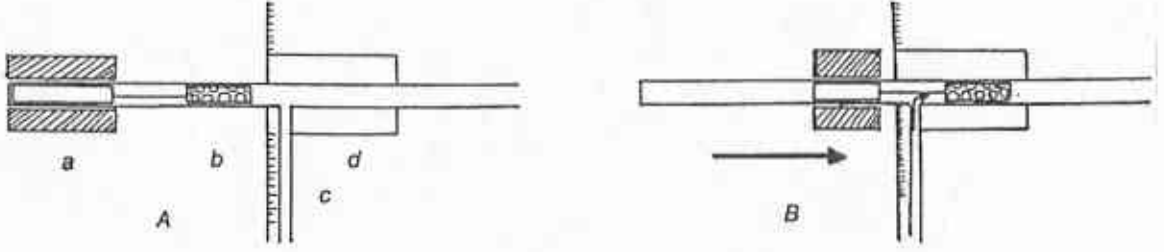
Ekstraksiyon yönteminin de bazı mahzurları vardır. Ekstraksiyon süresi uçucu maddeleri tamamen elde edebilmek için uzamıştır. Bu ise başka

maddelerin, özellikle sabit yağların, uçucu bileşiklere karışmasına sebep olur (64).

Bazı araştırmalarda ise önce ekstraksiyon daha sonra distilasyon yöntemi uygulanarak uçucu yağ elde edilir (31).

D o ğ r u d a n T a t b i k Y ö n t e m l e r i : Bitkide bulunan uçucu yağın hakiki yapısının tayininde kullanılmak üzere doğrudan tatbik yöntemi geliştirilmiştir (13,55,56,57,91,122,153,167). Bu yöntemde uygulanan değişik sistemler arasında müşterek olan husus, materyalin başka işlemler uygulanmadan ısıtılmasıyla uçucu yağın buhar halinde elde edilmesi ve taşıyıcı gaz yardımı ile gaz kromatografa tatbikidir. Bu usul değişik şekillerde uygulanmıştır.

İlk uygulamalar şu şekilde yapılmıştır (Şekil-4) : Materyal küçük bir sepetçik içine yerleştirilmiştir, sepetçik ise metal bir tel ile demir bir çubuğa bağlanmış, bir ucu açık diğeri sıkıca kapatılmış ve ayrıca taşıyıcı gazın girebilmesi için küçük bir delik taşıyan cam bir boru içine yerleştirilmiştir. Cam boru enjeksiyon bölgesi içinden geçirilerek gaz kromatografin kolonunun ucuna kadar getirilmiştir. Bu esnada materyali taşıyan sepetçik enjeksiyon bölgesinin dışındadır. Cam borudaki küçük delik, taşıyıcı gazın içeriye girmesine imkan tanıyacak şekilde ayarlanır, gaz bağlanır ve kaçak meydana gelip gelmediği kontrol edilir. Gaz kaçağı yoksa enjeksiyon bölgesi, istenen sıcaklığa getirilir. Demir çubuk, cam borunun dışına yerleştirilmiş bir mıknatıs ile hareket ettirilir, dolayısıyla çubuğa bağlı sepetçik de enjeksiyon bölgesine girer ve kolonun ağzına kadar gelir. Burada kısa süre bekletilir ve geri çekilir (55). Bu esnada yüksek ısı ile uçucu yağ buharlaşır ve taşıyıcı gazın yardımı ile kolona sürüklenir.

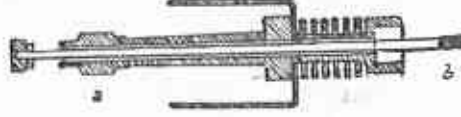


Şekil-4

Doğrudan Gaz Kromatografa Tatbikte Kullanılan İlk Enjektörün Kesiti
(A) Enjeksiyondan Önce, (B) Enjeksiyon
(a) Mıknatıs, (b) Sepetçik, (c) Taşıyıcı Gaz, (d) Isıtıcı Blok

Doğrudan tatbik yöntemleri üzerinde çalışmalar devam etmiş ve kullanılan alet daha geliştirilmiştir. Mıknatıs kaldırılmış, yerine el ile hareket ettirilen bir piston konmuş, pistonun ucuna üzerinde delikler bulunan ve materyali taşıyan sepetçik vidalanmıştır. Piston, septum ile gaz kaçağı önlenmiş teflon contalı bir metal silindir içinde rahatça hareket edebilmektedir. Enjeksiyondan önce metal silindir enjeksiyon bölgesine bayonet adaptörlerle tutturulur. Piston elle itilir ve sepetçik enjeksiyon bölgesi içinde hareket ederek kolonun ağzına kadar gelir. Uçucu yağ ısı ve taşıyıcı gazın etkisi ile deliklerden kolona girer. Piston geri çekilir ve sepetçik enjeksiyon bölgesinden çıkarılır. Böylece enjeksiyon tamamlanır. Her enjeksiyondan sonra sepetçik yenilenmelidir (56,57).

Aynı materyali kullanarak birden fazla enjeksiyon yapılabilmesi için metal silindire bir soğutucu ilâve edilmiştir. Bu soğutucu, içinde kuru buz taşır ve her tatbikten sonra materyalin soğumasını sağlar. Her enjeksiyon sonrası, materyali taşıyan sepetçik bu kısma çekilir, bekletilerek soğutulur ve yeniden enjekte edilir (Şekil-5). Böylece bir materyalden ortalama üç tatbik yapma imkânı sağlanmıştır (13,167).



Şekil-5

Doğrudan Gaz Kromatografa Tatbikte Kullanılan Geliştirilmiş
Enjektörün Kesiti

a) Soğutucu kısım, b) Sepetçik

Bazı araştırmacılar başka teknikleri de denemişlerdir. Bunlardan biri mikrokapsülasyon tekniği kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde 10-50 mg arasındaki materyal mikrokapsülasyon tekniği ile kaplanır ve pistonunda kayık biçiminde oyuk taşıyan bir enjektöre, enjektör ise bir ısıtıcı bloğa yerleştirilir. Piston bastırılınca kapsül ısıya maruz kalarak erir ve materyaldeki uçucu maddeler hemen buharlaşır, taşıyıcı gaz yardımı ile kolona sürüklenir (131).

Materyal, enjektör kullanılmadan da gaz kromatografa doğrudan tatbik edilebilir. Gaz kromatografin enjeksiyon bölgesindeki başlık çıkarılır, materyali taşıyan çelik bir sepetçik, metal bir tel yardımı ile enjeksiyon bölgesine yerleştirilir, başlık kapatılır, enjeksiyon bölgesi istenen sıcaklığa getirilir. Tatbik esnasında enjeksiyon bölgesinin dışı buz ile devamlı soğutulur, kısa bir süre beklenir, bu esnada uçucu yağ taşıyıcı gaz ile beraber sürüklenerek kolona girer. Müteakiben ısı düşürülür, başlık çıkarılır ve sepetçik bir cımbız yardımı ile alınır (153).

Yukarıda açıklanan yöntemler ile çalışılırken gaz kromatografda herhangi bir değişiklik yapılması gerekmez. Bu sistemler özel bir enjektör ile tatbik alışkanlığını gerektirir. Uçucu olmayan maddeler, ısıya uzun süre maruz kalınca piroliz olabilmekte ve dolayısıyla kullanılan kolonla-

rın yapılarında bozulmalar olabilmektedir (131). Bunu önlemek için, başka sistemler de denenmiştir. Ancak, bu sistemler ya özel aletlere veya gaz kromatografda bazı değişikliklerin yapılmasına ihtiyaç gösterir.

Labiatae familyasına has salgı tüylerindeki uçucu yağın yapısını tespit için değişik bir yöntem kullanılmıştır. Labiatae tipi salgı tüylerinde bulunan uçucu yağ stereomikroskop altında mikromanipulatör yardımı ile 0.5 mm kalınlığındaki cam kapilerlere çekilir. Böylece elde edilen uçucu yağ özel bir enjektör ile gaz kromatografa tatbik edilir. Enjektördeki metal sepetçik yerine burada cam kapiler kullanılmıştır (91).

Değişik araştırmacılar tarafından uçucu yağların hakiki yapısını tayin için geliştirilen ve kullanılan bu yöntemler, halen yaygınlaşmamıştır. Daha çok uçucu yağlar hidrodistilasyon ile elde edilmekte ve gaz kromatografda bilinen yollar ile tatbik edilmektedir.

Uçucu Yağların Yapılarının Aydınlatılması

Uçucu yağların yapılarının iyi bir şekilde aydınlatılabilmesi için önce kolon kromatografisi yardımıyla bir ön fraksiyonlama işlemi yapılır. Uçucu yağ ve elde edilen fraksiyonlar gaz sıvı kromatografisine tatbik edilir.

Gaz kromatografisinde maddelerin teşhisleri bilinmeyen piklerin aynı şartlarda saf şahit maddeler ile mukayesesine dayanır. Bazan yapısı bilinmeyen maddelerin teşhisi, şahit madde veya şahit uçucu yağ bulunmadığı için imkânsız hale gelir, bazan uçucu yağlarda yeni maddeler de bulunabilir. Bu durumda, bu tip maddelerin uçucu yağdan izole edilerek yapısının tayin edilmesi gerekir. Az miktarda bulunan maddelerin uçucu yağdan izole

edilerek yapısının tayin edilmesi gerekir. Az miktarda bulunan maddelerin uçucu yağdan izole edilmesi ve yapısının tayin edilmesi ise kolay bir işlem değildir. Bu durumda gaz kromatograf bir kütle spektroskopisi cihazına bağlanır, uçucu yağın yapısı bu kombine alet ve yöntem yardımı ile aydınlatılır. Son yıllarda yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ve diğer enstrümental yöntemler de uçucu yağlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Bu kısımda yukarıda belirtilen bütün yöntemler ile ilgili teorik bilgiler ön fraksiyonlama, gaz-sıvı kromatografisi, preparatif gaz kromatografisi, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, gaz-kütle spektroskopisi kombinasyonu, infrared (IR) spektroskopisi ve C^{13} NMR spektroskopisi başlıkları altında incelenecektir.

Ön Fraksiyonlama

Bu işlem daha çok hidrokarbonlar ile oksijenli maddeleri birbirlerinden ayırmak ve bu ayırım esnasında bu grup maddeleri kendi içlerinde de fraksiyonlama esasına dayanır. Çalışmamızda da kullandığımız bu yöntem (139,140,144-149,179) bu kısımda ayrıntılı bir şekilde incelenecektir.

Ö n Y ı k a m a : Bazan uçucu yağlar zayıf alkali çözeltilerle yıkanarak yapısında bulunan asit karakterli maddelerin terpenlerden ayrılması sağlanır. Zayıf alkali çözeltiler içinde en çok sodyum bikarbonat çözeltisi kullanılır (44,83,89,130,134). Sodyum hidroksit gibi kuvvetli alkali çözeltiler kullanılırsa uçucu yağın yapısında yer alan fenolik karakterli maddeler de fenolatlarını teşkil ederek uçucu yağdan ayrılabilir. **dir.**

M i k r o k o l o n Y ö n t e m i : Mikrokolon yönteminde, iç çapı 1 mm olan silikajel kolona 2 µl kadar uçucu yağ tatbik edilir ve frak-

siyonlama petrol eteri ile yapılır. Elde edilen fraksiyonlar gaz kromatografa tatbik edilir. Görüldüğü gibi bu yöntemde çok az miktardaki uçucu yağ fraksiyonlama işleminde kullanılabilir (124).

K u r u K o l o n Y ö n t e m i : Süreyi kısaltmak, ayrıca daha az solvan kullanılmasını sağlamak üzere kuru kolon kromatografisi yöntemi de uçucu yağların fraksiyonlanmasında kullanılmıştır. Bu yöntemde adsorban olarak silikajel kullanılmış, hidrokarbonlar n-pentan, oksijenli maddeler ise benzol veya % 20 oranında eter taşıyan sikloheksan solvan sistemi ile ayrılmıştır (14). Belirli hacimde eluat toplandıktan sonra kullanılan naylon kolon kesilir, her parça uygun solvan sistemi ile ekstre edilerek maddeler ayrı ayrı elde edilir. Bu işlem fraksiyonların özel bir koldan bir spatül ile alınması şeklinde de gerçekleştirilmiştir (77).

Y a ş K o l o n Y ö n t e m i : Kuru kolon kromatografisi ile uçucu yağlarda bulunan maddeler iyi bir şekilde ayrılamamaktadır. Bu yüzden yağ usülde hazırlanan kolon kromatografisi yöntemi tercih edilmektedir.

Sistemler : Uçucu yağların kolon kromatografisi yöntemi ile fraksiyonlanması, yapılarındaki maddelere göre farklı adsorban ve solvan sistemleri kullanılarak yapılmaktadır. Kolon kromatografisinde çok kullanılan adsorban ve solvan sistemleri Tablo-3'te gösterilmiştir.

Tablodan görüldüğü gibi silikajel iyi ayırım yaptığı için, yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan, silikajel : kieselgur karışımı da alüminyum oksite göre daha iyi ayırım sağlamaktadır (76).

Kullanılan silikajelin taşıyabileceği metalik kirliliklerden veya aktive edilmiş olmasından dolayı uçucu yağda bazı değişiklikler meydana ge-

Adsorban	Solvan Sistemi [†]		Lit.
	Hidrokarbon [‡]	Oksijenli maddeler [‡]	
Alüminyum oksit	Hekzan	Aseton, metanol	88,89
Alüminyum oksit	Hekzan	Benzen, eter, etil asetat, etanol	96
Alüminyum oksit	Hekzan	% 5, 15, 20, 50 lik etil asetat taşıyan hekzan	87
Alüminyum oksit	Hekzan	Hekzan : Benzen, benzen, Benzen : Etil asetat	103
Alüminyum oksit	Petrol eteri	Benzen, eter, metanol	104
% 25 Gümüş nitratlı Alüminyum oksit	Hekzan, eter,aseton		88
Gümüş nitratlı Alüminyum oksit	Hekzan		183
Florisil	Pentan	% 20 eter taşıyan pentan, eter	97
Silikajel	Hekzan	Hekzan : Etil asetat (88:12) Etil asetat, metanol	28
Silikajel	Hekzan	Metanol	14
Silikajel	Sikloheksan, karbon tetra klorür, petrol eteri	Aseton, Etanol, % 7.5 etanol taşıyan etil asetat, metanol	5
Silikajel	Pentan	Metanol	136
Silikajel	Petrol eteri	Eter	51,29, 175
Silikajel	Pentan	Eter	60, 81, 80, 81, 144
Silikajel	Hekzan	Etil asetat	44
Silikajel	Hekzan	Metanol	46
Silikajel	Pentan	% 2.5, 5, 10, 15, 20, 50 eter taşıyan pentan	143,145-149,179
Silikajel	Pentan	Etil asetat	165-170, 172-178
Silikajel	Petrol eteri	Petrol Eteri : Benzen (1:1), Benzen, Benzen : Eter (1:1), eter	128
Gümüş nitratlı silikajel	Hekzan	Hekzan : Eter, eter	31
Silikajel : Kieselgur (4:1)	Petrol eteri	% 15 etil asetat taşıyan petrol eteri	76
Silisik asit	Petrol eteri	% 1 metanol taşıyan eter	29
Silisik asit	Petrol eteri	Metilen klorür, metanol	133
Carbowax 20 M ile emprenye edilmiş silisik asit	Hekzan	Metanol	134
PEG - Silisik asit	Petrol eteri	Kloroform, metanol	132, 135
PEG 4000-Silisik asit	Hekzan	Aseton	48, 51, 100

Tablo-3

Uçucu Yağların Kolon Kromatografisi ile Fraksiyonlanması

† Ardarda yazılan solvanlar elüsyonda kullanılış sırasına göre verilmiştir. Oran belirtilmemiş ise Genel Kromatografi kaideleri uygulanmıştır.

‡ Hidrokarbon başlığı altında monoterpen ve seskiterpen hidrokarbonlar bulunmaktadır.

‡ Oksijenli maddelerin içine oksijen taşıyan terpenler ile aromatik yapıya sahip diğer bileşikler de alınmıştır.

lebilir. Bunu önlemek için silikajel önce hidroklorik asit sonra amonyak ile yıkanarak metalik kirliliklerden kurtarılır, dehidrate edilir. Daha sonra ağırlığının % 5'i oranında su ilave edilir ve aktivasyonu bozulur. Bu şekilde hazırlanan silikajelin uçucu yağın yapısını etkilemediği Svendsen ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur (146).

Hidrokarbonların ayırımında hekzan, pentan; oksijenli maddelerin ayırımında ise eter, etil asetat ve bunların karışımları kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Solvan karışımlarının oranları, yapısı araştırılan uçucu yağlara göre değişebilmektedir. Meselâ, bazı uçucu yağların hidrokarbon fraksiyonu 150 ml (60,61), bazıları 235 ml (143,179), bazıları ise 314 ml (145,147,148) pentan kullanarak ayrılabilir. (143,145,147-149,179).

Fraksiyonlama işlemleri hidrokarbon ve oksijenli maddeleri ayrı fraksiyonlarda elde etmeye yaradığı gibi, fraksiyonlardaki madde sayısını azaltır ve hatta bazan tek maddenin izolasyonunu bile sağlayabilir. Bu yüzden dikkatle takip edilip alınan her fraksiyonun ayrı ayrı gaz kromatografa tatbik edilmesi tavsiye edilmekte ve kullanılmaktadır (143,145,147-149,179).

F r a k s i y o n l u D i s t i l a s y o n : Fraksiyonlamada kolon kromatografisinin yanında fraksiyonlu distilasyon yöntemi de, uçucu yağın yapısında bulunan ve belli özelliklere sahip maddeleri bir araya topladığı için, kullanılmaktadır (22,118). Fraksiyonlu distilasyon yönteminde, uçucu yağ düşük ısı ve alçak basıncın etkisi ile distillenir ve değişik derecelerde, belirli aralarla, fraksiyonlar toplanır. Böylece yakın kaynama noktasına sahip maddeler aynı fraksiyonlarda bulunur. Yoğunlaştırılan fraksiyonlar, taşıdıkları maddelerin ayırımı ve teşhisleri için gaz kromatografa tatbik edilir.

Gaz-Sıvı Kromatografisi

Uçucu yağların yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en önemli yöntem gaz-sıvı kromatografisidir. Bu yöntemde taşıyıcı gazın cinsi ve akış hızı, dedektör, kullanılan kolonun tipi ve uzunluğu, sıvı sabit faz ve katı destek olarak kullanılan maddelerin yapısı, tatbik edilen sıcaklıklar uygun ayırımlara erişmek için son derece önemlidir. Yukarıda belirtilen şartların değiştirilmesi ile farklı yapıdaki uçucu yağların ayrıntılı yapılarını tesbit etmek mümkün olmaktadır.

K a t ı D e s t e k - S ı v ı S a b i t F a z : Bir uçucu yağın yapısında bulunan maddelerin iyi bir şekilde ayrılabilmesi için katı destek ve sıvı sabit faz olarak kullanılan maddeleri, kolon cinsini ve uygulanan sıcaklığı çok iyi seçmek gerekir. Meselâ, yüksek kaynama noktasına sahip maddeleri de taşıyan uçucu yağlar ile çalışırken apolar bir sabit faz kullanılır ve kolona yüksek ısı tatbik edilirse sabit fazın da buharlaştığı ve bu maddelerin kolondan ayrılmadan çıktığı, dolayısıyla, madde piklerinin kaybolduğu tespit edilmiştir (34,182). Bu sebepten bir uçucu yağ değişik kolon ve farklı şartlarda analiz edilir ve yukarıda verilen örnekte olduğu gibi yanlış sonuçların ortaya çıkması önlenir.

Farklı yapıdaki uçucu yağlar için denenen sistemlerin (katı destek, sabit faz, taşıyıcı gaz, kolon, sıcaklıklar ve benzeri) önemli ve kullanışlı olanları tablo haline getirilmiştir (Tablo-4,5,6).

Bu tablolarda, araştırma yapılan uçucu yağın elde edildiği bitki esas olarak alınmış, kullanılan sistemler ve bunlara ait şartlar, bitkiye bağlı olarak verilmiştir. Tablo-4 uçucu yağın doğrudan tatbik edildiği çalışmalara, Tablo-5 hidrokarbon fraksiyonunun incelendiği, Tablo-6 ise oksijenli bileşiklerin araştırıldığı çalışmalara göre düzenlenmiştir.

Bitki	Adsorban	Sabit Faz	Gaz	Detek-tör	Kolon cinsi	Kolon uzunluğu	Isı °C	Lit.
<i>Abies cephalonica</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	Poly m-fenileter Carbowax 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	130	60, 61
<i>Carum copticum</i> <i>C. carvi</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	120	64
<i>Coriandrum sativum</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	120	64
<i>Cuminum cyminum</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	120	64
<i>Echinophora tenuifolia</i>	Chromosorb P	Carbowax 20 M	Azot	FID	Cam	200X0.55 cm	200	174
<i>Juniperus nana</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	PEG 20 M Carbowax 1540	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	150 125	170
<i>Juniperus sabina</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	Carbowax 20 M SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	130 120	62
<i>Lavandula cariensis</i>	Chromosorb P	PEG 20 M (Carbowax 20 M)	Azot	FID	Cam	200X0.55 cm	140	169
<i>Majorana hortensis</i>	Rysorb	Mannithekzapro-pionitril eter - %2 çinko stearat	Azot	TCD	-	300X0.6 cm	150	87
<i>Mentha aquatica</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	Carbowax 20 M	Azot	FID	Çelik	200X0.4 cm	125	91
<i>Mentha piperascens</i>	Chromosorb P	PEG 20 M	Azot	FID	Cam	200X0.55 cm	140	165
<i>Myrica mexicana</i> <i>M. phenerodonta</i> <i>M. pubescens</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	Carbowax 20 M DEGS W 98	He	TCD	Çelik	5 ft X 1/8 inc.	150	29
<i>Orthurus heterocarpus</i>	Chromosorb P	Carbowax 20 M SF 96 PEG 20 M	Azot	FID	Cam Bakır	200X0.55 800X0.15 cm 800X0.15	170 140 160	173
<i>Rosmarinus officinalis</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	Poly m -fenileter Carbowax 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	130	61
<i>Rosmarinus officinalis</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	PEG 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	120	122
<i>Salvia officinalis</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	Poly m-fenil eter Carbowax 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	130	61
<i>Salvia triloba</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	PEG 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	125	166

Tablo-4

Uçucu Yağların Sabit Isıda GSK ile Analizinde Kullanılan Sistemler

Bitki	Adsorban	Sabit Faz	Gaz	Düdektör	Kolon cinsi	Kolon uzunluğu	Isı °C	Lit.
<i>Abies alba</i>	Chromosorb W-AW	PEG 20 M ODPN	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	60 36	148
<i>AbiesArnoldiana</i>	Chromosorb W-AW	Poly m-fenil eter	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	80	65
<i>Acorus calamus</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	ODPN PEG 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	60 100	171
<i>Anethum graveolens</i>	Chromosorb W-AW	PEG 20 M ODPN SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	60 45 80	147
<i>Carum carvi</i>	Chromosorb W-AW	PEG 20 M ADPN	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	60 36	139
<i>Citrus spec.</i>	Ateş tuğlası	DEGS	He	TCD	Çelik	10 ftX0.25 inc.	75-80	52
<i>XCupressocyparis leylandii</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	PEG 20 M SF 96 ODPN	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	80 90 45	143
<i>Cymbopogon citratus</i>	Chromosorb W-AW	PEG 20 M ODPN SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	60 36 80	164
<i>Echinophora tenuifolia</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	ODPN	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	36	174
<i>Juniperus chinensis var. pfitzeriana</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	PEG 20 M ODPN SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	60 36 80	145
<i>Juniperus nana</i>	Chromosorb W-AW	ODPN PEG 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	30 100	170
<i>Lavandula carniensis</i>	Chromosorb W-AW	ODPN Carbowax 1540	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	30 65	169
<i>Lavandula stoechas</i>	Chromosorb W-AW	Carbowax 1540	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	65	172
<i>Mentha aquatica</i>	Chromosorb W	PEG 20 M ODPN	Azot	FID	Çelik	300X0.3 cm	130	48,100
<i>Myrica mexicana</i> <i>M. phanerodonta</i> <i>M. pubescens</i>	Chromosorb W	Carbowax 20 M PDEAS	He	TCD	Çelik	8 ftX1/8 inc.	130	29
<i>Orthurus heterocarpus</i>	Chromosorb W-AW	ODPN PEG 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	50 60	173
<i>Picea excelsa</i>	Chromosorb W-AW	ODPN	Azot	FID	Çelik	5 ftX1.5 inc.	25	55
<i>Picea sitchensis</i> <i>P. engelmanni</i> <i>P. rubens</i>	Chromosorb W-AW Gas Chrom P	NGA EGTN Apiezon N PEG	He	TCD	Bakır Çelik	180X0.4 cm 300X0.4 cm	65	130, 132
<i>Thuja orientalis</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	Carbowax 1540 ODPN	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	70 30	166
<i>Thymus siphyleus</i>	Chromosorb W-AW	Carbowax 1540 ODPN	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	70 30	167
<i>Zingiber zerumbet</i>	Chromosorb W-AW	SAIB Reoplex 400	He	TCD			130 170	104

Tablo-5

Uçucu Yağdaki Hidrokarbonların Sabit Isıda GSK ile Analizinde Kullanılan Sistemler

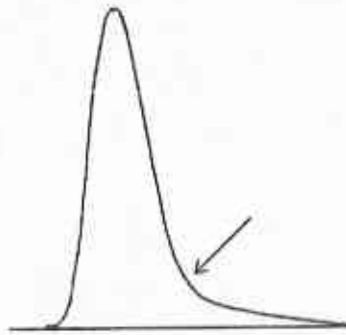
Bitki	Adsorban	Sabit Faz	Gaz	Detek-tör	Kolon cinsi	Kolon uzunluğu	Isı °C	Lit.
<i>Abies X arnoldiana</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	Poly m-fenil eter	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	140	65
<i>Anethum graveolens</i>	Chromosorb W-AW	PEG 20 M SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	145	63,147
<i>Carum carvi</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	PEG 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	145	139,140
<i>Cedrus libani</i>	Chromosorb W-AW	Carbowax 20 M	Azot	FID	Cam Çelik	5-9 ft X 1/8-1/4 inc.	160	6
<i>Cinnamomum cassia</i>	Chromosorb G Chromosorb W-AW - DMCS	E 301 DEGS	Azot	FID	Çelik	200 ftX1/8 inc.	150 190	86
<i>Coriandrum sativum</i>	Chromosorb W (60/80 Mesh)	PEG 1540 SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	125	57
<i>XCupressosyparis leylandii</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	Carbowax 20 M SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	150 130	149
<i>Cymbopogon citratus</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	PEG 20 M SF 96	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	145 120	164
<i>Cymbopogon javaranchusa</i>	Chromosorb W-AW (80/100 Mesh)	Carbowax 20 M	Azot	FID	Cam Çelik	5-9 ft X 1/8-1/4 inc.	140	6
<i>Echinophora tenuifolia</i>	Chromosorb W-AW	PEG 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	130	174
<i>Elatteria cardanomi</i>	Chromosorb W-AW (85/100 Mesh)	PEG 4000	Azot	FID	Cam Çelik	6 ft X 1/8-1/4 inc.	90	7
<i>Eucalyptus citriodora</i>	Chromosorb W	Carbowax 20 M	H ₂	TCD	Çelik	12 ftX1/4 inc.	130	15
<i>Eucalyptus rostrata</i>	Chromosorb W (80/100 Mesh)	Carbowax 1500	Azot	FID		6 ftX1/8 inc.	178	94
<i>L. cariensis</i> <i>L. stoechas</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	PEG 20 M Carbowax 1540	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	150 125	169,172
<i>Lavandula latifolia</i>	Chromosorb W-AW (85/100 Mesh)	PEG 4000	Azot	FID	Cam Çelik	6 ft X 1/8-1/4 inc.	90	7
<i>Levisticum officinale</i>	Chromosorb W-AW (80/100 Mesh)	SE 30 OV 17	Azot	FID	Cam Bakır	800X0.15 cm	150	39
<i>Mentha aquatica</i>	Chromosorb W-AW (60/80 M) DMCS	PEG 4000 QF 1 Apiezon L SP 80	Azot	FID	Çelik	300X0.3 cm	130	48,100, 101
<i>M. crispata</i> <i>Mentha arvensis</i> var. <i>piperascens</i>	Chromosorb W-AW	DCQF 1 Igepal CO 880	Azot	FID	Çelik	365X0.32 cm	160	99
<i>M. aquatica</i> <i>M. longifolia</i> <i>M. dumetorum</i>	Chromosorb W-AW (100/120 Mesh)	DC QF 1 CO 880 Castorwax	Azot	FID	Çelik	731X0.32 cm 365X0.32 cm	160	101
<i>M. piperita</i>	Chromosorb W-AW (80/100 Mesh)	Carbowax 20 M	Azot	FID	Inox	200X0.125 cm	120	49
<i>Myrica mexicana</i> <i>M. phanerodonte</i> <i>M. pubescens</i>	Chromosorb W	Carbowax 20 M	He	TCD	Çelik	12 ftX1/8 inc.	200	29
<i>Picea sitchensis</i> <i>P. engelmanni</i>	Chromosorb W Gas Chrom Q	Apiezon N PEG NGA QF1	He	TCD			110 120 120 100	130
<i>Rosmarinus officinalis</i>	Chromosorb W-AW (85/100 Mesh)	PEG 4000	Azot	FID	Cam Çelik	6 ft X 1/8-1/4 inc.	90	7
<i>Salvia sclarea</i>	Chromosorb W-AW (85/100 Mesh)	PEG 4000	Azot	FID	Cam Çelik	6 ft X 1/8-1/4 inc.	90	7
<i>Salvia triloba</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	PEG 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	140	166
<i>Thymus silypeus</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	Carbowax 1540 PEG 20 M	Azot	FID	Bakır	800X0.15 cm	125 140	167
<i>Zingiber zerumbet</i>	Chromosorb W	Reoplex 400	He	TCD			200	104

Tablo-6

Uçucu Yağdaki Oksijenli Bileşiklerin Sabit Isıda GSK ile Analizinde Kullanılan Sistemler

Tablolar incelendiğinde katı destek maddesi Chromosorb W'nin diğerlerine göre daha çok kullanıldığı ortaya çıkmıştır. Chromosorb W daha inert olduğu için araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Bu madde ya hiçbir işleme tabi tutulmadan veya anorganik bir asitle yıkanıp kurutulduktan sonra genellikle dimetilklorosilen (DMCS) ilâve edilerek (Chromosorb W-AW DMCS) kullanılmaktadır. Yapısında çok sayıda madde bulunan uçucu yağlar Chromosorb W-AW DMCS katı destek maddesini taşıyan kolonlar kullanılarak incelenir. Bu maddeye sıvı sabit faz % 5-20 arasında değişen oranlarda (genellikle % 10) ilave edilir (41).

Aromatik yapıdaki maddeleri taşıyan yağların analizinde, Carbowax (PEG) 20 M, alifatik olanlarda ise QF 1 ve SE 30 sıvı sabit faz olarak tercih edilmektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip düz zincirli terpen alkollerinin ayırımında karşılaşılan en önemli problem şudur : Bu maddelerin analizinde kullanılan sabit fazlar buharlaşır ve terpen alkollerinin çan eğrisi şeklindeki piklerinde değişiklik meydana getirir. Bu değişiklik pikin "tek yönlü şişip uzaması" şeklinde kendini gösterir. Buna "tek yönlü şişme" veya kuyruklanma adı verilebilir[†] (Şekil-6).



Şekil-6

Pikin Tek Yönlü Şişmesi

[†] İngilizce'de "Tailing" denen bu duruma biz yeni bir terim olarak şimdilik bu isimleri teklif ediyoruz.

Pikin tek yönlü şişmesi sonucu meydana gelen alan içinde başka maddelerin de bulunabilme ihtimali, bu hususun ortadan kaldırılması üzerinde çalışmalar yapılmasına sebep olmuştur. Yapılan araştırmalarda sıvı sabit faz olarak SE 30 kullanıldığında bu durumun ortadan kalktığı tespit edilmiştir (182).

Seskiterpen hidrokarbonlar ise sabit faza bağlı olarak izomerizasyona uğrayabilir. Bu maddeleri, $\beta\beta'$ Oksidipropiyonitril (ODPN) gibi teorik tabaka sayısı [†] yüksek sabit fazların bulunduğu sistemleri kullanarak incelemek daha yararlıdır.

G a z : Analizlerde en çok kullanılan taşıyıcı gaz azottur. Taşıyıcı gaz, gaz kromatografisinde hareketli fazı meydana getiren ve kullanılan dedektöre göre değişir. Isı iletkenliği prensibine göre çalışan dedektörlerde (TCD) azot gazı kullanılamaz. Bunun yerine ısı iletkenliği daha yüksek olan helyum gazı tercih edilir (29,52,104,130,132). Çok kullanılan alev iyonizasyon dedektörlerinde (FID) ise böyle bir problem yoktur. Kolay temin edilebilmesi ve ucuzluğu yüzünden azot gazı daha çok kullanılmaktadır. Taşıyıcı gazın akış hızı kullanılan kolonun tipi ve uzunluğuna bağlı olarak değişir. Kolonun uzunluğu ve tipi ise incelenen uçucu yağa bağlıdır. En çok bakır, çelik ve camdan yapılmış değişik uzunluklardaki kolonlar kullanılır.

I s ı : Bazan uçucu yağlar gaz sıvı kromatografisinde incelenirken deneyin başlangıcı ile bitişi arasında değişmeyen sıcaklık uygulanır.

[†] Teorik tabaka sayısı : Sabit fazlara ait bir değerdir. Maddenin kolonda ilerlerken sabit faz ile hareketli faz arasında sürekli olarak yer değiştirerek yol alması işlemine denir. Teorik tabaka sayısı yüksek olan sabit fazın ayırım gücü de yüksektir.

Bazan ise daha iyi ve kısa sürede bir ayırım sağlamak için sıcaklık bir program dahilinde zamana bağlı olarak artırılır. Bu artırma, değişik kaynama noktasına sahip maddelerin uçucu yağdan farklı sürelerde buharlaşmalarını ve dolayısıyla daha iyi ayrılmalarını sağlamak için yapılmaktadır. Bu tip ayırımların yapıldığı analizlere genel olarak "Isı Programlaması" uygulanan analizler denir.

Bu sistemde ısı ya linear veya belli ısılarda muayyen süre tatbiki şeklindeki kademeli bir programa bağlı olarak yükseltilir. Burada gaye uçucu yağda farklı konsantrasyonlarda bulunan, fakat yakın retansiyon süresine sahip maddelerin birbirlerinden daha iyi ayrılmalarını sağlamaktır. Isı programlamasında düşük kaynama noktasına sahip maddeler kolondan çıkarılarken yüksek kaynama noktasına sahip olanlar ise henüz hareket halindedirler. Böylece birbirlerinden daha iyi ayrılmış olurlar. Diğer taraftan miktarı çok az olduğu için tayin edilemeyen maddelerin de pikleri büyük ve tespit edilmeleri kolaylaşır.

"Isı programlaması" uygulayarak uçucu yağların analizi ya normal dolgulu kolonlarda veya kapiler kolonlarda yapılır. Normal dolgulu kolonlarla yapılan araştırmalar Tablo-7 de gösterilmiştir.

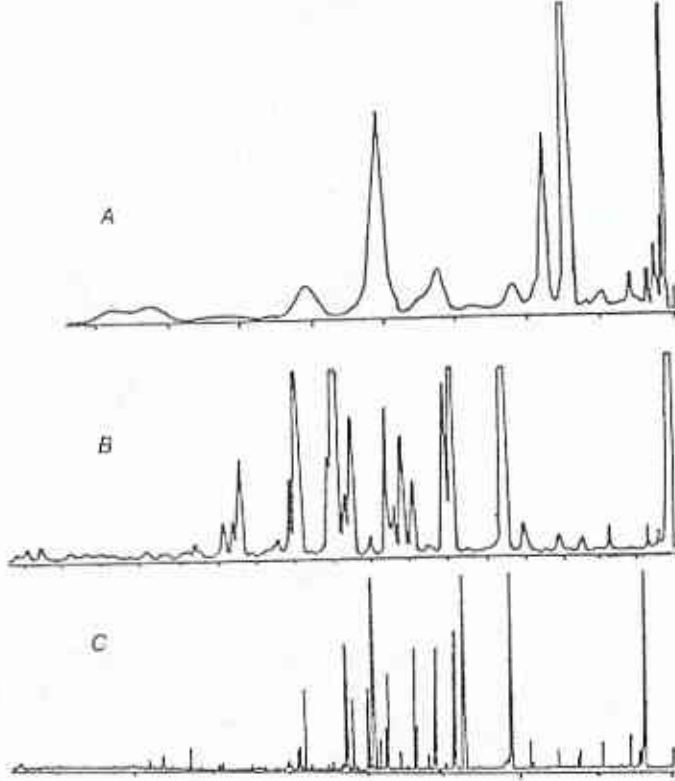
Normal dolgulu kolonlarla uçucu yağın yapısındaki en ince ayrıntıyı ortaya çıkarmak mümkün olmadığı için kapiler kolonlar tercih edilir. Oldukça pahalı bir yöntem olmasına rağmen, bir grup araştırmacı tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kolonlar ya cidarları kaplanmış, uçları açık tüpler şeklinde veya tamamen sabit fazdan yapılmış halde olabilir.

BİTKİ	Adsorbant	Sabit faz	Kolon uzunluğu	Lit.
<i>Cinnamomum ceylanicum</i>	Chromosorb W-AW	Carbowax 20 M	457 X 0.32 cm	153
<i>Citrus spec.</i>	Chromosorb W	Ucon LB 550	1900 X 0.07 cm	28
<i>Coriandrum sativum</i>	Chromosorb W	PEG 1540 SF 96	100 X 0.25 cm	57
<i>Coriandrum sativum</i>	Chromosorb W	Carbowax 20 M	300 X 0.48 cm	123
X <i>Cupressocyparis leylandii</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	SF 96	800 X 0.15 cm	143
<i>Foeniculum vulgare</i> <i>F. dulce</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	PEG 20 M	800 X 0.15 cm	56
<i>Houttuynia cordata</i>	Chromosorb HP	OV 17	180 X 0.6 cm	178
<i>Juniperus asheii</i>	Gas Chrom Q	Carbowax 20 M SE 30 QF 1 EPCN Polyfenileter SE 30	350 X 0.4 cm	133
	Chromosorb W		180 X 0.3 cm	
<i>Lavandula latifolia</i>	Chromosorb W	Apiezon L Carbowax 20 M	200 X 0.4 cm	31
<i>Melissa officinalis</i>	Chromosorb W	PEG 4000 Apiezon L DC 200 QF 1 SAIB SP 80	300 cm X 1/8 inc.	47
<i>Mentha spec.</i>	Chromosorb W	DECS	6 ft X 1/8 inc.	11
<i>Mentha pulegium</i>	Chromosorb W	Carbowax 20 M	200 X 0.6 cm	192
<i>Mentha piperita</i>	Chromosorb C	PDEAS SAIB	610 X 0.32 cm	27
<i>Mentha aquatica</i>	Chromosorb W-AW	PEG 4000	300 X 1/8 inc.	46
<i>Mentha arvensis</i> var. <i>glabrata</i>	Chromosorb W	PEG 20 M	180 X 0.4 cm	135
<i>Picea glauca</i>	Chromosorb W	SE 30	180 X 0.3 cm	131
<i>Picea rubens</i>	Gas Chrom Q	Carbowax 20 M SE 30 QF 1 EPCN Polyfenileter Carbowax 20 M	180 X 0.3 cm	132
			350 X 0.4 cm	
<i>Picea sitchensis</i> <i>P. engelmanni</i>	Chromosorb W Gas Chrom Q	PEG 20 M NGA PEGA Apiezon N QF 1	6 ft X 1/4 inc.	130
<i>Salvia officinalis</i> , <i>S. lavandulifolia</i> , <i>S. triloba</i>	Chromosorb W-AW	Carbowax 20 M SE 30 XE 60	200 cm X 1/8 inc.	76
<i>Sideritis hirsuta</i>	Chromosorb W	Carbowax 20 M	4800 X 0.02 cm	93
<i>Tanacetum spec.</i>	Chromosorb W Gas Chrom Q	OV 1 DECS	200 X 0.5 cm	50
<i>Wistaria floribunda</i>	Chromosorb W-AW (60/80 Mesh)	SE 30 OV 17	200 X 0.3 cm	83

Tablo-7

Uçucu Yağların Isı Programlanması ile Analizinde Kullanılan Sistemler

Bu yöntem normal olarak teşhis edilemeyen bazı maddeleri de kolayca teşhis edilebilir hale getirmiştir. Örnek olarak, Ruta graveolens uçucu yağının normal dolgulu veya kapiler kolon kullanılarak sabit veya programlı ısı tatbiki ile elde edilmiş olan kromatogramlar Şekil-7 de verilmiştir (79).



Şekil-7

Ruta graveolens Uçucu Yağının Sistem Değişikliklerine
Bağlı Olarak Analiz Sonuçlarının Değişmesi

(A) Sabit ısı ile normal dolgulu kolon, (B) Isı programlaması ile normal dolgulu kolon, (C) Isı programlaması ile kapiler kolon.

Kapiler kolon kullanılan sistemlerle çalışırken iki önemli zorluk ile karşılaşılır. Bunlardan biri uçucu yağın tatbiki ile ilgilidir. Kapiler kolonların iç çapı çok küçük olduğu için normalden daha az miktarda uçucu yağ tatbik edilmelidir. Bu yüzden normal gaz kromatografisine tatbik

şekilleri burada kullanılamaz. İncelenen uçucu yağ çok sayıda madde taşımaması halinde ikinci bir zorluk ortaya çıkar. Bu tip uçucu yağların kromatogramları çok sayıda pik taşıyacağı için ayırım bozulabilir (34,79).

Uçucu yağların analizi "Isı programlaması" yöntemi kullanılarak herhangi bir ön fraksiyonlama işlemine lüzum kalmadan da yapılabilir. Bu yöntemde uçucu yağın yapısındaki maddeler kaynama noktası farklı olmasına bağlı olarak kolaylıkla ayrılabilir. En çok kullanılan sistemler Tablo-8 de verilmiştir.

Tablo incelendiğinde polar ve apolar maddelerin ayırımında, sıvı sabit faz olarak en çok Carbowax 20 M kullanıldığı görülmektedir.

Preparatif Gaz Kromatografisi

Uçucu yağların yapılarının aydınlatılmasında kullanılan bir başka yolda, preparatif gaz kromatografisi yöntemidir. Bu yöntem uçucu yağlarda miktarı fazla olan maddelerin uygun kolonlar kullanılarak ayrılması ve ayrı ayrı elde edilen maddelerin enstrumental yöntemler ile yapısının tayini esasına dayanır. Genellikle metal ve iç çapı geniş kolonlar ile yapılan uygulamada, bu tip kolonları bağlamaya müsait olan gaz kromatograflar kullanılır. Bu yöntem büyük miktarlarda uçucu yağın tatbik edilmesine imkân tanır (145,147,148).

Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi

Gaz kromatografisi kadar yaygınlaşmamış olan fakat uçucu yağın yapısını başarılı bir şekilde ayırabilen diğer bir kromatografi yöntemi de yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) dir. Tek başına veya kapiler gaz kromatografisi ile veya enstrumental yöntemlerle beraber kullanıldığında uçucu yağdaki maddelerin ayırımı ve teşhisi bu yöntem yardımıyla kısa sürede yapılabilir (152,180).

Bitki	Sabit Faz	Kolon uzunluğu	Lit.
<i>Acorus calamus</i>	SE 30	2500 X 0.3 cm 10000 X 0.76 cm	129
<i>Alpinia galanga</i>	PEG 20 M OV 101	5000 X 0.025 cm	144
<i>Boswellia spec.</i>	Carbowax 20 M Apiezon L	300 ft X 0.02 inc. 150 ft X 0.01 inc.	185
<i>Commiphora erythrea glabrescens</i>	Versamid Polyfenileter Nonil fenoksi polietilen oksii etanol (Igepal CO 880)	150 ft X 0.01 inc.	185
<i>Cymbopogon jawarancusa</i>	SE 30	2500 X 0.03 cm 10000 X 0.076 cm	129, 136
<i>Distichlis spicata</i>	OV 17	7600 X 0.076 cm	97
<i>Juniperus spec.</i>	SP 2100	3000 X 0.025 cm	1
<i>Lavandula dentata</i>	SE 30	4000 X 0.06 cm	98
<i>Lavandula spika</i>	Carbowax 20 M	5000 X 0.023 cm	82
<i>Liquidambar styraciflua</i>	SE 30	5000 X 0.05 cm	175
<i>Mentha arvensis</i>	PEG 20 M PEG 1540	10000 X 0.025 cm	100
<i>Mentha aquatica</i>	QF 1 Apiezon L OV 17	5000 X 0.025 cm	101
<i>Mentha requienii</i>	Polipropilen glikol	500 X 0.025 cm	150
<i>Micania micrantha</i>	OV 101	5000 X 0.03 cm	103
<i>Origanum majorana</i>	PEG 20 M	5000 X 0.025 cm	163
<i>Origanum vulgare ssp vulgare</i>	Carbowax 20 M	15000 X 0.076 cm	90
<i>Picea douglasii</i>	Carbowax 20 M	500 ft X 0.03 inc.	88
<i>Quercus agrifolia</i>	Carbowax 20 M SF 96-Igepal 880	5900 X 0.025 cm 12700 X 0.075	107
<i>Thymus vulgaris</i>	Carbowax 20 M	300 X 0.24 cm	40
<i>Valeriana officinalis</i>	Carbowax 20 M SF 96	5900 X 0.025 cm 12700 X 0.075 cm	24

Tablo-8

Uçucu Yağların Analizinde Çok Kullanılan Kapiler Kolonlara ait Sistemler

Gaz-Sıvı Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi Kombinasyonu

Uçucu yağların yapılarını en ince ayrıntısına kadar inceleyebilmek için gaz kromatografa bir kütle spektroskopi cihazı bağlanmıştır. Uygun sistemlerde kendisini meydana getiren maddelere ayrılan ve taşıyıcı gaz ile beraber kolondan çıkan maddeler, uygun adaptörlerle kütle spektroskopi cihazına tatbik edilir. Bu yöntemde yukarıdaki şekilde karışımdan ayrılmış olan madde kütle spektroskopisinin kaideleri ile tanımlanır (14,50,80-82, 97,98,108,136,175).

Kütle spektrumlarının değerlendirilmesi tek madde için bile kolay değildir, yorumu gerektirir. Uçucu yağlar gibi pek çok maddenin bulunduğu karışımların kütle spektrumlarının yorumu güçlkle yapılır. Bu işlemleri kısaltmak için sisteme bağlanan küçük bir bilgisayar ile spektrumların normalizasyonu sağlanır. Bu pahalı yöntem uzun süren analizleri kısaltması ve bilinmeyen maddelerin teşhisini sağlaması bakımından son yıllarda bilhassa endüstride geniş kullanılış alanı bulmuştur (51,108).

Enstrumental Yöntemler

Uçucu yağlar elde edildikten sonra yapıları enstrumental analizler ile doğrudan tayin edilebilir. Ancak, bu tayinlerin yapılabilmesi için uçucu yağın yapısında çok sayıda madde bulunmamalı ve maddelerden bir veya birkaçının miktarı, diğerlerine göre daha fazla olmalıdır. Enstrumental analizlerle doğrudan tayin için en çok IR ve NMR spektroskopisi yöntemleri (34-37) kullanılır. Yapı tayini için elde edilen diğer sonuçların beraberce değerlendirilmesi gerekir.

I n f r a r e d S p e k t r o s k o p i s i : Uçucu yağların IR spektrumları yapılarında bulunan etken madde veya maddelerin taşıdığı fonk-

siyonel gruplara ait bantları taşır. Bu bantların değerlendirilmesi ile uçucu yağın taşıdığı maddeler hakkında fikir edinilebilir. Bu yol ile farklı yapıya sahip uçucu yağları birbirinden ayırmak da mümkündür. Meselâ, linalol ile linalil asetat yönünden zengin olan Lavandula officinalis bitkisinin uçucu yağının IR spektrumu başlıca linalol ve linalil asetata ait fonksiyonel grupların bantlarını taşır. Bir başka Lavandula türünden elde edilen asfik esansı ise, linalol, kâfur ve 1.8 sineol bakımından zengindir. Bu yağın IR spektrumunda ise linalole ait bantların yanı sıra, kâfur ve 1.8 sineole ait bantlar da görülecektir. Böylece, IR spektrumlarının karşılaştırılması suretiyle ofisinal lavanta yağı ile asfik esansının birbirlerinden ayrılması mümkün olmaktadır (34).

C^{13} N M R S p e k t r o s k o p i s i : C^{13} NMR spektroskopisi, son yıllarda uçucu yağlar için de uygulanmaktadır. Bu yöntem H^1 NMR spektroskopisi ile tayin edilemeyen ve çok miktarda madde taşıyan uçucu yağların yapılarının analizinde kullanılır. Yağın yapısında yer alan maddeler, miktarları % 1 den az olsa bile, akümülayon süresinin ayarlanması sonucu, teşhis edilebilmektedir. Kısa akümülayon süresinde, uçucu yağda önemli miktarda bulunan maddelere ait pikler, spektrumda diğer maddelerin pikleri çıkmadan önce elde edilir. Saf maddeler ile mukayese edilen bu spektrum değerlendirilerek piklerin teşhisleri yapılır. Daha sonra akümülayon süresi uzatılarak alınan yeni spektrumda, önceden tayin edilmiş pikler hesaba katılmadan yeni meydana gelen veya miktarı artan piklerin teşhisleri yapılır. Alınan spektrumlardaki pik büyüklükleri birbirlerine göre oranlanarak da miktarları tayin edilebilir (35-37).

Stachys L. Türleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Stachys türleri üzerinde yapılan çalışmalarda daha çok taşıdıkları diterpen ve flavonoidlerin varlığı ve yapıları açıklanmıştır. Bunun yanında Stachys türlerinin uçucu yağ, sabit yağ, iridoit, değişik fenolik asitler, alkaloitler, serbest ozlar ve oligoholozitler taşıdığı muhtelif araştırmalar sonucu ortaya çıkarılmıştır. Bu araştırmaların bulguları yukarıda belirtilen başlıklar altında verilmiştir. Sadece bitkide bulunup bulunmadığı veya miktarı tesbit edilmiş olan maddeler ise "diğerleri" başlığı altında incelenecektir.

Uçucu Yağ

Stachys türlerinde yapılan çalışmaların bazılarında o türün uçucu yağ taşıyıp taşımadığı ve taşıyorsa miktarı; bazılarında ise uçucu yağın fiziksel sabiteleri tesbit edilmiş, bazı maddelerin bulunduğu ise ayrıntıya inilmeden belirtilmiştir. Yapıyı aydınlatıcı tek çalışma Stachys germanica uçucu yağı üzerinde yapılmıştır. Bütün bu araştırmalar kronolojik bir sıra içinde incelenecektir.

İlk çalışmada Stachys recta ve Stachys sylvatica incelenmiştir (137, 138). Bu çalışmanın sonuçları Tablo-9 da gösterilmiştir. Bu çalışmada uçucu yağın total alkol ve aldehit miktarları tayin edilmiştir. Bulduğu belirtilen geraniol, linalol, sitronellol, sitronellal ve sitral'in teşhis ve miktar tayinlerinin nasıl yapıldığına dair herhangi bir bilgi verilmiştir. Aynı araştırmacı, 1947 yılında aynı türler üzerinde bir çalışma yayınlamıştır. Bu çalışmada verilen fiziksel değerler, total alkol, aldehit ve eter miktarları bir öncekinin aynıdır.

Türü	%	d	α	n	Alkol	Aldehit	Eter
recta	0.31	0.893	-6.30	1.4660	29.64	0.82	18.20
sylvatica	0.27	0.916	-5.00	1.4725	36.26	1.43	10.15

Tablo-9

Stachys recta ve S. sylvatica Uçucu Yağları - Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması

Stachys annua'dan elde edilen uçucu yağın yoğunluğu 0.9125, optik çevirmesi -23.3 olarak bulunmuş (92) ve bu uçucu yağda kadalen tipi seskiterpen ile bir seskiterpen enolünün bulunduğu belirtilmiştir. Bu seskiterpen ve enole ait çalışmada verilen fiziksel özellikler Tablo-10 da gösterilmiştir.

	Renk	d_{24}^4	n_D^{24}	α_D^{20}
Seskiterpen	Sarı	0.9000	1.4951	-24
Enol	Turuncu	0.9892	1.4931	-22

Tablo-10

S. annua Uçucu Yağı - Elde Edilen Maddelerin Fiziksel Özellikleri

Stachys lanata ve Stachys balansae üzerinde yapılan ve etken madde gruplarının tesbitini gaye edinmiş olan çalışmada Stachys lanata'da %0.04, diğerinde ise eser miktarda uçucu yağ bulunmuştur (3). Stachys lanata'nın farmakolojik etkisini ortaya çıkarmak için yapılan diğer bir araştırmada ise uçucu yağın eser miktarda olduğu belirtilmektedir (54). Stachys officinalis'de yapılan çalışmalarda da % 0.12 (9,10) ve % 0.83 (121) oranında uçucu yağ taşıdığı gösterilmiştir.

Stachys türleri içinde sadece Stachys germanica'nın uçucu yağı gaz kromatografisi yöntemi ile incelenmiş, bilhassa, hidrokarbon bakımından zengin olduğu tesbit edilmiştir (84). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo-11'de gösterilmiştir.

Monoterpen Hidrokarbon	Seskiterpen Hidrokarbon	Diğerleri
β -pinen %15.5 α -pinen % 8.4 Cis-osimen % 8.1 Limonen % 2.2 Sabinen % 1.8 p-simen % 1.6 Mirsen % 0.9	trans β -farnesen % 7 Germakren D % 5.4	1.8 Sineol % 6 α -terpineol % 0.7
%38.5	%12.4	% 6.7

Tablo-11

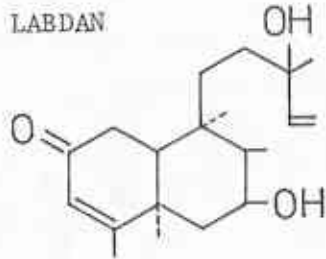
S. germanica Uçucu Yağı - GSK Analiz Sonuçları

Görüldüğü gibi uçucu yağda bulunan maddelerin ancak % 57.6 sı tayin edilebilmiştir.

Diterpenler

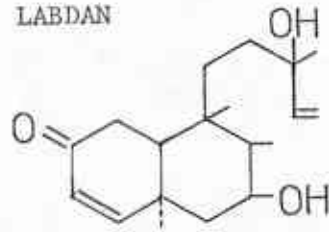
Stachys türlerinde daha çok labdan türevi diterpenlerin bulunduğu spektroskopik yöntemler ile belirtilmiştir. Değişik Stachys türlerinin taşıdığı diterpenler Tablo-12 de gösterilmiştir.

Kavren yapısındaki diterpenler bitkiden iki şekilde elde edilmektedir : a- Materyal aseton ile ekstre edilerek elde edilen ham ekstrakt % 15 su ile deaktive edilmiş silikajel kolonda petrol eteri : etil asetat (8:2) solvan sistemi ile fraksiyonlanır (111). b- Materyal petrol eteri ile ekstre edilir (116), yoğunlaştırılmış ekstrakt metanol ile çöktürülür ve diterpen fraksiyonu elde edilir.



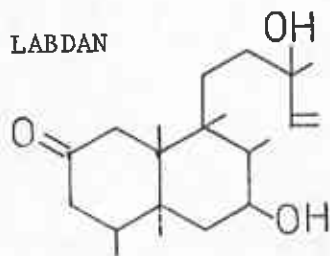
Stakisolon
(trans)

Stachys annua (106,112,115,117)



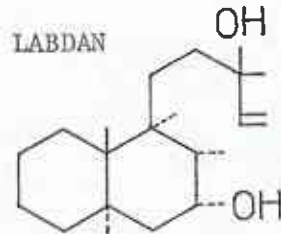
Annuanon
(cis)

Stachys annua (106,114)



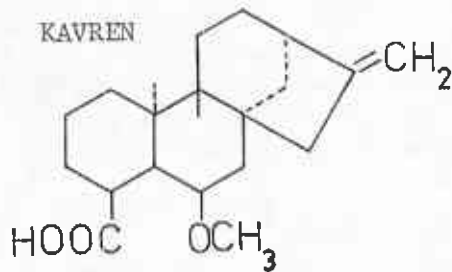
Stakilon

Stachys annua (106,113)



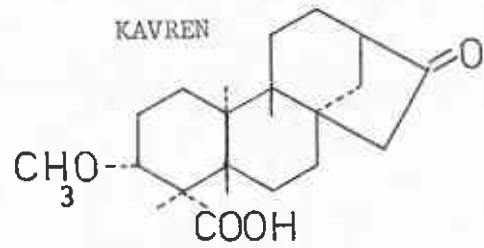
Stakiyon

Stachys annua (106,113)



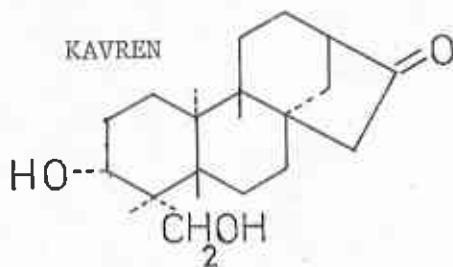
Stakisik asit

Stachys sylvatica (116)

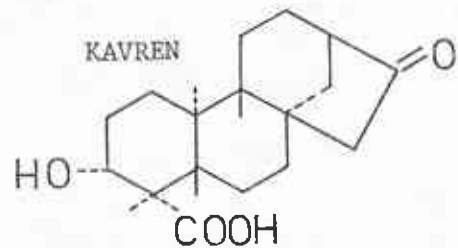


Asetoksi Kaur-16 en-19-oik asit

Stachys lanata (111)



19 Hidroksi Kaur-16 en-19-oik asit
Stachys lanata (111)



19 Hidroksi Kaur-16 en-19-oik asit
Stachys lanata (111)

Tablo-12

Stachys türleri - Diterpenleri

Labdan yapısındaki diterpenler ise farklı bir yol takip edilerek elde edilmektedir (114). Materyal, aseton ile ekstre edilir, aseton uçurulur, elde edilen ekstrakt % 10 potasyum hidroksit çözeltisi taşıyan metanolde çözülür. Çözelti, iki saat geri çeviren soğutucu altında ısıtılır. Bundan sonra metanol distillenir. Geri kalan kısım su ile muamele edilir. Sulu çözelti eter ile ekstre edilir. Eterli çözelti ise su ile nötr olunca-ya kadar yıkanır, susuz sodyum sülfat ile kurutulur, uçurulur ve alüminyum oksit kolona tatbik edilir. Kolon, sırası ile genel kaidelere uygun olarak petrol eteri, benzen, eter ve metanol ile elüe edilir. Petrol eteri fraksiyonlarında yağ ve mumsu maddeler, benzen fraksiyonunda fitoller, az miktarda eter taşıyan benzenli fraksiyonda sitosteroller bulunur. Eter miktarı artırıldıkça diterpenlerin de buna paralel olarak artmaya başladığı görülmektedir. Yukarıda kısaca belirtilen yöntemler kullanılarak Stachys türlerinden diterpen fraksiyonunun ve diterpenlerin elde edilmesi mümkün olmaktadır.

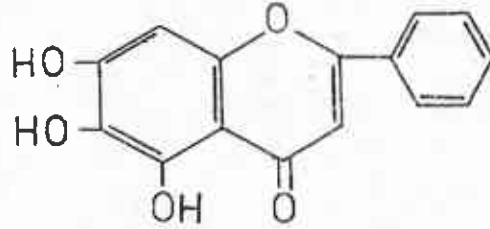
Flavonoitler

Stachys türlerinin flavonoitleri üzerinde yapılan araştırmalarda ya bitkilerin sadece flavonoit taşıdığı belirtilmiş veya bulunan flavonoitler izole edilerek yapıları tayin edilmiştir. Flavonoitlerin izolasyonunda, flavonoitler için klasik olan ekstraksiyon yöntemleri kullanılmış ve maddelerin saflaştırılması polyamit kolon ve kloroform : etanol solvan sistemi ile sağlanmıştır. Stachys recta, neglecta, palustris, sylvatica, transilvanica (189), italica (181) ve officinalis (9,10,121) herbaları üzerinde yapılmış araştırmalarda flavonoit bulunduğu Shinoda reaksiyonu kullanılarak gösterilmiştir.

Diğer çalışmalarda ise Stachys türlerinde bulunan flavonoitlerin

yapısı incelenmiştir. Stachys recta, neglecta, palustris, sylvatica, transilvanica, lanata, veleta, cretica, cordata, germanica, alpina, acanthadonta, memorabilis, iberica, angustifolia ve annua'da yapılan araştırmada bu türlerin hepsinde apigenin ve luteolin türevlerinin bulunduğu tesbit edilmiştir (191).

Yapılan diğer çalışmalarda ise Stachys türlerinin genellikle metoksi flavon taşıdıkları ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu maddeler skutelareyin, izoskutelareyin ve baykaleyin aglikonları olmak üzere üç ana grupta toplanmıştır. Bu çalışmaların sonuçları tablolar halinde gösterilmiştir (Tablo-13,14,15).



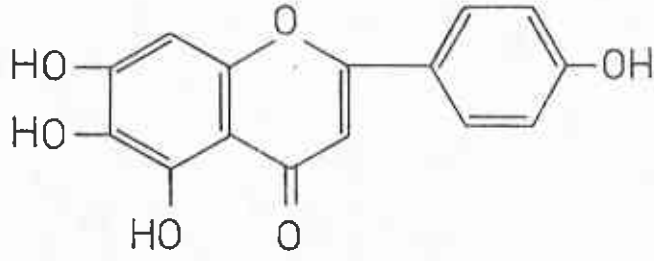
Baykaleyin

Bitki	Flavonoit	Kimyasal Yapı	Lit.
S. annua	F †	5,6,7 -trihidroksi flavon + Glikoz + Mannoz	160
S. palustris	Palustrin	5-(glikuronoglikozil) -7-O-metil baykaleyin	186
	Palustrinozit	5-glikuronozit-7-metoksi baykaleyin	

Tablo-13

Stachys türleri - Baykaleyin Yapısındaki Flavonoitleri

† Bu çalışmada ozlar ve aglikon tespit edilmiş, buna mukabil bağlanış yerleri belirlenememiştir.

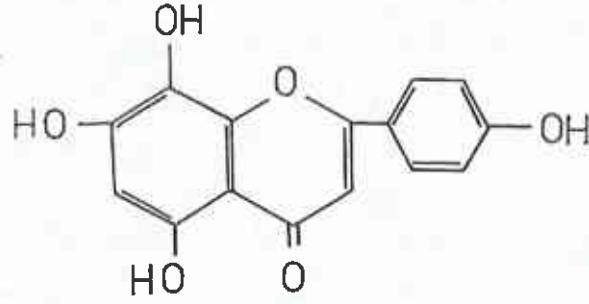


Skutellareyin

Bitki	Flavonoit	Kimyasal Yapı	Lit.
annua	4-metoksi skutellareyin	5,6,7-trihidroksi-4'-metoksi flavon	156
annua	Stakamin A	4'-metoksiflavon-7-O-β-D-glikopiranozit	157
annua	Stakannozit B	4'-metoksi skutellareyin-7-O-(2-O-β-D glikopiranozil)-β-D-mannopiranozit	157
annua	Stakannoasit C	p-kumaroil-4'-metoksi skutellareyin-7-O-β-D glikopiranozil-(2 → 1)-O-β-D-mannopiranozit	159
annua inflata atherocalyx spectabilis	Stakiflasit	Skutellareyin-7-O-β-D glikopiranozil-(2 → 1)-O-β-D-mannopiranozit	32 69 158
annua	Akistakibiyozit	p-kumaroil-7-metoksi skutellareyin-4'-O-β-D glikopiranozil-(2 → 1)-O-β-D-mannopiranozit	160
palustris	Skutellareyin	4',5,6,7-tetrahidroksiflavon	127
palustris	4' metoksi skutellareyin	5,6,7-trihidroksi-4'-metoksiflavon	127

Tablo-14

Stachys türleri - Skutellareyin Yapısındaki Flavonoitleri



Izo-skutellareyin

Bitki	Flavonoit	Kimyasal Yapı	Lit.
palustris	-	4',5,8-trihidroksiflavon -7-O-D-glikopiranozil- (2→1) β-D-glikopiranozit	21
inflata spectabilis	İzostakiflasit	4'-O-(O-β-D-mannopiranozil -(1→2)-β-D-glikopiranozil- 5,7,8-trihidroksiflavon)	32 67
atherocalyx	Asetil spektabiflasit	4',5,7,8-tetrahidroksi- 3'-metoksiflavon-7-O-(asetil (O-β-D-glikopiranozil -(1→2)-β-D-mannopiranozit))	72
atherocalyx	Diasetil spektabiflasit	4',5,7,8-tetrahidroksi- 3'-metoksiflavon 7-O- (diasetil (O-β-D-glikopiranozil -(1→2)-β-D-mannopiranozit))	73
spektabilis	Spektabiflasit	4',5,8-trihidroksi-7-(O-β-D- mannopiranozil-(1→2)-β-D- glikopiranoziloksi)-3'- metoksiflavon	32
atherocalyx	Asetilizo stakiflasit	4',5,7,8-tetrahidroksiflavon- 4'-O-(asetil(O-β-D-mannopira- nozil)-(1→2)-β-D-glikopira- nozit))	74
	Diasetil izostakiflasit	4',5,7,8-tetrahidroksiflavon- 4'-O(diasetil-(O-β-D manno- piranozil-(1→2)-β-D gliko- piranozit))	

Tablo-15

Stachys türleri - İzo-skutellareyin Yapısındaki Flavonoitleri

Fenol Asitleri

Stachys türlerinin flavonoitleri araştırılırken genellikle aynı fraksiyonda bulunan ve izole edilen fenolik bitki asitlerinin de yapısı değişik yöntemler ile aydınlatılmıştır. S.lanata, veleta, cretica, cordata, germanica, alpina, acanthadonta, memorabilis, iberica, angustifolia, recta, neglecta, sylvatica, hissaridis, transilvanica, palustris, annua, atherocalyx, officinalis ve mexicana'da yapılan araştırmalarda (10,70,71,85,120,189,191) Stachys türlerinin hepsinde kafeik asit ve türevlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmalarda kafeik asit ve türevlerinin haricinde varlığı tespit edilen diğer asitler ve buldukları türler Tablo-16 da gösterilmiştir.

Fenol asitleri Tür	Kinik	Klorojenik	Neoklorojenik	p-kumarik	Ferulik	Gentisik	Sirinjik	Vanilik	p-hidroksi benzoik	Literatür
palustris	+	+								68,125,186
atherocalyx	+	+	+	+						71
mexicana				+	+	+	+	+	+	85
hissaridis				+						120
officinalis				+						120

(+) 0 türde bulunduğunu göstermektedir.

Tablo-16

Stachys Türleri - Fenol Asitleri

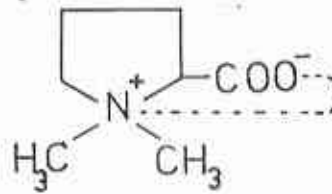
Alkaloitler

Stachys türlerinde bulunan maddeleri tespit etmek için yapılan bazı çalışmalarda Stachys türlerinin alkaloit taşıdığı gösterilmiş (4,189), daha sonra alkaloit yapısındaki bu maddenin "stakhidrin" olduğu kromatografik teşhis veya madde izole edilerek yapısı ispatlanmıştır. Bu çalışmaların sonuçları Tablo-17 de gösterilmiştir.

Tür	Alkaloit varlığı	% Miktarı	Yöntem	Alkaloit	Lit.
turcomanica	+				4
officinalis	+	0.24-0.49-0.74		Stakhidrin	10,120,121
hissaridis	+	0.47		Stakhidrin	120
lanata	+	0.26-0.44	Kromatografi	Stakhidrin	3,54
palustris	+				189
neglecta	+				189
recta	+				189
transilvanica	+				189
balansae	+	0.29	Kromatografi	Stakhidrin	3
atherocalyx	+		Kromatografi		70

Tablo-17

Stachys türleri - Alkaloitleri

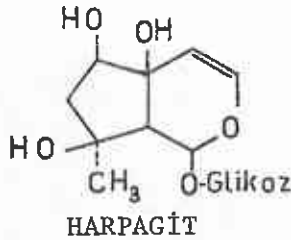


Stakhidrin

İridoitler

Stachys türlerinin iridoitler bakımından zengin olduğu yapılan araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır (9,10,187,191). Stachys lavandulifolia, grossheimii, sylvatica, spectabilis ve fruticulosae'da yapılan araştırmada harpagit; iberica, atherocalyx, macrantha, macrostachya, officinalis'de ise harpagit ve harpagit 8 asetatın bulunduğu tespit edilmiştir (68). S.iberica, memorabilis ve angustifolia'da ayrıca akubin türevi iridoitlerin bulunduğu gösterilmiştir (42).

İridoitlerin elde edilmesi için genellikle materyal önce 80° lik etanol ile ekstre edilip yoğunlaştırılır, ardından kloroform ile yıkanır ve pigment ve lipidlerinden kurtarılır. Bu ekstrakt polyamit kolonda kloroform, kloroform : eter solvan sistemleri ile kromatografiye tabi tutulur ve saf maddeler elde edilir (68).



Sabit Yağ

Stachys türlerinde genel tarama şeklinde yapılan araştırmalarda Stachys lanata'nın % 1.31, balansae'nin % 0.99 (3) oranında sabit yağ taşıdığı tespit edilmiştir.

Tohumlarda yapılan çalışmalarda ise S.recta'nın % 14.40, S.palustris'in % 16.27, sylvatica'nın % 15.78, alpina'nın % 18.32 (137), officinalis'in ise % 24.1 (2) oranında sabit yağ taşıdığı bulunmuştur.

Stachys türleri üzerinde değişik sayılabilecek iki çalışmada Stachys

sylvatica ve *lanata* tohumlarından elde edilen sabit yağın, endüstriyel gayelerle kullanılıp kullanılmıyacağını tespit için özellikleri incelenmiştir. Bu araştırmalarda elde edilen sonuçlar Tablo-18 de gösterilmiştir.

Tür	Sabit Yağ (%)	İndeksler			Yağ Asitleri (%)					L.H.
		Karılma	İyot	Sabunlaşma	Linoleik	Linolenik	Oleik	Palmitik	Stearik	
<i>sylvatica</i>	33.1	-	151.5	-	7.2	65.1	22.4	3.9	1.5	120
<i>lanata</i>	31.9	1.4679	142.0	189.0	0.6	65.0	24.0	5.1	-	33

Tablo-18

Stachys türleri - Tohumdaki Sabit Yağa Ait Değerler

Oligoholozitler ve Ozlar

1890 yılında *Stachys tuberifera* (= *S. affinis*)'nın rizomlarından A.Planta ve E.Schulze tarafından redüktör olmayan bir triholozit izole edilmiş ve "stakiyoz" olarak isimlendirilmiştir. 1903 yılında Tanret stakiyozun bir tetraholozit olduğunu ve daha önce kendisinin Manna'dan izole edip "manneotetroz" olarak isimlendirdiği maddeyle aynı olduğunu göstermiştir. *Stachys* türlerinden elde edilen bu oligoholozit için daha sonra verilen stakiyoz adı manneotetrozdan daha çok kullanılmış ve yerleşmiştir.



2 mol galaktoz-glikoz-fruktoz

Diğer Stachys türlerinde de "stakiyoz"un bulunup bulunmadığı araştırılmış ve S.sylvatica, recta, lanata (110), palustris (184), ve riederi var. hispidula (162) türlerinde bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca S.tuberifera, palustris ve tenuifolia'da verbaskoz (184), S.tuberifera'da rafinoz, sakkaroz, glikoz, fruktoz (25,26), galaktoz ve metil α -D galaktopiranozit (58) bulunmuştur.

Bazı Stachys türlerinde bulunan redüktör ozların miktarı da tayin edilmiş ve S.lanata'da % 3.52-4.4 (3,54) arasında değişen oranlarda, S.balansae'de % 5.14 (3) ve officinalis'de % 6.1 (10) redüktör oz bulunduğu tespit edilmiştir.

Diğerleri

Bazı Stachys türlerinin saponozit yapısında maddeler taşıyabileceği köpürme ve hemoliz deneyleri yapılarak gösterilmiştir. Bu deneylerde pozitif sonuç S.lanata (12), atherocalyx(70), palustris (218), transilvanica, recta, neglecta (189) ve trinervis (151) türlerinde elde edilmiştir.

Diğer taraftan S.palustris, macrantha, macrostachya'nın α -amirin (126,190), S.germanica'nın kampesterol, stigmasterol ve fitol (109,114), S.annua (114), S.palustris ve S.recta'nın (114) ise fitol ve stigmasterol taşıdığı gösterilmiştir.

Stachys türlerinin taşıdığı başka maddeleri ve tohumlarının özelliklerini de tespit etmek için yapılan araştırmalarda türlerin hepsinde değişik oranlarda tanen bulunduğu gösterilmiştir. Araştırmalarda elde edilen sonuçlar Tablo-19 ve Tablo-20 de gösterilmiştir.

Tür	Acı madde indeksi	Reçinensi Madde %	Vit.C %	Vit.K %	Lit.
lanata	1.500-1.540	2.8	40.4 mg	eser	3
balansae	1.330	1.66	44.62	eser	3
officina- lis	1.500	3.11-5.72	49.50	-	9,10, 121

Tablo-19

Stachys türleri - Diğer Maddeler

Tür	Su	Protein (Nx6.25)	Selüloz	Karbohidrat	Lit.
recta	13.42	19.30	16.46	36.42	137
sylvatica	12.80	24.44	17.10	29.88	137
palustris	13.70	26.25	15.15	28.63	137
alpina	12.65	23.60	16.21	29.22	137
lanata		20.40			33

Tablo-20

Stachys türleri - Tohumlarda Sabit Yağ Dışında Bulunan
Diğer Maddeler

Kullanılışı ve Farmakolojik Etki

Stachys annua'dan uykusuzluk ve adet bozukluklarında, sylvatica'dan antispazmodik, diüretik, tonik ve astrenjan olarak, officinalis'ten tonik olarak uykusuzluk, sinirsel başağrıları ve öksürükte, palustris'ten de yarar iyileştirici olarak yararlanılmıştır (38,161).

Stachys lanata'nın infüzyonu üzerinde yapılan bir çalışmada uterus

üzerine, ergo alkaloitleri gibi kontraksiyon yapan bir etkisinin bulunduğu görülmüştür (54). S.palustris ekstraktı ise emanogog olmasının yanında adrenalın ve baryum klorürden ileri gelen tansiyon yükselmelerinde antagonist olarak etkili bulunmuştur (176). Ekstraktın bu etkisinin adrenolitik ve spazmolitik olarak etki yapmasından dolayı meydana geldiği ileri sürülmüştür. S.inflata ve atherocalyx herbalarından elde edilen ekstraktlar flavonoitlerinden kurtarılmış ve bazı preparatların hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu preparatların 5-20 mg/kg dozda kullanıldığında safra salgısını artırdığı ve dolayısıyla kandaki kolesterol seviyesinin azalmasına sebep olduğu gösterilmiştir (75,142).

DENEYSEL KISIM

M A T E R Y A L

Stachys lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia bitkisi 1980-1983 yıllarında genellikle 27-29 Mayıs tarihleri arasında Antalya, Gündoğmuş ilçesi civarından çiçeklenme devresinde toplandı. Bazı örnekler, botanik çalışmalarda kullanılmak üzere 70° lik etanol çözeltisi içinde saklandı. Toprak üstü kısımları köklerden kurtarıldı, gölgede kurutulup su distilasyonu ile uçucu yağ elde edildi. Bulgular kısmında, 27-29 Mayıs 1981 yılında[†] toplanan materyalden elde edilen uçucu yağın kimyasal analiz sonuçları verilmiştir.

[†] : S.lavandulifolia Vahl var.lavandulifolia (C3) Antalya, Gündoğmuş ilçesi, Gelesandra yaylası, harabe içleri, 28.5.1981 (HUEF-1701).

Y Ö N T E M

Bitkinin botanik özelliklerinin tespitinde 1980-1983 yılları arasında toplanan herbaryum numunelerinin yanında alkol materyali de kullanılmıştır.

Yukarıda belirtilen materyal kullanılarak bitkinin morfolojik özellikleri, yaprak ve gövdeden alınan enine kesitlerin ve toz edilmiş yaprağın taşıdığı elementler tespit edilmiş ve şekilleri çizilmiştir. Toz edilmiş materyalde görülen elementler kesitlerle mukayese edilerek doğrulanmıştır. Elementlerin boyutları mikrometrik oküler yöntemi kullanılarak ölçülmüştür.

Kimyasal araştırmamızda kullanılan yöntemlerin esası, ayrıntısı ve tercih sebepleri aşağıdaki başlıklar altında açıklanacaktır : Uçucu yağın miktar tayini, su tayini, fiziksel tayinler, indeks tayinleri, kolon kromatografisi, gaz kromatografisi ve yapıdaki maddelerin miktarının tayini.

Uçucu Yağın Miktar Tayini

TF 1974'de drogların taşıdığı uçucu yağın miktarının tayini için herhangi bir yöntem bulunmamaktadır. Bu nedenle TK 1948'in verdiği gravimetrik yöntem kodeks yöntemi olarak kullanılmıştır.

Gravimetrik yöntemle bulunan sonuçlar genellikle hakiki miktardan daha düşüktür. Bu yüzden diğer farmakopeler volumetrik yöntemi ofisinal olarak tercih etmektedir. Volumetrik yöntem USP XVII'de verilen esaslara göre tatbik edilmiştir. Ancak bitkinin uçucu yağ miktarının düşük olması yüzünden her iki yöntemde de materyalin miktarı artırılmış ve buna paralel olarak distilasyon kabının hacmi büyütülmüştür.

Gravimetrik Yöntem

İki litrelik yuvarlak altlı bir balona 100 g küçük parçalara ayrılmış herba ve 300 ml su konur. Bu balona iki defa dik açılı şekilde bükülmüş ve 30 cm uzunluğunda adi bir distilasyon borusu, buna da 22 cm lik bir soğutma ceketini taşıyan 55 cm uzunluğunda bir soğutucu borusu bağlanır. Balon, amyant tel üzerinde bunzen beki ile ısıtılır. Distila, 150 ve 200 ml lik hacimleri işaretli 300 ml lik bir ayırma hunisinde toplanır. 150 ml distila toplanınca distilasyona ara verilir. Bek ve su akımı kesilerek soğutucu borunun iç cidarlarında yapışık kalmış uçucu yağ damlacıklarının sürüklenmesi ve balon çalkalanarak cidara yapışmış herba parçacıklarının tekrar su ile temas etmesi sağlanır. Bek ve su akımı açılır ve distilasyona 50 ml daha distila toplanıncaya kadar devam edilir. Distilaya 60 g sodyum klorür ilave edilir, üç defa yirmişer ml pentan ile ekstre edilir. Pentanlı ekstraktlar birleştirilir, uçurulur. Sabit vezne getirilen balonun boş ve dolu tartımları arasındaki fark yüzde uçucu yağ miktarını verir.

Volumetrik Yöntem

Yuvarlak altlı 6 l lik bir balona 100 g küçük parçalara ayrılmış herba ve 2 l kadar su konur, üzerine soğutucu taşıyan, yoğunluğu sudan hafif uçucu yağlar için kullanılan bir toplama büreti yerleştirilir. Elektrikli ısıtıcıda ısıtılır.

Distilasyona uçucu yağ miktarı artmayıncaya kadar devam edilir. Bu işlem bitince, soğuk su akımı kesilerek soğutucunun iç cidarlarına yapışmış uçucu yağın bürette toplanması sağlanır. Büretteki taksimatın yardımıyla uçucu yağ miktarı ml cinsinden okunur.

Su Tayini

Uçucu yağ taşıyan droglarda su tayini için volumetrik yöntem en uygundur. TF 1974 volumetrik yöntemin ayrıntısını vermediği için bu tayinde de Amerikan Farmakopesi (USP XIX)'nin yöntemi ve cihazı kullanılmıştır. Su tayini, yaş ve kuru bitki numuneleri üzerinde ayrı ayrı uygulanmıştır. Bu uygulamalar arasındaki farklılık sadece materyalin başlangıç tartımındadır. Bu husus yöntemin uygulanmasına ait bilgilerde parantez içinde verilmiştir.

Yaş herba 12-15 g (kuru materyal 30-40 g) tartılır. Küçük parçalara doğranır, 250 ml lik bir balona konur, üzerine 100 ml ksilol ilave edilir. Cihaz elektrikli bir ısıtıcıda ısıtılır, solvanın düzgün kaynaması sağlanır. Distilasyon işlemine toplama büretinde berrak bir solvan tabakası elde edilinceye ve su miktarı artmayıncaya kadar devam edilir. Dipte biriken suyun ksilol tabakasından tamamen ayrılması için bir süre beklenir, su miktarı ml cinsinden okunur, materyalin taşıdığı su miktarı h/a cinsinden hesaplanır.

Fiziksel Tayinler

Spesifik Ağırlık

Farmakopelere göre uçucu yağların spesifik ağırlığı piknometre kullanılarak yapılmalıdır. Az miktardaki uçucu yağlar için ise araştırmacılar özel pipetler kullanmıştır. Araştırmamızda hacmi 0.1 ml olan kapiler bir pipetten yararlanarak bu tayin yapılmıştır.

Önceden darası alınmış kapiler bir pipete hassas olarak 0.1 ml uçucu yağ çekilir, tartılır, uçucu yağ boşaltılır. Pipet, önce alkol sonra eter ile yıkanır, kurutulur, aynı miktarda su tam olarak çekilir, tartılır. Tartımlar arasındaki farklar hesaplanır. Uçucu yağın ağırlığı suyun ağırlığına bölünür. Spesifik ağırlık bulunur.

S p e s i f i k Ç e v i r m e v e K ı r ı l m a

İ n d e k s i : TF 1974 de spesifik çevirme ve kırılma indeksinin nasıl tayin edileceği belirtildiği ve diğer farmakopelerde de benzer yöntemler kullanıldığı için araştırmamızda TF 1974'ün kabul ettiği esaslar kullanılmıştır.

Spesifik çevirme "Perkin Elmer 241" polarimetresi[†] ile sodyum ışığında 20°C da yapılmıştır. Bu ölçümde kullanılan küvetin hacmi 1 ml, uzunluğu 10 cm dir.

Kırılma indeksi ise "Abbe tipi Jena" refraktometresinde sodyum ışığında 20°C da ölçülmüştür.

Etanolde Çözünürlük

TF 1974 de etanolde çözünürlük deneyinin nasıl yapılacağı hakkında hiçbir kayıt bulunmamaktadır. TK 1948 de ise uçucu yağ monografilerinde etanolde çözünürlük verilirken deneyin yapılışı hakkında ayrıntılı bilgi bulunmakta, genel kısımlarda ise herhangi bir yöntem verilmemektedir. Bu yüzden etanolde çözünürlük deneyinde 20 ml'lik eprüvet ile E.Gunther tarafından verilen yöntem (43) kullanılmıştır.

[†] Ölçüm Bonn Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsü Laboratuvarlarında yapılmıştır.

1 Kısım uçucu yağ 20 ml'lik bir eprüvete konur, üzerine 1 k 70° lik etanol ilave edilir, çalkalanır, kendi haline bırakılır, uçucu yağın çözünüp çözünmediği, çözeltilinin berrak olup olmadığı tesbit edilir. Eğer çözeltili hafif bulanık ise etanol küçük miktarlar halinde ilave edilir, çalkalanır, tekrar incelenir. Uçucu yağ berrak olarak çözünmüyorsa toplam hacim 20 ml oluncaya kadar, dikkatle, 70° lik etanol ilave edilir. Çözeltili berrak değilse deney etanol derecesi artırılarak (80°, 90°, 95°) tekrarlanır.

İndeks Tayinleri

Asitlik, ester ve sabunlaşma indekslerinin tayininde az miktarda uçucu yağ kullanılarak deneylerin yapılması gaye edinilmiştir. Bu yüzden önce asitlik, ardından ester indekslerinin tayinine dayanan bir mikro yöntem kullanılmış, sabunlaşma indeksi ise, asitlik ve ester indekslerinin toplanması ile hesaplanmıştır. Kullanılan yöntemlerde uçucu yağın az miktarda olmasına mukabil, hassas sonuçlar elde edilmekte ve çok sayıda araştırmacı tarafından tercih edilerek kullanılmaktadır (169,173,179).

Asetil indeksinin tayininde dioksanlı vasatta asetik anhidriti ve fosforik asit ile asetilleme esasına dayanan bir yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemin ofisinal yöntemlere üstünlükleri tersiyer alkollerin de tayin edilmesi, asetilleme için ısıya ve özel bir alete ihtiyaç göstermemesi, sonuçların daha kesin olmasıdır (18). Pek çok araştırmacı, asetil indeksini bu yöntemi kullanarak tayin etmişlerdir (169,173,179).

Asitlik İndeksi (A.İ.)

0.2 g uçucu yağ, darası alınmış, 100 ml'lik bir erlende hassas olarak tartılır, fenolftaleine karşı nötr olduğu önceden kontrol edilmiş 2 ml etanol ilave edilir. Endikatör olarak fenolftaleinin alkoldeki % 1'lik çözeltisinden dört damla konur, 0.1 N alkollü potasyum hidroksit ile titre edilir. Ayrıca uçucu yağ kullanılmadan bir boş deney yapılır, her iki deneyde bulunan değerler kullanılarak asitlik indeksi hesaplanır.

Ester İndeksi (E.İ.)

Asitlik indeks tayin edilen uçucu yağ üzerine 10 ml 0.1 N alkollü potasyum hidroksit çözeltisi ilâve edilir, geri çeviren soğutucu altında amyant tel üzerinde, bir saat kaynatılır. Soğuduktan sonra kaynatılıp soğutulmuş, dolayısıyla taşıdığı karbondioksitten kurtarılmış 50 ml su ile seyreltilir, dört damla fenolftalein çözeltisi ilâve edilir, alkollü potasyum hidroksitin fazlası 0.1 N hidroklorik asit ile geri titre edilir. Asitlik indeksi tayininde boş deney için kullanılan numune, ester indeksi tayininde de boş deney numunesi olarak kullanılır. Elde edilen değerlerden yararlanılarak sonuç hesaplanır.

Sabunlaşma İndeksi (S.İ.)

Bu indeks asitlik indeksi ile ester indeksi değerlerinin toplanması ile elde edilir.

Asetil İndeksi

Cam kapaklı bir erlene 0.2 g civarında uçucu yağ tam olarak tartılır, üzerine 5 ml reaktif (5 damla % 80 lik fosforik asit, 10 ml asetik anhidrit ve 20 ml dioksan) ilave edilir, çalkalanır, oda ısısında 24 saat bekletilir. Sürenin bitiminde 15 ml piridin, 50 ml su konur, beş dakika çalkalanır, fenolftalein endikatörü ilave edilir, 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir. Sonuç aşağıdaki formülden hesaplanır. Deney uçucu yağ konmadan tekrarlanmalıdır.

$$\text{Asetil İndeksi} = \frac{60 \times 0.5 (N-n)}{P} + \frac{A.İ. \times 60.1}{56.11}$$

P : Tartılan yağ miktarı.

N : Boş denemede sarfedilen sodyum hidroksit miktarı (ml).

n : Uçucu yağ ile yapılan deneyde sarfedilen sodyum hidroksit miktarı (ml).

Kolon Kromatografisi

Kolon kromatografisi uçucu yağların gaz sıvı kromatografisine tat-
bik edilmeden önce hidrokarbon ve oksijenli bileşiklerinin ayrılmasında
ve fraksiyonlanmasında kullanılmakta olduğu teorik bilgiler kısmında geniş
bir şekilde açıklanmıştır. Bu kısımda görüldüğü gibi adsorban olarak en
çok silikajel kullanılmıştır (5,14,28,44,46,60,61,80,81,128,129,136,144,
175). Svendsen ve arkadaşlarının çok sayıdaki araştırmalarında (143,145,
147-149) fraksiyonlama işlemi için kullandıkları yöntem, araştırmalarımız-
da da kullanılmaktadır (179). Bu yöntemin en önemli özelliği daima aynı
sonuçlara ulaşılması, yani, yöntemin tekrarlanabilir nitelikte olmasıdır.

Kolon Hazırlanması

40 g Kieselgel G 60 0.063-0.200 mm (70-230 mesh ASTM, Merck 7734) üzerine ağırlığının % 5'i kadar su ilâve edilir ve pentan ile süspansiyon haline getirilir. Hava kabarcıkları kayboluncaya kadar karıştırılır, yağ yöntem ile 18 mm iç çaplı, 50 cm uzunluğundaki ceketli bir kolona doldurulur. Kolon ısı, su akımı yardımı ile 10°C civarında sabit tutulur. Musluk açık bırakılarak adsorbanın kolona yerleşmesi sağlanır. Çözücü adsorbanın üst yüzeyine yaklaşınca 0.5 ml uçucu yağ kolonun kenarından akıtılarak dikkatlice adsorbe ettirilir.

Monoterpen Hidrokarbonların Fraksiyonlanması

Kolondaki solvan sistemi ile elüsyona başlanır. Akış hızı dakikada 2 ml olacak şekilde ayarlanır. Fraksiyonlar aşağıdaki ölçülerde toplanır.

Fraksiyon		Toplam
No	ml	ml
1	50	50
2-19	3	54
20-26	10	60
27-30	50	150
		314

Oksijen Taşıyan Monoterpenlerin Fraksiyonlanması (OTMT)

314 ml pentan elüe edildikten sonra OTMT fraksiyonlanmaya başlanır. Bu işlem için kullanılan kolona ilave edilen elüsyon çözeltisinin (pentan : eter) oran ve miktarları aşağıda gösterilmiştir.

<u>Elüsyon Çözeltisi</u>		<u>Toplam (ml)</u>
<u>Pentan (ml)</u>	<u>Eter (ml)</u>	
100	-	100
97,5	2,5	100
95	5	100
90	10	100
85	15	100
75	25	100
50	50	200
		<hr/>
		800

Kolondan aynı miktarlarda elüat alınmamış, aşağıda gösterilen sayı ve miktarlarda fraksiyon toplanmıştır.

<u>Fraksiyon</u>		<u>Toplam (ml)</u>
<u>No</u>	<u>ml</u>	
0	100	100
1	100	100
2-19	10	180
20-37	15	270
38	150	150
		<hr/>
		800

Gaz-Sıvı Kromatografisi

Materyalin analizinde gaz-sıvı kromatografisi kullanıldı. Uçucu yağların yapı aydınlatılmasında uygun ayırımlar sağlayan ve bu yüzden araştırmacılar tarafından kullanılıp başarılı sonuçlar alınan bir seri ayırım sistemi fraksiyonların yapı aydınlatılmasında kullanılmıştır (56,57, 139,140,142-149,163,164,163,169,173,179). Bu sistem ve şartları aşağıda gösterilmiştir. Araştırmamızda "Packard Becker 419" çift alev iyonizasyon dedektörlü gaz kromatograf kullanılmıştır.

Fraksiyonların Gaz-Sıvı Kromatografisine Tatbiki

Hem pentan hem de pentan : eter karışımları rotavaporda 0°C da 1 ml'ye kadar yoğunlaştırılır. 1 µl'si gaz kromatografa tatbik edilir.

MTHK İçin Kullanılan Sistemler :

Sistem I

Kolon : Bakır, 1.5 mm çap ve 8 m uzunluğunda;
Adsorban : Chromosorb W-AW (60-80 mesh)
Stasyonier Faz : % 10 PEG 20 M
Fırın ısısı : 60°C, izotermal
Dedektör ısısı : 200°C
Enjeksiyon bölgesi ısısı : 200°C
Taşıyıcı gaz : Azot
Yazıcı : Honeywell
Kağıdın Geçiş Hızı : 5 dak/cm.
Akış Hızı : 1.6

Sistem II

Kolon : Bakır, 1.5 mm çap ve 8 m uzunluğunda
Adsorban : Chromosorb W-AW (60-80 Mesh)
Stasyonier Faz : % 10 ββ' oksidipropiyonitril (ODPN)
Fırın ısısı : 36°C izotermal
Dedektör ısısı : 200°C
Enjeksiyon Bölgesi ısısı : 200°C
Taşıyıcı Gaz : Azot
Akış Hızı : 1.2
Yazıcı : Honeywell
Kağıdın Geçiş Hızı : 5 dak/cm

Sistem III

Kolon : Bakır, 1.5 mm çap ve 8 m uzunluğunda
Adsorban : Chromosorb W-AW (60-80 Mesh)
Stasyonier Faz : % 10 SF 96
Fırın ısısı : 80°C izotermal
Dedektör ısısı : 200°C
Enjeksiyon Bölgesi ısısı : 200°C
Taşıyıcı Gaz : Azot
Akış Hızı : 3
Yazıcı : Honeywell
Kağıdın Geçiş Hızı : 5 dak/cm

OTMT Analizinde Kullanılan Sistemler

Sistem IV

Kolon : Bakır, 1.5 mm çap ve 8 m uzunluğunda
Adsorban : Chromosorb W-AW (60-80 Mesh)
Stasyonier Faz : % 10 PEG 20 M
Fırın Isısı : 140°C izotermal
Dedektör Isısı : 200°C
Enjeksiyon Bölgesi Isısı : 200°C
Taşıyıcı Gaz : Azot
Akış Hızı : 1.4
Yazıcı : Honeywell
Kağıdın Geçiş Hızı : 5 dak/cm

Sistem V

Kolon : Bakır 1.5 cm çap ve 8 m uzunluğunda
Adsorban : Chromosorb W-AW (60-80 Mesh)
Stasyonier Faz : % 10 SF 96
Fırın Isısı : 120°C izotermal
Dedektör Isısı : 200°C
Enjeksiyon Bölgesi Isısı : 200°C
Taşıyıcı Gaz : Azot
Akış Hızı : 2.5
Yazıcı : Honeywell
Kağıdın Geçiş Hızı : 5 dak/cm

Miktar Tayini

Uçucu yağın yapısındaki maddelerin miktar tayini için iyi bir ayırım sağlanmış olan MTHK ve OTMT fraksiyonlarına ait kromatogramlar kullanılmıştır. Bu kromatogramlar planimetre ile ölçülmüş, piklerin alanları toplam alana göre oranlanmış ve maddelerin % oranları böyle hesaplanmıştır.

Uçucu yağdaki MTHK ve OTMT miktarları ise gravimetrik bir yöntem kullanılarak tayin edilmiştir. Bu yöntem bu konuda çalışan araştırmacıların büyük bir çoğunluğu tarafından kullanılmaktadır (53,165,166,168-174,179). Bu tayinde, bu fraksiyonların kolon kromatografisi ile ayırımında kullanılan yöntem aynen uygulanmıştır. Ana fraksiyonlar uçurulmuş, sabit vezne getirilip tartılmış, böylece, MTHK ve OTMT'lerin uçucu yağ içindeki % oranları tesbit edilmiştir. Bu % oranları kullanılarak MTHK ve OTMT fraksiyon-

larındaki maddelerin miktarları da ayrıca hesaplanmıştır. Miktar tayininde kullanılan yöntem ile ilgili pratik bilgiler, tekrardan kaçınılmak için aşağıda kısaca verilmiştir.

0.5 ml civarında uçucu yağ tam olarak tartılır. Hazırlanışı kolon kromatografisi bahsinde ayrıntılı olarak verilmiş olan kolona adsorbe ettirilir. MTHK'ler pentan ile elüe edilir, tam 314 ml elüat toplanır. OTMT'lerin fraksiyonlanmasında eter kullanılarak 500 ml elüat toplanır. MTHK ve OTMT elüatları, önceden sabit vezne getirilmiş ve darası alınmış yuvarlak altlı balonlarda 0°C civarında, rotovaporda uçurulur. Sabit vezne getirilir, tartılır. Bulunan değerlerden uçucu yağdaki MTHK ve OTMT % oranlarına geçilir.

B O T A N İ K B U L G U L A R

B O T A N İ K B U L G U L A R

Stachys lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia üzerinde botanik özelliklerini inceleyen herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Araştırmamızda bitki botanik yönden de incelenmiş ve elde edilen bulgular, türün özellikleri, isimlendirilmesi, yaprak ve gövdenin anatomik özellikleri başlıkları altında incelenmiştir.

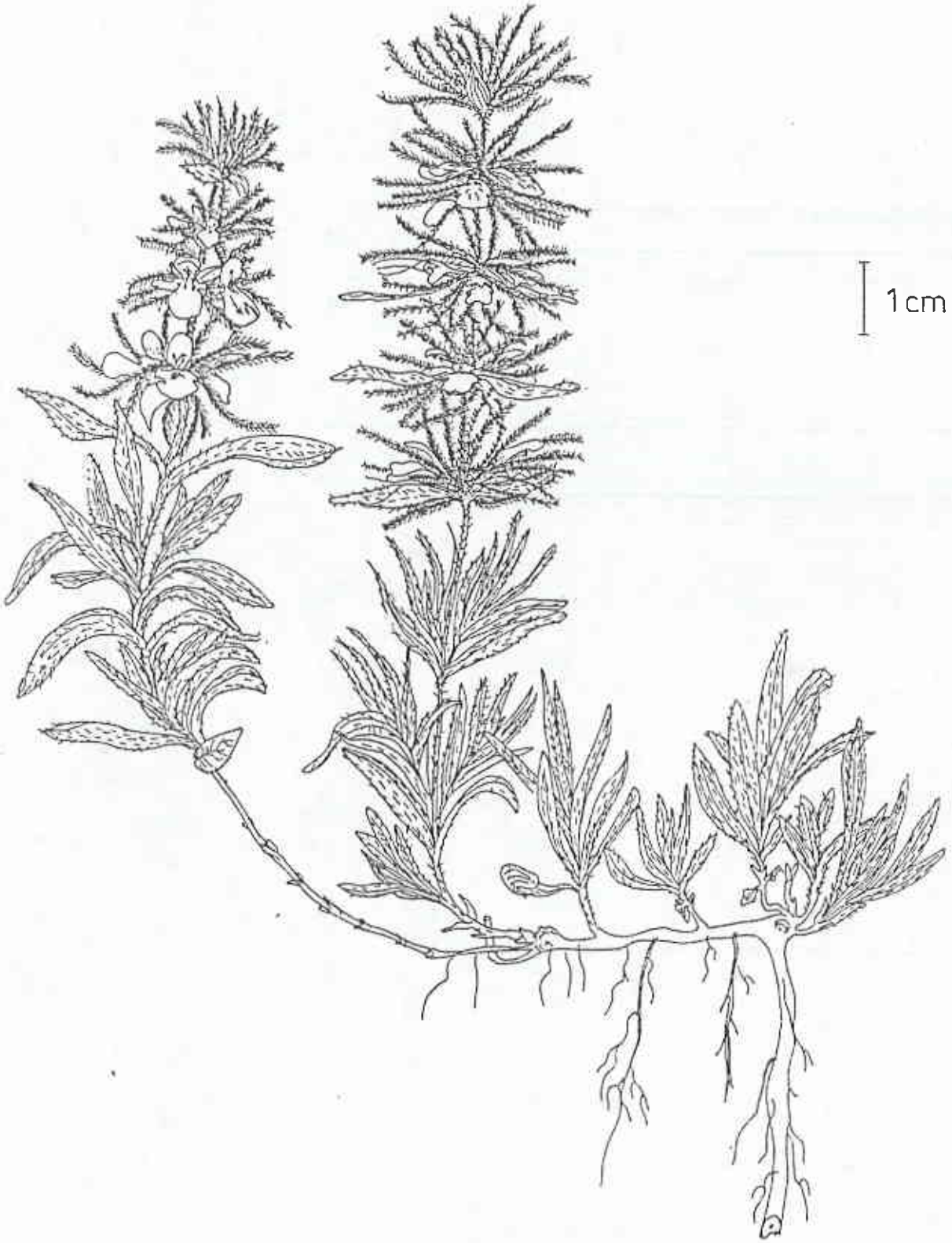
Stachys lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia



Şekil-8

Ş. lavandulifolia var. lavandulifolia
Genel Görünüş ve Habitat

Çok yıllık, otsu veya yarı çalimsı bir bitkidir. 10-30 cm yüksekliğinde, steril sürgünlü, tabanda rozet yapraklıdır. 4 köşeli, dik, gövde yükselici, sık tüylüdür. 2-5 X 0.4-1.2 cm uzunluğundaki yapraklar basit, karşılıklı ve dekusat dizilişte, oblong lanseolat veya lanseolat şekilde, tabanda sapsız sayılacak kadar kısa saplı, gövdede ise sapsız, yaprak tabanı attenuat, kenarları düz veya hafif serrat, damarlanma pennat, 10 damarlı; her iki yüzde sık yataklı tüylüdür (Şekil-8,9).



Şekil-9

S. lavandulifolia var. *lavandulifolia* - Bitki



Şekil-10

S. lavandulifolia var. lavandulifolia
Çiçek Durumu

Stamenler verimli, 4, didinam, korolla túbünün iç yüzüne bağlı, bağlantı yeri hafif tüylüdür. Anterler versatil, tek gözlü ve korolla dışına uzamış haldedir. Ovaryum üst durumda ve ginobazik; stilus korolla dışına uzamış halde, uçta bifit, 2 karpelli, 4 gözlü; her göz 1 ovüllüdür.

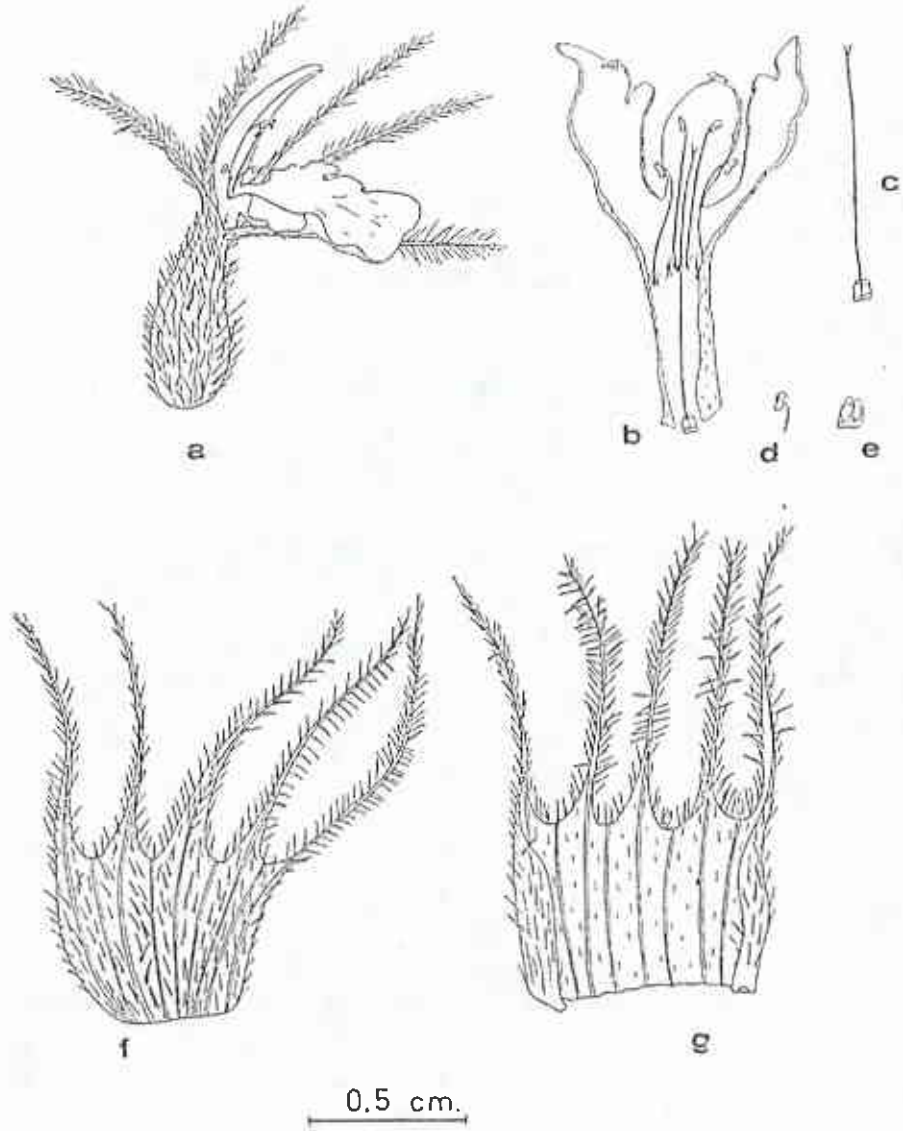
Plasentasyon bazal; meyva şizokarp; herbiri bir nukstan ibarettir (Şekil-12).

6 çiçekli, çiçek durumu vertisillastrum ve alt kısımlara doğru daha belirgin; brakteoller belirsiz, Kaliks kalıcı, gamosepal, düzgün kampanulat şekilli, 1.2-2.5 cm uzunluğunda; sık ve dik tüylü, 13 damarlıdır. Kaliks túbü 0.4-1.2 cm uzunluğunda ve kaliks dişlerinin túbün boyuna oranı 2-3.8 dir. Bilabiat korolla gamopetal, tubulat, 2.2-2.2 cm uzunluğunda ve hemen hemen kaliks in içine girmiş haldedir. Üst dudak belirgin, konkav 2 lopluk, ucu obtus, kenarları tam; alt dudak yatık ve 3 lopluk, orta lop belirgin, bazan yüzeyi çizgili ve leylak rengindedir (Şekil-10,11,12).



Şekil-11

S. lavandulifolia var. lavandulifolia
Çiçek



Şekil-12

S. lavandulifolia var. lavandulifolia - Çiçek Kısımları

a) Çiçek, b) Korolla iç yüzey, c) Ginekeum, d) Stamen,
e) Ovaryum, f) Kaliks Dış Yüzey, g) Kaliks iç yüzey .

Mahalli Adı

Stachys lavandulifolia Vahl. var. lavandulifolia Antalya, Gündoğmuş ilçesi ile Konya, Hadım İlçesi ve civarında "tüylü çay" olarak isimlendirilmektedir.

Yayıllışı

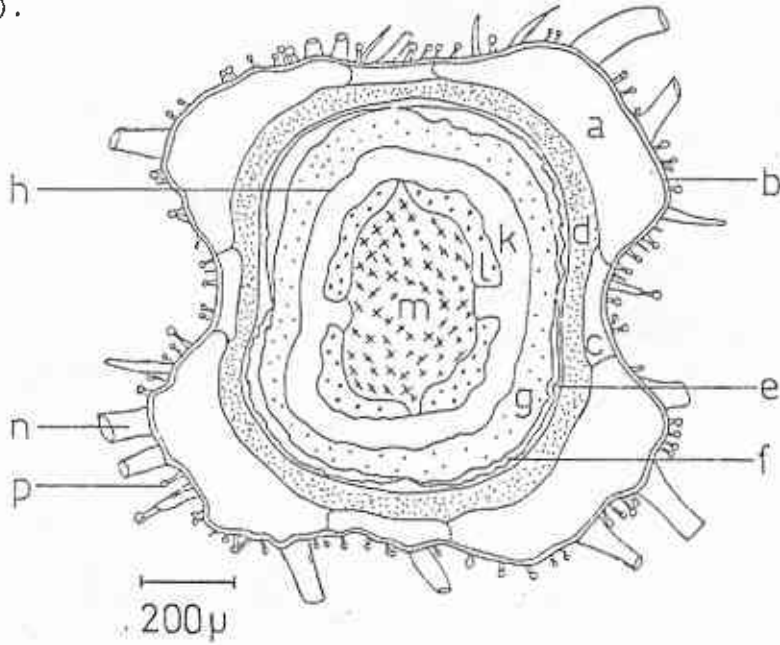
A2Bursa : Uludağ, 7.1873, Pichler (30). A4Ankara : Ankara-Ayaş yolu, 40. km yol kenarı, 15.5.1979, E. Yeşilada, A. Başaran (HUEF 1631 !). Ankara : Etlik, 7.5.1936, Gossner (ANK290 !), A5Amasya : Kırklardağı, Taşlık yamaçlar, 16.5.1978, 900 m, K. Alpınar (ISTE 39614 !). Amasya : Kirazdere civarı, Maniss (D1033) (30). A7Gümüşhane : 20.5.1933, Balls (ANK285 !). Gümüşhane : Kelkit, 1200 m, Karamanoğlu (D 6649) (30). A8Gümüşhane : Bayburt, Soğanlı Dağ, 1200 m, 1.6.1975, Y. Akman (ANK 9823 !). Bayburt, Bourgeau (D229) (30). A9Kars : Karakurt, 1600 m, T. Baytop (ISTE 19986 !). B3Afyon : Sultandağı, çay üstleri, Ciritalan tepesinin batı yamaçları, 1912 m, 27.6.1976, G. Dökmeci (ISTE 35487 !). B4Ankara : Dikmen, 28.5.1932, Kotte (ANK 447 !). Ankara : Cebeci, kıraç tepeler, 9.5.1943, H. Bağda (ISTE 274 !), Ankara : Beynam ormanı, 6.7.1961, K. Karamanoğlu (ANK 177 !). B5Tokat : Çamlıbel Dağı, yamaçlar, 1750 m, 5.7.1980, M. Çoşkun (AEF 7420 !). Kayseri : Karamas Dağı, Kayseri'nin 20 km doğusunda, Bal. (D 1856:1087) (30). B6Malatya : Akçadağ, Darende'ye doğru, 1400 m, Hub-Mor. (D 8966) (30). B7Erzincan : Sipikör Dağı, 1220-1525 m, Sint. (D 1889):1179) (30). B8Sivas : Divriği, 31.6.1968, E. Tuzlacı (ISTE 12937 !). Sivas : Demirdağ, 2.6.1968, T. Baytop (ISTE 13005 !). Tunceli : Munzur dağı, Turbenas yaylası civarı, 14.8.1982, T. Baytop (ISTE 23175 !). Erzurum : Hınıstan, Pasinlere doğru 20. km, 1900 m, Davis (D 31389) (30). B9Bitlis : Tatvan, kancas (Sallıca) Kalkerli yamaç, 1700-1800 m, 3.6.1972, H. Peşmen (HUB 2795 !). Van : Toprakkale, 1700 m, 16.7.1972, H. Peşmen (HUB 3033 !). Bitlis : Shemaran, 9.8.1906, B. Post (30). B10Ağrı, Ağrı dağı, Serdar Bulak yaylası civarı, 2000 m, 31.7.1956, T. Baytop (ISTE 4824 !). Kars : Büyük Ağrı dağı, Serdar Bulak yaylası, 2591 m, 10.8.1910, B. Post (30). C2Antalya : Elmalı, Bourgeau (D 1870-207) (30). C3Antalya: Akseki, Çimi köyü arkası tepeler, Harım

mevkii, taşlık yamaç, 1.6.1980, A. Başaran, A. Çubukcu (HUEF 1663 !).
Antalya : Akseki, Çimi köyü tepeler, 30.5.1981, A. Başaran (HUEF 1701 !).
Antalya : Akseki Emirhasan beli, 7.6.1970, Pamukcuoğlu ve Quezel (HUB !).
Isparta : Uluk beline çıkarken (Davlas dağı), 1500 m, 30.5.1955, A. ve T.
Baytop (ISTE 4276 !). Isparta : Eğridir, Aksu Yaka köyü, Yukarı Sayacak üstü,
sarp kalkerli kayalık batı yamaç, 1770-2490 m, H. Peşmen, A. Güner (HUB 1752 !).
Konya : Beyşehir, Kurucuova, Radar-Karagöl arası massif kalker kayalığı,
2000-2500 m, 24.7.1975 (HUB 2270 !). Konya : Akşehir-Bergen arası,
1250 m, 12.7.1954 (AEF 5041 !). Isparta : Davros Dağı, 1220-1830 m,
5.7.1945, Heldr. (30). C4Antalya, Gündoğmuş, Gelesandra yaylası yol kenarı,
28.5.1979, A. Başaran (HUEF 1611 !). Konya : Ereğli, Aydos Dağı, Berendi
sırtı, Bozkır, kalkerli yamaç, 1700 m, 28.6.1976, S. Erik, (HUB 1733 !).
Tarsus, Bürücek yaylası, 5000 m, 7.6.1934, Balls (ANK 1305 !). İçel : Mut,
Mağras Dağı, 1300 m, Coode ve Jones (791) (30). C5Adana : Saimbeyli, Ob-
ruk yaylası, 1450 m, 29.5.1977, E. Tuzlacı (ISTE 37260 !). İçel : Bulgar
Dağı, 2440 m, Kotschy (D 1853:108b ve 228a) (30). C9Hakkari : Geçitli Nahi-
yesi çevresi, 1800 m, 6.7.1972 (AEF 3873 !). C10 Hakkari : Yüksekova Esen-
dere kırlık kesimler, 1750-1850 m, 31.5.1978, A. Güner (HUB 1735 !). Hak-
kari : Nehil Çayı, Hakkari-Yüksekova, 1750 m, Davis (D 44915) (30).

Anatomik Özellikler

G ö v d e : Dört köşeli, tek sıralı epiderma dar ve uzun hücreli,
üzeri kütiküla ile örtülü, çok hücreli örtü tüylüdür. Taşıdığı salgı tüy-
leri ise ya başı tek hücreli kısa saplı veya başı iki hücreli uzun saplı-
dır. Köşeleri, çeperleri hemen hemen eşit şekilde kalınlaşmış geniş kollenk-
kima tabakalıdır. Kollenkima tabakaları arasında ve epiderma altında yer
alan parankima tabakası bol ergastik madde taşır. Bu tabaka ile kollenkima

tabakası altında hücreler arası boşluklar taşıyan 3-4 sıralı büyük hücreli parankima tabakası bulunur. Endoderma tek sıralı ve dar bir halka halindedir. Perisikl endodermanın altında ve sklerenkima demetleri taşıyan bir halka halindedir. Floem geniş ve ezilmiş, kambiyum bariz değil ve ezilmiş haldedir. Ksilem odunlaşmış, öz kolları ve odun boruları belirgindir. Öz, büyük yuvarlak, kenarları kalınlaşmış, selülozik hücrelerden ibarettir (Şekil-13).



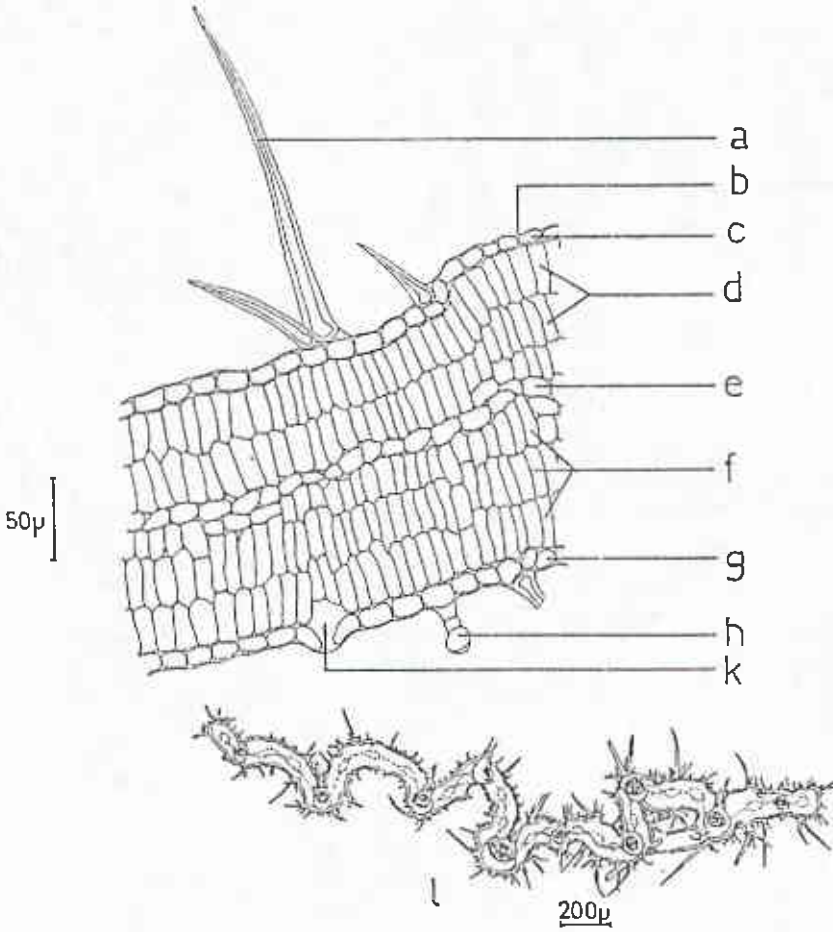
Şekil-13

S. lavandulifolia var. lavandulifolia - Gövde,
Enine Kesit

a) Köşe kollenkiması, b) Epiderma, c) Ergastik madde taşıyan kabuk parankiması, d) Parankimatik doku, e) Endoderma, f) Sklerenkimatik perisikl, g) Floem, h) Kambiyum, k) Ksilem-Öz kolları, l) Odun boruları, m) Öz, n) Örtü tüy, p) Salgı tüyü.

Y a p r a k : Monofasyal, üst ve alt epiderma tek hücreli, ince bir kütikula ile örtülüdür. Üst epiderma hücreleri genellikle alt epidermadan daha büyük ve kenarları kalın, her iki epiderma da örtü ve salgı tüylüdür (Şekil-14,15 c,d). Örtü tüyleri çok sayıda, tek veya iki hücreli,

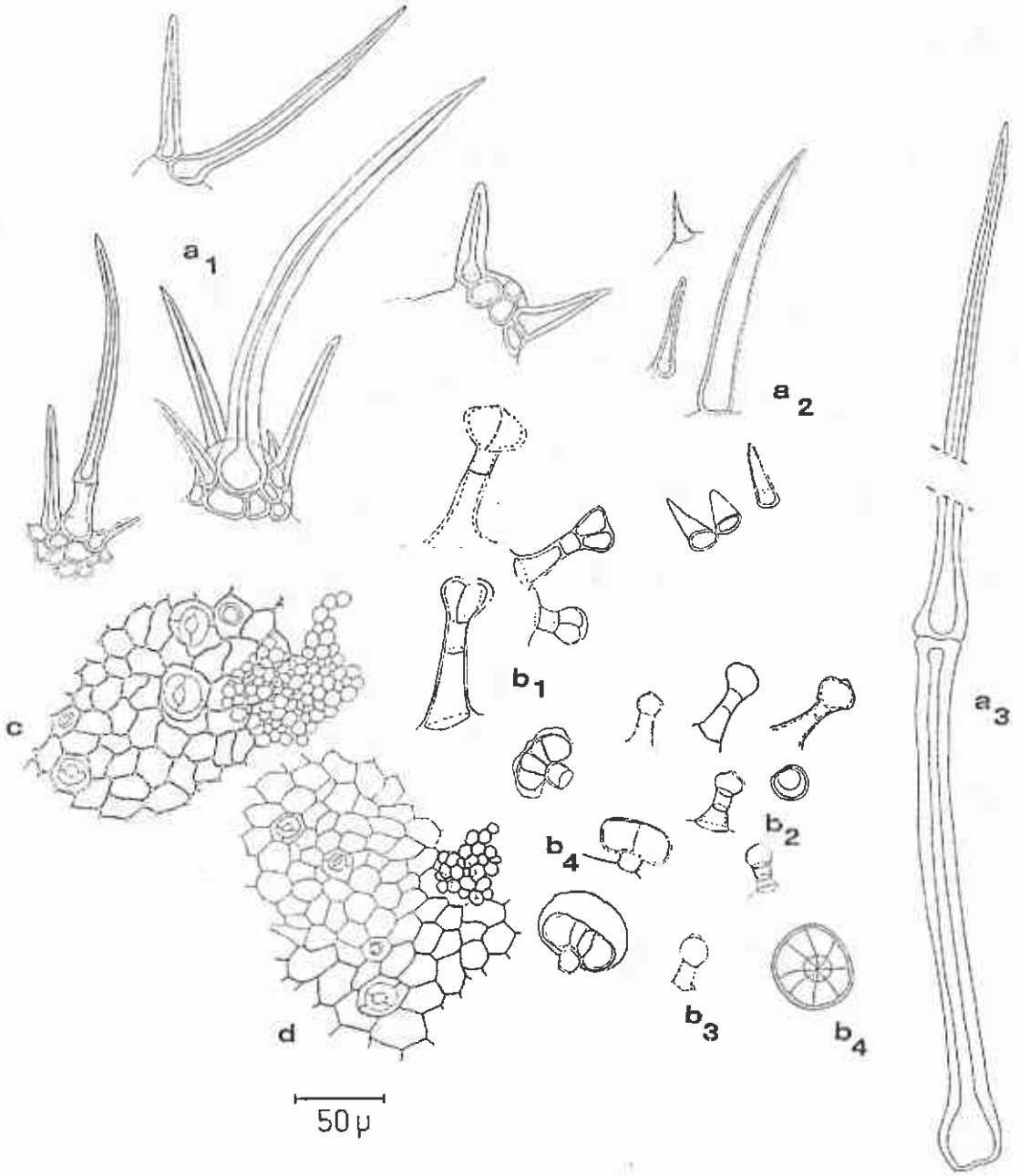
iki hücreli olanların boyu diğerlerinin beş katı uzunluğundadır. Tabanda geçitleri bulunmayan, 2-8 tek hücreli örtü tüyleri karakteristik bir küme halinde ve çok sayıdadır (Şekil-15a₁). Salgı tüyleri genellikle başı tek hücreli, kısa saplıdır. Labiatae tipi başı çok hücreli kısa saplı olanlar daha az miktardadır (Şekil 15b). Stomalar Labiatae tipi, her iki epidermada da bulunmaktadır. Palizat parankiması iki, yer yer üç sıra halindedir. Genellikle tek sıralı nadiren 2 sıralı sünger parankimasında hücrelerarası boşluklar çok az, bazan belirsiz, iletme demetli (Şekil-14)'dir.



Şekil-14

S. lavandulifolia var. lavandulifolia - Yaprak, Enine Kesit

a) Örtü tüy, b) Kütiküla, c) Üst epiderma, d) Palizat parankiması, e) Sünger parankiması, f) Palizat parankiması, g) Alt epiderma, h) Salgı tüyü, k) Stoma, 1) Genel Görünüş.



Şekil-15

S. lavandulifolia var. lavandulifolia - Yaprak Tozu

- a₁) Küme teşkil etmiş örtü tüyleri, a₂) Tek hücreli örtü tüyleri a₃) iki hücreli uzun örtü tüyleri,
b₁) Başı iki hücreli uzun saplı salgı tüyü, b₂) Başı tek, sapı iki hücreli salgı tüyü, b₃) Başı tek hücreli, kısa saplı salgı tüyü, b₄) Labiatae tipi salgı tüyü, c) Üst epiderma, palizat paronkiması ve stoma, d) Alt epiderma, palizat paronkiması ve stoma.

K İ M Y A S A L B U L G U L A R

K İ M Y A S A L B U L G U L A R

Araştırmamızın konusunu teşkil eden uçucu yağın materyal ve yöntem kısmında açıklanan sistemler kullanılarak yapılan analiz sonuçları bulgular kısmında verilmektedir.

Materyalin taşıdığı uçucu yağ ve su miktarı Tablo-21 de, fiziksel özellikleri ile indeks tayinleri Tablo-22 de gösterilmiştir. Diğer bulgular ise ayrı başlıklar halinde verilmiştir.

Materyalin Cinsi	Materyaldeki Uçucu Yağ (%)		Materyaldeki Su (%)
	Gravimetrik Y.	Volumetrik Y.	
Kuru	0.20	0.40	6.44
Taze	0.08	0.25	48.95

Tablo-21

Materyaldeki Uçucu Yağ ve Su Miktarları

Spesifik ağırlık	0.8755
Kırılma İndeksi	1.4808
Spesifik Çevirme α_D^{20}	+ 18
Etanolde çözünürlük [†]	
70° Etanol	1 k ve fazlasında bulanık
80° Etanol	1 k ve fazlasında bulanık
90° Etanol	2.5 kısma kadar bulanık
95° Etanol	2.5 k ve fazlasında berrak
Asitlik İndeksi	1.93
Asitlik Sayısı	3.45
Ester İndeksi	7.71
Sabunlaşma İndeksi	9.64
Asetil İndeksi	155.48

Tablo-22

Uçucu Yağın Fiziksel Özellikleri ve İndeks Tayinleri

[†] 1 k uçucu yağ üzerine 20 ml'ye kadar değişik derecelerdeki etanol ilave edilerek yapılmıştır.

Uçucu Yağın Yapısının Aydınlatılması

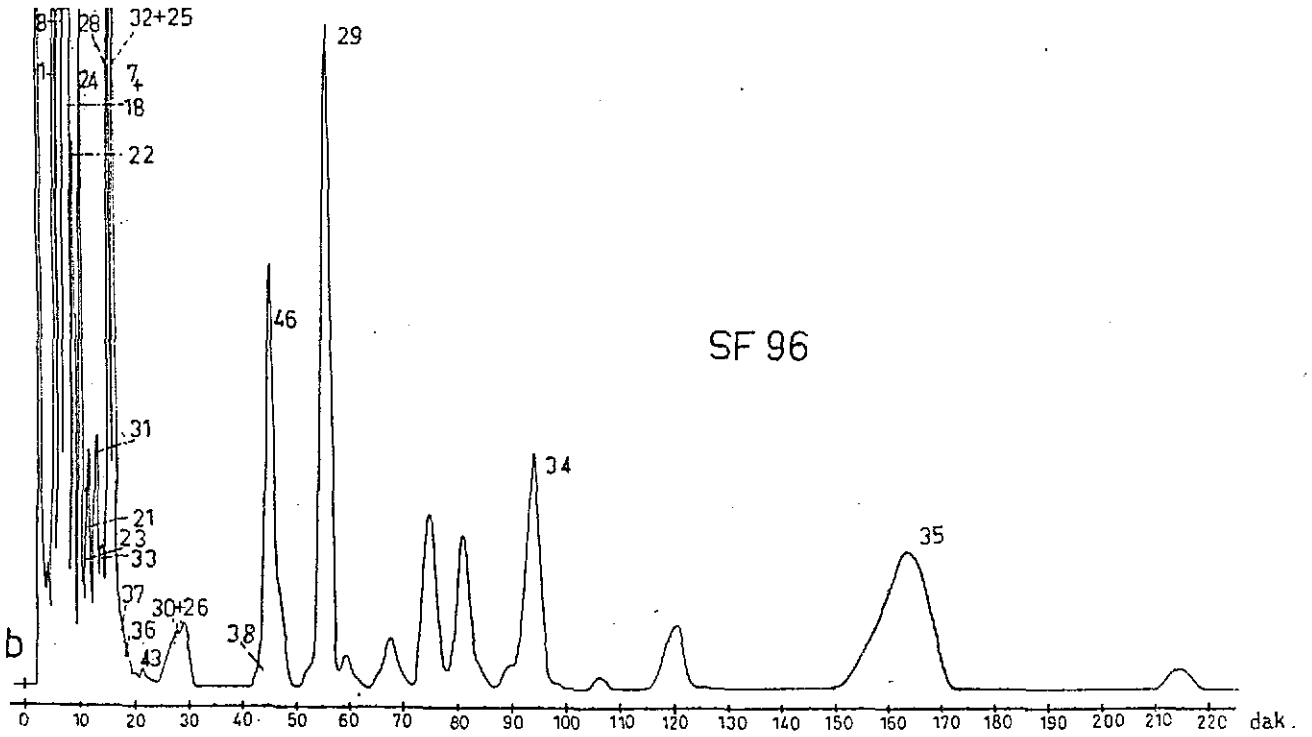
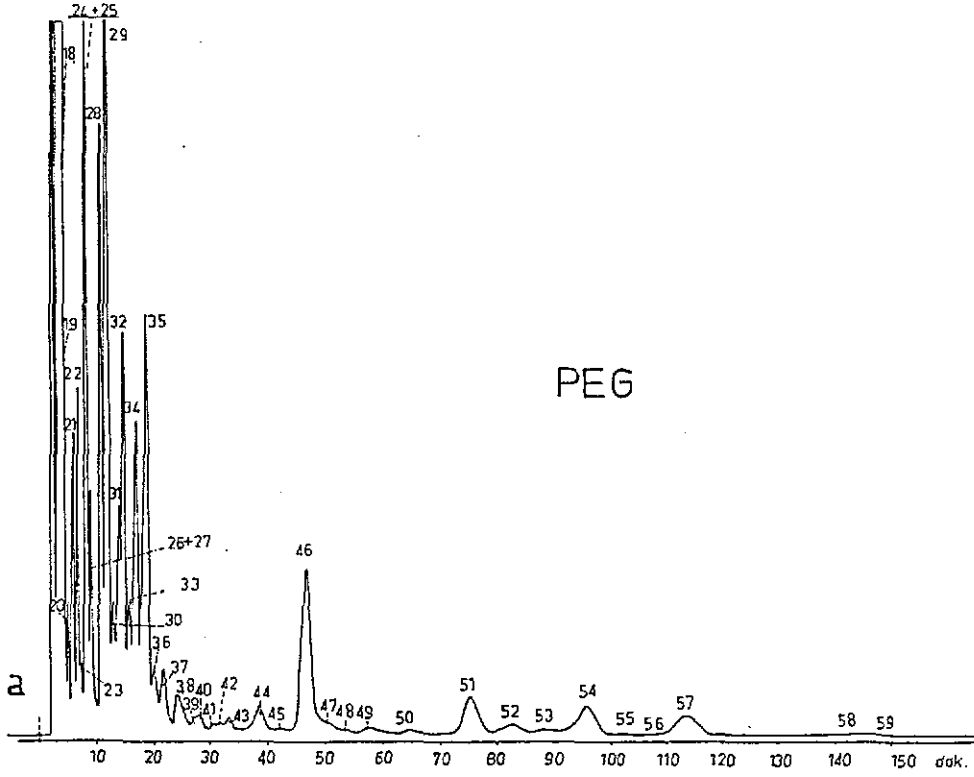
Uçucu yağ önce herhangi bir fraksiyonlamaya tabi tutulmadan daha iyi ayırım sağladığı önceden tespit edilmiş sistemlere tatbik edilmiştir. Ayrıntılı yapının aydınlatılmasında kolon kromatografisi ve gaz sıvı kromatografisi beraberce kullanılmıştır. Uçucu yağ bir yandan fraksiyonlanmış diğer taraftan gaz sıvı kromatografa tatbik edilerek fraksiyonların yapısı aydınlatılmıştır.

Uçucu yağın monoterpen hidrokarbon ve oksijenli bileşikler olarak 2 ana fraksiyona ayrıldığı materyal ve yöntemde belirtilmiştir. Bu fraksiyonlara ait bulgular uçucu yağın herhangi bir işleme tabi tutulmadan gaz sıvı kromatografa tatbiki ile elde edilen sonuçlardan sonra ayrı bir başlık altında verilecektir.

Uçucu Yağ

Uçucu yağ, herhangi bir fraksiyonlanmaya tabi tutulmadan uygun ayırım veren sistem IV (PEG 20 M 140°C) ve sistem V (SF 96 120°C)'e tatbik edilerek Şekil-16'daki kromatogramlar elde edilmiştir.

Kromatogramlardaki pikler daha ilerideki çalışmalarımızda tesbit edilen madde sayısına göre numaralanmıştır. Kromatogramlarda görüldüğü gibi muhtelif maddeler aynı pik içinde bulunmakta ve teşhisi güçleştirmektedir (Tablo-23).



Şekil-16

S. lavandulifolia var. lavandulifolia Uçucu Yağ - GSK ile Ayırım[†]

a) Sistem IV (PEG 20 M, 140°C), b) Sistem V (SF 96, 120°C)

[†] Kromatogramlarda teşhis edilen maddeler ve verilen numaralar Tablo-23 de gösterilmiştir.

Pik No	MTHK [†]	Pik No	OTMT [‡]
1	α -Pinen	18	1.8 sineol
2	Tujen	19	Etilamilketon
3	Kamfen	20	Fenkon
4	β -Pinen	21	Tujon
5	Δ^3 Karen	23	Sitronellal
6	Sabinen	24	Linalol
7	α -Fellandren	25	Menton
8	Mirsen	26	Mentil asetat
9	α -Terpinen	28	Terpinen-4-ol
10	Limonen	29	Karyofillen
11	β -Fellandren	30	İzopulegon
12	γ -Terpinen	31	Mentol
13	cis-Osime	32	α -Terpineol
14	Terpinolen	33	Borneol
15	Trans-Osime	34	Kadinen
17	p-Sime	36	Verbenon
		37	Sitronellol
		38	Geranil asetat
		43	Geraniol
		46	Metil öjenol

Tablo-23

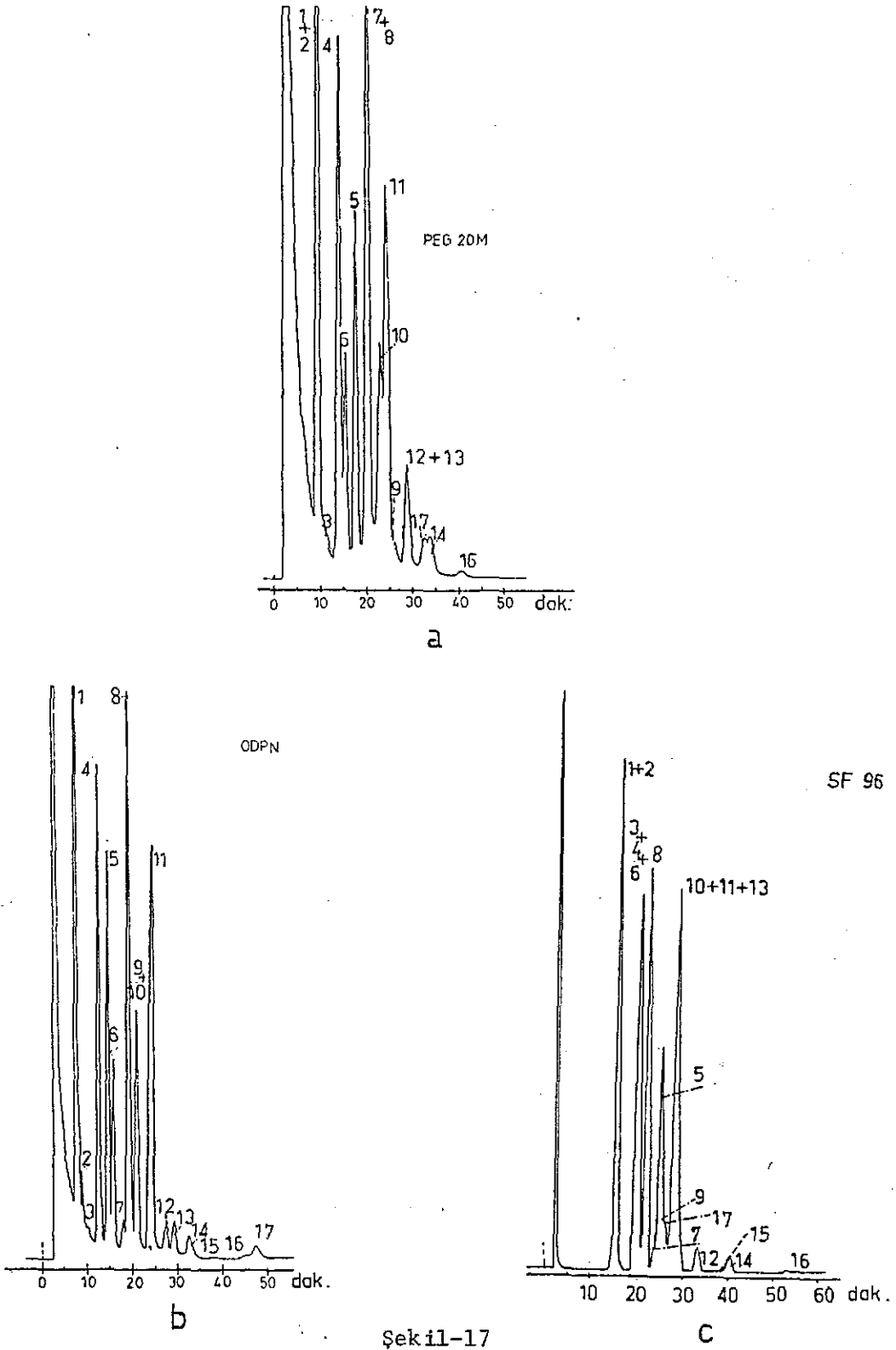
S. lavandulifolia var. lavandulifolia Uçucu Yağı - Kromatogramlarda Tespit Edilen Maddeler

Monoterpen Hidrokarbon Fraksiyonu

Pentan ile elüe edilen monoterpen hidrokarbon fraksiyonu yoğunlaştırılıp 1 μ l'si sistem I (PEG 20 M, 60°C), sistem II ($\beta\beta'$ ODPN, 36°C) ve sistem III (SF 96, 80°C)'e tatbik edildi. Elde edilen kromatogramlar (Şekil-17) incelendiğinde, en iyi ayırımın sistem I ve sistem II'de meydana geldiği görüldü. Bu yüzden bundan sonraki çalışmalarda sadece bu iki sistem kullanıldı. Uçucu yağ materyal ve yöntemde belirtilen şekilde fraksiyonlandı. Fraksiyonlar sistem I ve II'ye ayrı ayrı tatbik edildi.

[†] (MTHK) : Monoterpen hidrokarbonlar

[‡] (OTMT) : Oksijen taşıyan monoterpenler



Şekil-17

S. lavandulifolia var. lavandulifolia - Uçucu Yağ - GSK ile Ayırım,
MTHK Fraksiyonları[†]

- a) Sistem I (PEG 20 M, 60°C), b) Sistem II (ODPN, 36°C),
c) Sistem III (SF 96, 80°C)

[†] Kromatogramlarda teşhis edilen maddeler ve verilen numaralar Tablo-24 de gösterilmiştir.

Fraksiyonların gaz kromatografa tatbiki ile elde edilen kromatogramlardan önemli olanlar Şekil-18 de gösterilmiştir. Sistem II ile daha iyi ayırım elde edildiği için, bu sisteme ait kromatogramlar kullanılmıştır. Monoterpen hidrokarbon fraksiyonunun değişik sistemlere tatbiki ile 17 pik tespit edilmiş ve bunlardan onaltısının hangi maddelere ait olduğu tayin edilmiştir. Bu maddelerin tayininde standart maddelerin kullanılmasının yanında J. nana[†] ve J. chinensis var. pfitzeriana[‡] yağlarının aynı sistemlerdeki kromatogramlarından da yararlanılmıştır. Monoterpen hidrokarbon fraksiyonuna ait maddeler ve tutulma zamanları Tablo-24'de gösterilmiştir.

Pik No	Madde	R _{T1}	R _{T2}	R _{T3}
1	α-Pinen	80.0	93.7	157.0
2	Tujen	90.0	93.7	157.0
3	Kamfen	105.0	110.0	203.5
4	β-Pinen	120.0	135.7	203.5
5	Δ ³ Karen	138.8	175.0	257.0
6	Sabinen	161.3	150.0	203.5
7	α-Fellandren	180.0	200.0	242.8
8	Mirsen	195.5	200.0	225.0
9	α-Terpinen	215.0	261.0	256.2
10	Limonen	215.0	228.1	285.0
11	β-Fellandren	241.3	242.8	285.0
12	γ-Terpinen	277.5	285.7	335.7
13	cis-Osimen	290.0	285.7	285.0
14	Terpinolen	330.8	335.7	407.0
15	trans-Osimen	385.3	285.7	407.0
16	Bilinmeyen	446.8	407.0	528.6
17	p-Simen	477.5	325.0	264.3

Tablo-24

S. lavandulifolia var. lavandulifolia Uçucu Yağı - MTHK
fraksiyonunda Bulunan Maddeler ve Tutulma Zamanları.

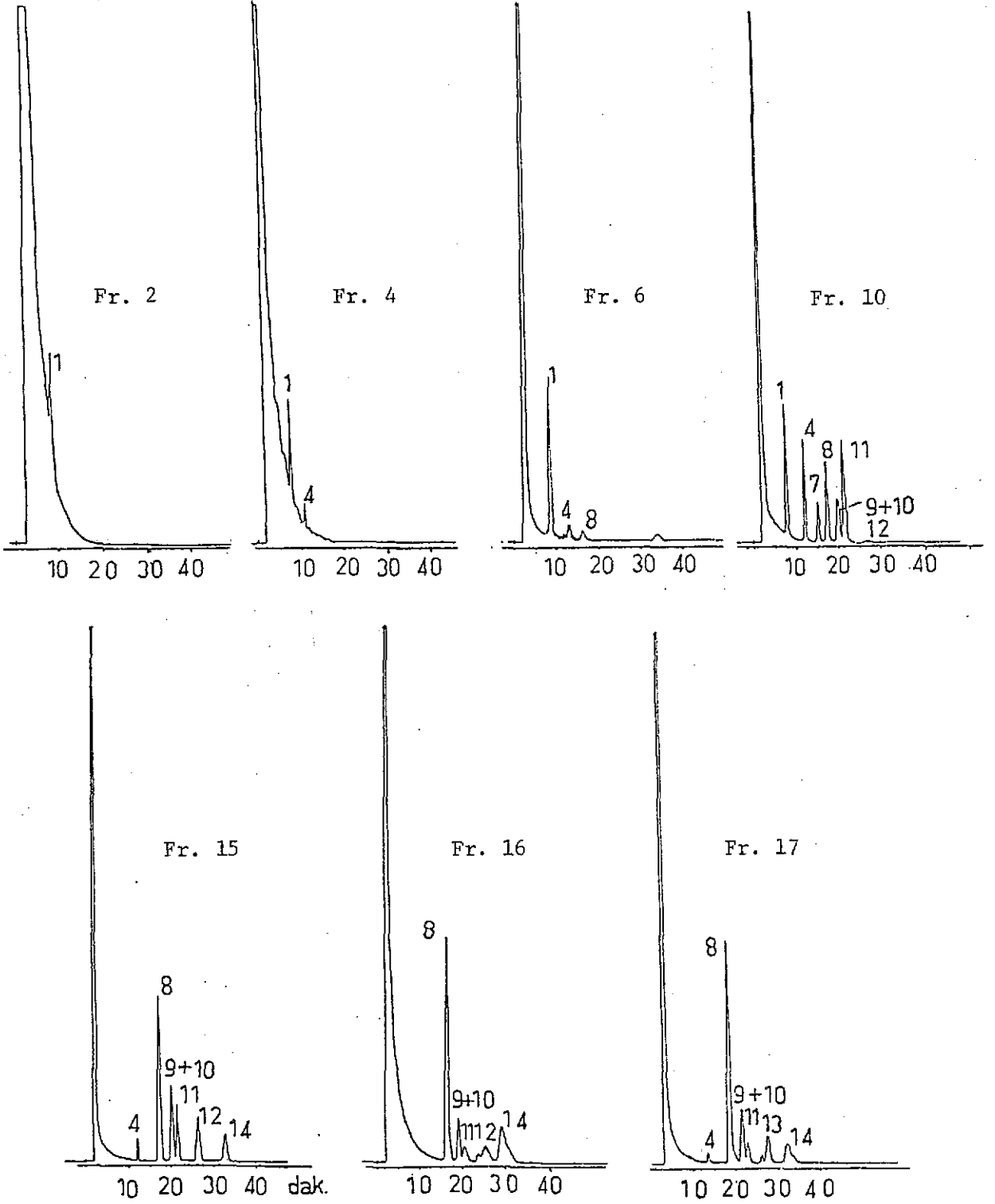
R_{T1} : Sistem II - (ODPN 36°C)

R_{T2} : Sistem I - (PEG 20 M 60°C)

R_{T3} : Sistem III- (SF96 80°C)

[†] J. nana uçucu yağı, Prof. Dr. Nevin Tanker'den sağlanmıştır.

[‡] J. chinensis var. pfitzeriana uçucu yağı, Prof. Dr. A.B. Svendsen (Leiden-Hollanda)'dan sağlanmıştır.

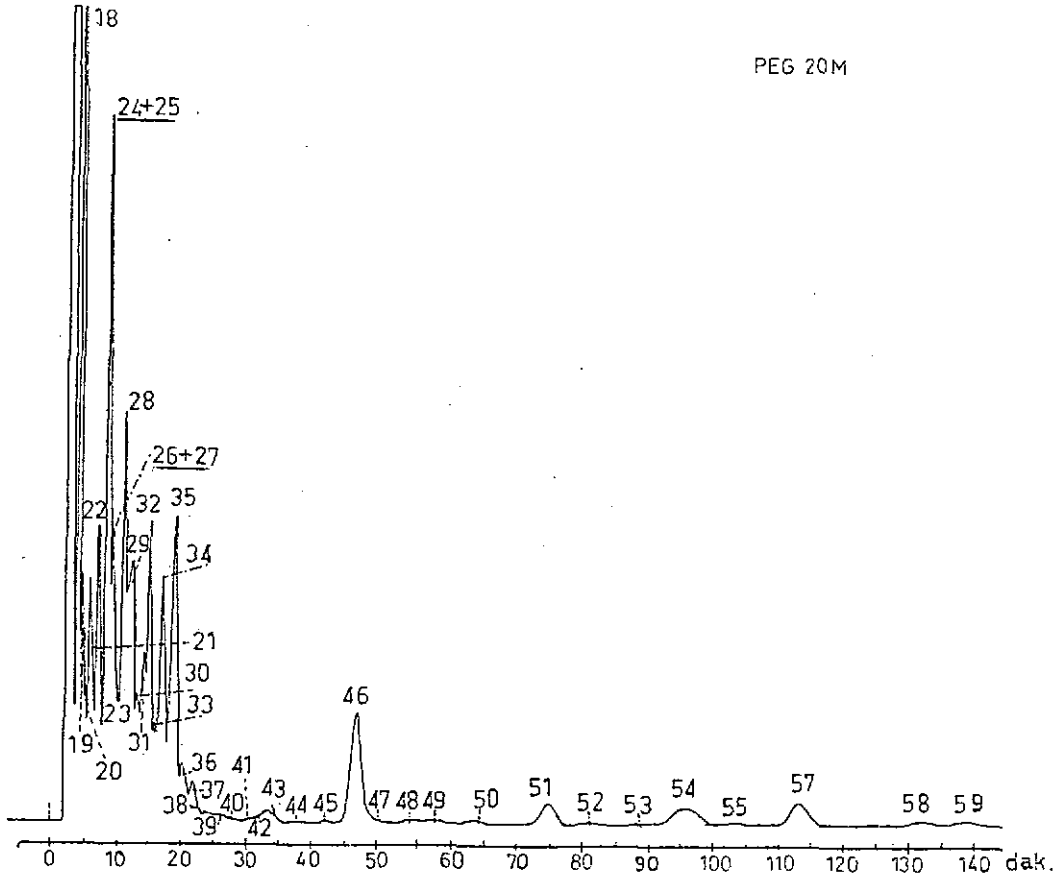


Şekil-18

S. lavandulifolia var. lavandulifolia - Uçucu Yağ - MTHK Fraksiyonlarının
GSK ile Ayırımı, Sistem II (ODPN-36°C)

Oksijen Taşıyan Monoterpen Fraksiyonu

Oksijen taşıyan monoterpen fraksiyonu, eter ile elüe edildi, yoğunlaştırıldı, 1 µl'si sistem IV (PEG 20 M, 140°C) ve sistem V (SF96, 120°C)'e tatbik edildi, (Şekil-19,20)'deki kromatogramlar elde edildi.

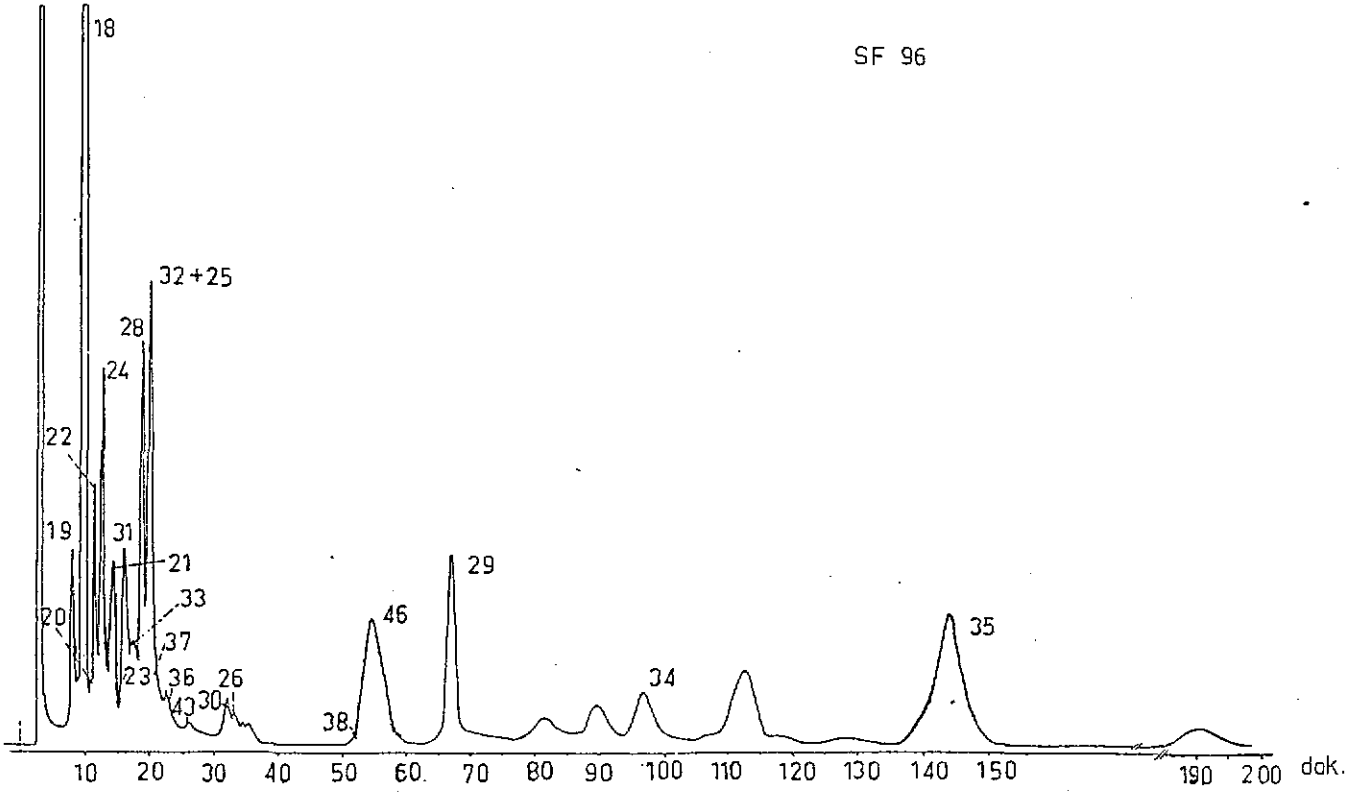


Şekil-19

S. lavandulifolia var. lavandulifolia Uçucu Yağı -
Oksijen Taşıyan Monoterpen Fraksiyonu[†] Sistem IV
(PEG 20 M, 140°C)

[†] Kromatogramda teşhis edilen maddeler ve verilen numaralar Tablo-25'de gösterilmiştir.

SF 96



Şekil-20

S. lavandulifolia var. lavandulifolia Uçucu Yağı -
GSK ile Ayırım, OTMT Fraksiyonu[†]Sistem V (SF96, 120°C)

Uçucu yağ materyel ve yöntem kısmında açıklanan şekilde fraksiyonlandı. Oksijenli bileşiklerin bulunduğu fraksiyonlar sistem IV ve V'e ayrı ayrı tatbik edildi. Elde edilen kromatogramlardan önemli olanlar Şekil-21 a,b de gösterilmiştir. Sistem IV'de elde edilen ayırım daha iyi olduğu için, bu sisteme ait kromatogramlar verilmiştir.

Oksijen taşıyan monoterpen fraksiyonunda bulunduğu tespit edilen maddeler ve tutulma zamanları Tablo-25 de gösterilmiştir.

[†] Kromatogramda Teşhis edilen maddeler ve verilen numaralar Tablo-25'de gösterilmiştir.

Pik No	Madde	R _{T4}	R _{T5}
18	1.8 sineol	40.60	92.9
19	Etilamil keton	43.75	78.6
20	Fenkon	50.00	103.6
21	Tujon	59.30	142.9
22	Bilinmeyen	68.75	110.7
23	Sitronellal	81.25	153.6
24	Linalol	90.60	121.4
25	Menton	90.60	200.0
26	Mentil asetat	109.40	348.8
27	Bilinmeyen	109.40	-
28	Terpinen-4-ol	118.80	178.6
29	Karyofillen	131.20	667.0
30	İzopulegon	140.60	322.5
31	Mentol	148.80	153.6
32	α-terpineol	156.30	200.0
33	Borneol	168.80	174.4
34	Kadinen	187.50	118.2
35	Bilinmeyen	200.00	143.7
36	Verbenon	218.80	221.4
37	Sitronellool	243.80	207.4
38	Geranil asetat	250.00	537.3
39	Bilinmeyen	265.00	-
40	Bilinmeyen	278.10	-
41	Bilinmeyen	287.50	-
42	Bilinmeyen	306.25	-
43	Geraniol	318.75	261.2
44	Bilinmeyen	331.25	-
45	Bilinmeyen	387.50	-
46	Metil öjenol	421.88	567.2
47-59	Bilinmeyen	-	-

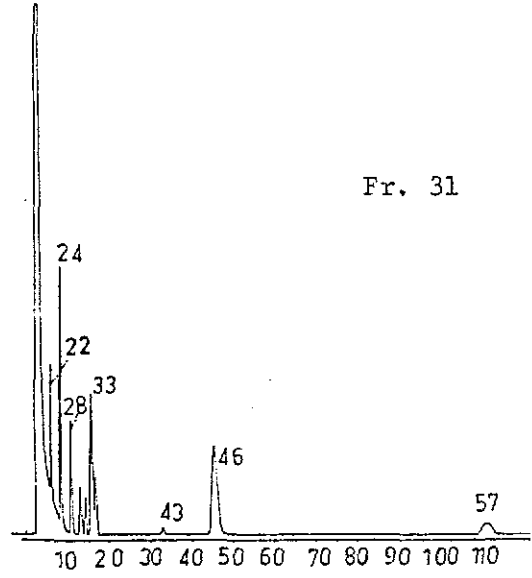
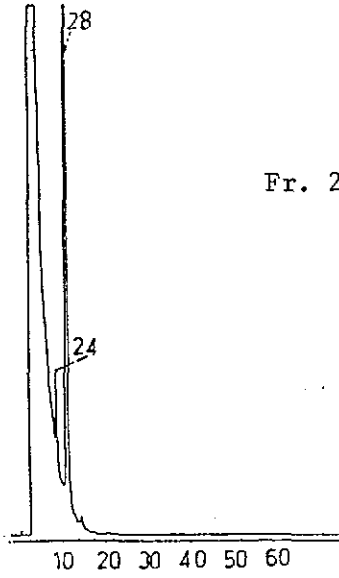
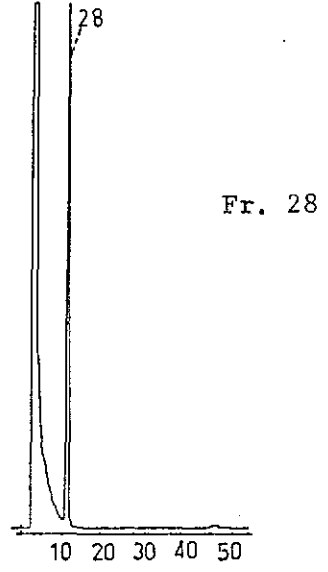
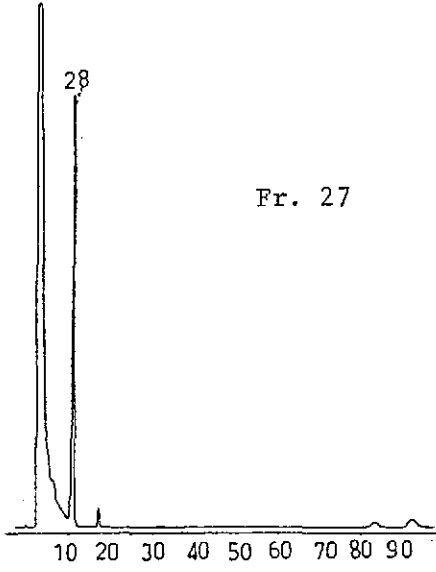
Tablo-25

S. lavandulifolia var. lavandulifolia Uçucu Yağı - OTMT

Fraksiyonunda Bulunan Maddeler ve Tutulma Zamanları

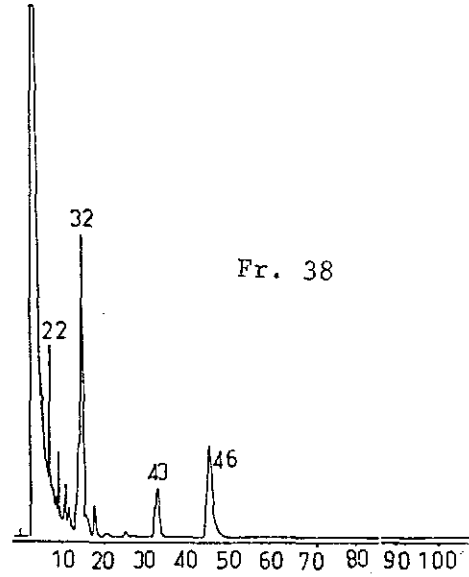
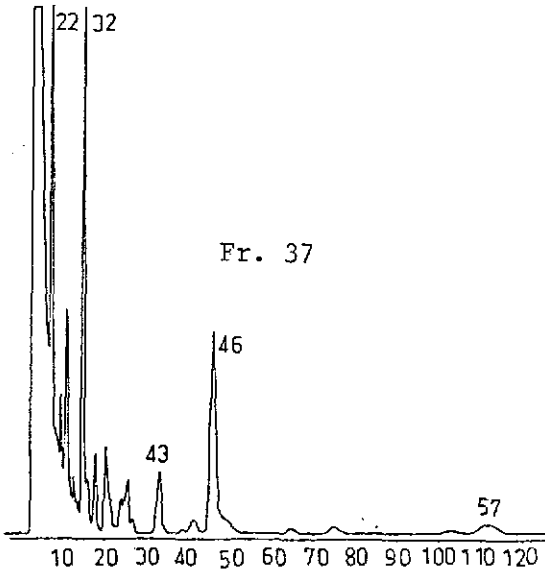
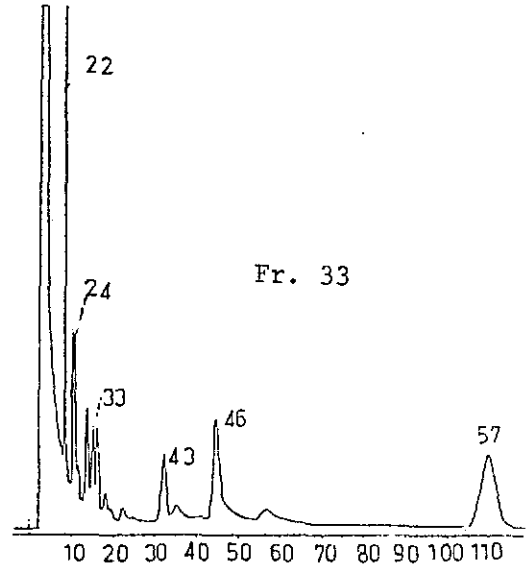
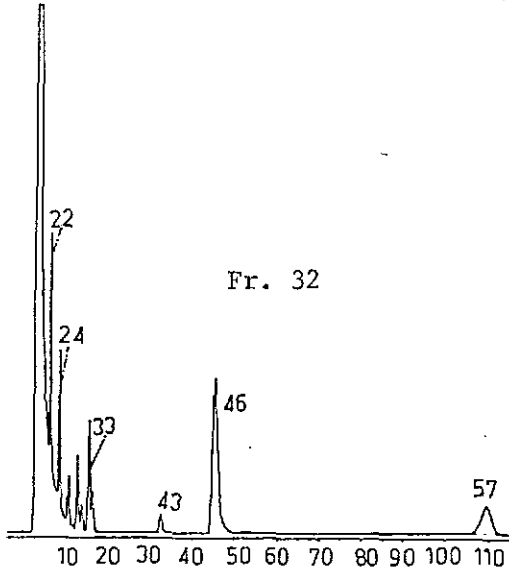
R_{T4} : Sistem IV - (PEG 20 M, 140°C)

R_{T5} : Sistem V - (SF96, 120°C)



Şekil-21a

S. lavandulifolia var. lavandulifolia Uçucu Yağı - OTMT Fraksiyonlarının
GSK ile Ayırımı, Sistem IV (PEG 20 M, 140°C)



Şekil-21b

S. lavandulifolia var. lavandulifolia Uçucu Yağı - OTMT Fraksiyonlarının
GSK ile Ayırımı, Sistem IV (PEG 20 M, 140°C)

Miktar Tayinleri

MTHK ve OTMT fraksiyonlarının uçucu yağdaki oranları materyal ve yöntem kısmında ayrıntısı verilen şekilde gravimetrik olarak tayin edildi. Diğer taraftan fraksiyonlarda bulunan maddelerin miktarları planimetre ile ölçülerek hesaplandı. Bunun için iyi ayırım sağlanan kromatogramlar kullanıldı. Tablo-26'da iki ana fraksiyonda bulunan maddelerin hem fraksiyon içindeki hem de uçucu yağdaki % oranları gösterilmiştir. Bu maddelerin uçucu yağdaki miktarları MTHK ve OTMT fraksiyonlarının uçucu yağ içindeki miktarlarına ait değerler kullanılarak hesaplanmıştır.

MTHK (% 20.23)				OTMT (% 79.77)			
Pik No	Madde	Fraksiyonda (%)	Uçucu yağda (%)	Pik No	Madde	Fraksiyonda (%)	Uçucu yağda (%)
1	α -pinen	18.94	3.83	18	1.8 sineol	10.84	8.65
2	Tujen	1.99	0.40	19	Etilamilketon	2.41	1.92
3	Kamfen	1.20	0.24	20	Fenkon	1.00	0.80
4	β -pinen	14.74	2.98	21	Tujon	2.49	1.99
5	Δ^3 Karen	10.36	2.16	22	Bilinmeyen	3.62	2.89
6	Sabinen	5.98	1.20	23	Sitronellal	0.50	0.40
7	α -fellandren	1.20	0.24	24	Linalol	3.56	2.84
8	Mirsen	16.34	3.30	25	Menton	3.90	3.11
9	α -terpinen	1.20	0.24	26	Mentil asetat	0.82	0.65
10	Limonen	6.16	1.24	27	Bilinmeyen	2.66	2.12
11	β -fellandren	10.94	2.20	28	Terpinen-4-ol	5.47	4.36
12	γ -terpinen	2.39	0.48	29	Karyofillen	14.19	11.32
13	cis-osimen	2.39	0.48	30	Isopulegon	1.90	1.52
14	Terpinolen	2.39	0.48	31	Mentol	2.88	2.30
15	Trans-osimen	0.80	0.16	32	α -terpineol	3.56	2.84
16	Bilinmeyen	0.99	0.20	33	Borneol	1.69	1.35
17	p-simen	1.99	0.40	34	Kadinen	4.48	3.57
				35	Bilinmeyen	6.47	5.16
				36	Verbenon	1.49	1.19
				37	Sitronellol	1.49	1.19
				38	Geranil asetat	0.89	0.71
				39	Bilinmeyen	0.67	0.53
				40	Bilinmeyen	0.67	0.53
				41	Bilinmeyen	0.50	0.40
				42	Bilinmeyen	0.40	0.32
				43	Geraniol	0.67	0.53
				44	Bilinmeyen	0.50	0.40
				45	Bilinmeyen	0.89	0.71
				46	Metil öjenol	4.53	3.61
				47-59	Bilinmeyen	14.87	11.86

Tablo-26

S. lavandulifolia var. lavandulifolia - Bileşiklerin Fraksiyon ve Uçucu Yağdaki (%) Miktarları

S O N U Ç v e T A R T I Ş M A

Araştırmamız botanik ve kimyasal çalışmalar olarak 2 kısımdan meydana gelmişti. Elde edilen sonuçlar da aynı esasa uygun olarak tartışılacaktır.

Botanik çalışmalarımız sırasında Türkiye'de yaygın olarak bulunan ve halk arasında "tüylü çay" adı altında kullanılan Stachys lavandulifolia Var. lavandulifolia'nın morfolojik ve anatomik özellikleri tespit edilmiştir. Çalışmalarımız devam ederken "Flora of Turkey" in yedinci cildi yayınlanmış ve bulgularımızı bu kitaptaki aynı bitkiye ait bulgularla mukayese etme imkânı doğmuştur.

Herbaryum ve arazi çalışmalarımız sonucunda bitkinin Flora of Turkey'dekine genellikle uygun bir yayılışa sahip olduğu tespit edilmiştir. Flora of Turkey'de Beynam ormanı'ndan (Ankara) toplanan örneğin (A4) karesinde bulunduğu belirtilmektedir. Halbuki, Beynam ormanı B4 karesine dahildir. Flora'da bunun düzeltilmesi gerekmektedir. Diğer taraftan A4 karesinden Ayaş'a 40 km kala toplanmış bir örneğimiz (HUEF-1631) bulunmaktadır. Diğer taraftan A5 karesinden (Amasya, Kırklardağı, ISTE 39614 !) toplanmış bir örnekte herbaryum çalışmalarımız sırasında tayin ve tespit edilmiştir. Böylece A4 ve A5 kareleri için 2 yeni dağılış kaydı Flora of Turkey'e ilâve edilmektedir.

Bitkinin çiçek ve diğer kısımlarının ayrıntılı resimleri çizilmiş, özellikleri iyi bir şekilde ortaya çıkarılmıştır. Çok sayıda materyalin incelenmesi ile taksonomik bilgiler genişletilmiştir. Böylece S. lavandulifolia'nın taksonomik özelliklerinin tespiti tamamlanmıştır.

Diğer taraftan yaprak ve gövdeden alınan kesitlerle anatomik yapı ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Yaprak toz edilmiş ve taşıdığı elementler tespit edilmiştir. Bu çalışmalarımızın sonuçları şu şekilde özetlenebilir :

Monofasyal yaprakta üst ve alt epidermanın tek hücreli, üst epiderma hücrelerinin alt epidermaya nazaran daha kalın çeperli ve daha az dalgalı olduğu ve her iki epidermanın da ince bir kütikula ile kaplı olduğu tespit edilmiştir. Her iki epiderma, ayrıca bol sayıda örtü ve salgı tüyü taşımaktadır. Örtü tüyleri değişik şekillerdedir. Bir kısmı tek hücreli olup 2-8 tanesi, yanyana hücrelerden çıkmış ve adeta bir tüy kümesi teşkil etmişlerdir. Bu tüylerin çeperleri ince ve odunlaşmış ve lümenleri geniştir. Bazıları ise iki hücreli olup çok uzun (700 µ) tüyler halindedir. Diğer taraftan dış tüylere benzeyen tek hücreli örtü tüyleri de bulunmaktadır.

S. officinalis'deki karakteristik örtü tüyleri 4 hücreli olup alt iki hücresi odunlaşmıştır. S. alpina'da ise tüyler 2-3 hücrelidir ve üst kısmı bir iğne şeklinde sivrilmiştir (17). S. affinis'de ise dallanmış örtü tüylerine rastlanmaktadır (95). S. lavandulifolia var. lavandulifolia taşıdığı tüy şekilleri bakımından daha önce incelenmiş diğer üç türden çok farklı yapıda örtü tüyleri taşımaktadır.

S. lavandulifolia var. lavandulifolia Labiatae familyasından olduğu için klasik Labiatae tipi salgı tüyleri de taşımaktadır. Bunun yanında

başı tek hücreli kısa saplı, başı ve sapı iki hücreli salgı tüyleri de bol miktarda bulunmaktadır.

Üst ve alt epidermanın altında 2 veya bazan 3 sıralı palizat parankiması bulunur; sünger parankiması ise genellikle hücrelerarası boşlukları küçük olan tek sıralı hücrelerden meydana gelmiştir.

Gövde dört köşeli ve köşelerde çeperleri hemen hemen eşit şekilde kalınlaşmış geniş kollenkima tabakalıdır. Epiderma tek sıralı ve üzeri kütikula ile örtülüdür. Genellikle çok hücreli uzun örtü tüyleri ve başı tek hücreli salgı tüyleri taşımaktadır. Kollenkima arasında kalan kabuk parankiması bol ergastik madde taşır. Bu kısmın ve kollenkimanın altında kalan dokü parankimatiktir. Hücreler arası boşluk taşır, 3-4 sıralıdır ve büyük hücrelerden meydana gelmiştir. Endoderma tek sıralı ve dardır. Perisikl tabakası sklerenkima demetleri halindedir, endodermanın altında yer alır. Floem geniş bir tabaka halindedir, altında ezildiği için belirgin olmayan bir kambiyum tabakası bulunur. Floem de ezilmiş ve keratenkima haline geçmiştir. Ksilemde odunlaşmış öz kolları ve odun boruları barizdir. Öz, kenarları selülozik kalınlaşmış büyük, yuvarlak hücrelerden meydana gelmiştir.

Botanik çalışmalarımız sonucunda bitkinin morfolojik ve taksonomik özelliklerinin yanında anatomik özellikleri de ayrıntılı bir şekilde aydınlatılmıştır.

Kimyasal çalışmalarda bitkinin herbasından elde edilen uçucu yağ kullanılmıştır. Uçucu yağın kimyasal yapısı Tablo-27 de gösterilmiştir.

MTHK (% 20.23)				O'İMT (% 79.77)			
Pik No	Madde	Fraksiyonda (%)	Uçucu yağda (%)	Pik No	Madde	Fraksiyonda (%)	Uçucu yağda (%)
1	α -pinen	18.94	3.83	18	1.8 sineol	10.84	8.65
2	Tujen	1.99	0.40	19	Etilamilketon	2.41	1.92
3	Kamfen	1.20	0.24	20	Fenkon	1.00	0.80
4	β -pinen	14.74	2.98	21	Tujon	2.49	1.99
5	Δ^3 Karen	10.36	2.16	22	Bilinmeyen	3.62	2.89
6	Sabinen	5.98	1.20	23	Sitronellal	0.50	0.40
7	α -fellandren	1.20	0.24	24	Linalol	3.56	2.84
8	Mirsen	16.34	3.30	25	Menton	3.90	3.11
9	α -terpinen	1.20	0.24	26	Mentil asetat	0.82	0.65
10	Limonen	6.16	1.24	27	Bilinmeyen	2.66	2.12
11	β -fellandren	10.94	2.20	28	Terpinen-4-ol	5.47	4.36
12	γ -terpinen	2.39	0.48	29	Karyofillen	14.19	11.32
13	cis-osimen	2.39	0.48	30	İsopulegon	1.90	1.52
14	Terpinolen	2.39	0.48	31	Mentol	2.88	2.30
15	Trans-osimen	0.80	0.16	32	α -terpineol	3.56	2.84
16	Bilinmeyen	0.99	0.20	33	Borneol	1.69	1.35
17	p-simen	1.99	0.40	34	Kadinen	4.48	3.57
				35	Bilinmeyen	6.47	5.16
				36	Verbenon	1.49	1.19
				37	Sitronellol	1.49	1.19
				38	Geranil asetat	0.89	0.71
				39	Bilinmeyen	0.67	0.53
				40	Bilinmeyen	0.67	0.53
				41	Bilinmeyen	0.50	0.40
				42	Bilinmeyen	0.40	0.32
				43	Geraniol	0.67	0.53
				44	Bilinmeyen	0.50	0.40
				45	Bilinmeyen	0.89	0.71
				46	Metil öjenol	4.53	3.61
				47-59	Bilinmeyen	14.87	11.86

Tablo-27

S. lavandulifolia var. lavandulifolia - Bileşiklerin Fraksiyon ve Uçucu Yağdaki (%) Miktarları

Uçucu yağ % 20.23 monoterpen hidrokarbon, % 79.77 oksijenli bileşikler taşımaktadır. Monoterpen hidrokarbon fraksiyonunda 17 pik bulunmaktadır. Bu piklerin 16'sının hangi maddeye ait olduğu çalışmalarımız sonucunda ortaya çıkarılmış sadece 16 nolu pikin yapısı tayin edilememiştir. Ana fraksiyonda % 0.99, uçucu yağ içinde ise % 0.20 oranında bulunan bu madde, ihmal edilebilir miktarlardadır.

Oksijen taşıyan monoterpen fraksiyonunda ise 42 pikin bulunduğu gösterilmiştir. Bu fraksiyon genellikle seskiterpenleri de beraber taşımaktadır (147).

Oksijen taşıyan bileşiklere ait piklerin 20 tanesinin hangi maddeye ait olduğu kesinlikle tayin edilmiştir. Bu maddelerin ana fraksiyondaki miktarı % 68.76, uçucu yağda ise % 54.85'dur. Oksijen taşıyan fraksiyonda 39-42,44,45,47-59 nolu pikler sadece sistem IV'de ayrı pikler halinde görülmekte, sistem V'te ise beraberce birkaç pik halinde çıkmaktadır. Bu piklerin yapısının aydınlatılması için uçucu yağ kolon kromatografisi yardımıyla fraksiyonlanmış, sistem IV'e tatbik edilmiş ve tutulma sürelerinin diğer oksijenli monoterpenlerden daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, uçucu yağ önce asetillenmiş sistem IV ve V'e tatbik edilerek incelenmiş, daha sonra sabunlaştırılmış aynı sistemlerde tekrar incelenmiştir. Elde edilen kromatogramların birbirleri ile mukayesesi yapılmış ve yukarıda belirtilen maddelere ait piklerde bir değişiklik meydana gelmediği anlaşılmıştır. Bu da, bu maddelerin seskiterpen hidrokarbon yapısında olabileceğini göstermiştir.

Yapısı tayin edilemeyen 22, 27 ve 35 nolu pikler kolon kromatografisinde alkollerle beraber gelmektedirler. Bu maddelerin de alkol yapısında olup olmadıklarını tespit etmek için asetilleme yapılarak elde edilen

kromatogramlar değerlendirilmiş ve piklerin kayboldukları görülmüştür.

Araştırmamızın konusunu teşkil eden uçucu yağda varlığını tespit edip hangi maddeye ait olduğunu aydınlatamadığımız maddelerin bir kısmı seskiterpenik hidrokarbon, diğerleri ise alkol yapısında olabilecektir. Bu piklerin hangi maddelere ait olduğunu tam olarak belirleyecek şahit maddeler elimizde bulunmadığı ve temin edilemediği için, bu maddelerin teşhisi daha sonraki çalışmalara bırakılmıştır.

Araştırmamızdan önce sadece bir Stachys türünün uçucu yağı üzerinde ayrıntılı bir çalışma yapılmıştır (84). Diğer çalışmaların sonuçları bulgular yeterli olmadığı için değerlendirilmeyecek, sadece bu çalışmanın sonuçları gözönüne alınacaktır. Tablo-28'de Stachys germanica üzerinde yapılan araştırma sonuçları çalışmamız ile mukayese edilmiştir.

Bu çalışmada görüldüğü gibi uçucu yağda 7 monoterpen, 2 seskiterpen hidrokarbon ve 2 oksijenli monoterpen bulunmaktadır. Bu çalışmada uçucu yağda bulunan maddelerin % 57.6'sı tayin edilebilmiştir.

S. germanica'da monoterpen hidrokarbonlar uçucu yağın % 38.5'ini, S. lavandulifolia var. lavandulifolia'da % 20.23'ünü meydana getirmektedir. Yani S. germanica monoterpen hidrokarbon yönünden daha zengindir. Diğer taraftan monoterpen hidrokarbon fraksiyonunun her iki uçucu yağda α - ve β -pinenler bakımından zengin olduğu görülmüştür. İki uçucu yağın monoterpen hidrokarbonlarının en önemli farkı, mirsen miktarının S. lavandulifolia var. lavandulifolia'da çok yüksek, buna mukabil S. germanica'da eser sayılabilecek miktarda bulunmasıdır. İkinci önemli fark, monoterpen hidrokarbon fraksiyonunda S. lavandulifolia var. lavandulifolia'da 17 maddenin bulunmasına mukabil S. germanica'da sadece 7 madde vardır ve bu maddelerin

Bulunan maddeler	S.lavandulifolia var.lavandulifolia		S.germanica
	Fraksiyonda	U.Y.	U.Y.
α -pinen	18.94	3.83	8.40
Tujen	1.99	0.40	-
Kamfen	1.20	0.24	-
β -pinen	14.74	2.98	15.50
Δ^3 Karen	10.36	2.16	-
Sabinen	5.98	1.20	1.80
α -fellandren	1.20	0.24	-
Mirsen	16.34	3.34	0.90
α -terpinen	1.20	0.24	-
Limonen	6.16	1.24	2.20
β -fellandren	10.94	2.20	-
γ -terpinen	2.39	0.48	-
cis-osimen	2.39	0.48	8.10
Terpinolen	2.38	0.48	-
trans-osimen	0.80	0.16	-
p-simen	1.99	0.40	1.60
1.8 sineol	10.84	8.65	6.00
Etil amil keton	2.41	1.92	-
Fenkon	1.00	0.80	-
Tujon	2.49	1.99	-
Sitronellal	0.50	0.39	-
Linalol	3.56	2.84	-
Menton	3.90	3.11	-
Mentil asetat	0.82	0.65	-
Terpinen-4-ol	5.47	4.37	-
Karyofillen	14.19	11.32	-
İsopulegon	1.90	1.52	-
Mentol	2.88	2.30	-
α -terpineol	3.56	2.84	0.70
Borneol	1.69	1.34	-
Kadinen	4.48	3.57	-
Verbenon	1.49	1.19	-
Sitronellool	1.49	1.19	-
Geranil asetat	0.89	0.71	-
Geraniol	0.67	0.54	-
Metil öjenol	4.53	3.62	-
Germakren D	-	-	5.40
trans-farnesen	-	-	7.00
BİLİNMEYEN	-	25.12	42.40

Tablo-28

S. lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia ile S. germanica
Uçucu Yağlarının Mukayesesi

hepsi çalıştığımız uçucu yağda da mevcuttur. O halde, S. lavandulifolia var. lavandulifolia uçucu yağının monoterpen hidrokarbon fraksiyonu 10 değişik madde taşınması bakımından S. germanica'dan önemli bir farklılık göstermektedir.

Oksijenli maddeler bakımından yapılar mukayese edildiğinde S. germanica'da sadece 2 oksijenli maddenin yapısının tayin edilebildiği buna mukabil çalışmamızda ise 20 madde yapısının kesinlikle tespit edildiği görülmektedir. S. germanica uçucu yağında bulunan 1.8 sineol ve α -terpineol çalıştığımız uçucu yağda da bulunmaktadır. Oksijenli maddeler S. germanica'da % 6.7 olarak tespit edilmiştir. S. lavandulifolia var. lavandulifolia'da ise bu, % 50.13 gibi yüksek orandadır ve miktarın % 39.97'sinin yapısı tayin edilmiştir.

S. lavandulifolia var. lavandulifolia'nın uçucu yağı hidrokarbon ve oksijenli maddeleri hemen hemen eşit miktarda taşımaktadır. Şöyle ki, monoterpen hidrokarbonları % 20.23, yapısı tayin edilmiş seskiterpen hidrokarbonları % 14.89 oranında taşımakta yani toplam % 35.12 oranında hidrokarbon bulunmaktadır. Bu orana seskiterpen hidrokarbon yapısında olması muhtemel olan piklerin miktarları da dahil edilirse % 49.87 gibi bir rakam ortaya çıkmaktadır. Bu da uçucu yağın hemen hemen yarısının hidrokarbon yapısındaki maddelerden meydana geldiğini göstermektedir.

Diğer taraftan yapısı tayin edilen oksijenli maddelerin miktarı % 39.97'dir. Tayin edilemeyen maddelerle bu miktar % 50.13 gibi bir sonuca ulaşmaktadır. Bu da oksijenli maddelerin uçucu yağın hemen hemen yarısını meydana getirdiğini gösterir.

Uçucu yağın taşıdığı oksijenli maddelerin birbirleriyle miktar bakımından mukayese edildiğinde bir madde grubunun diğerlerine daha baskın

oranda bulunduğu sonucunu verecek herhangi bir değere ulaşılamamaktadır.

Sonuç olarak araştırmamızda Stachys lavandulifolia var. lavandulifolia bitkisinin morfolojik ve anatomik özellikleri tamamen tespit edilmiş, taşıdığı uçucu yağın kimyasal yapısı, bir kısmının (% 25.11) dışında, tamamen aydınlatılmıştır.

Ö Z E T

Antalya bölgesinde "Tüylü Çay" adı verilerek kullanılan Stachys lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia'nın 1980-1983 yıllarında 27-29 Mayıs tarihleri arasında Antalya, Gündoğmuş ilçesi civarında çiçeklenme devresinde toplanan herbasi üzerinde farmakognozik araştırmalar yapılmıştır.

Botanik çalışmalar sırasında, bitkinin morfolojik özellikleri, yaprak ve gövdenin anatomik yapısı ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Kimyasal çalışmalar, S. lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia'nın herbasiından elde edilen uçucu yağ üzerinde yapılmıştır. Materyalin taşıdığı uçucu yağ, su miktarı ve uçucu yağın fiziksel değerleri ve indeks tayinleri Tablo-29,30'da gösterilmiştir.

Materyalin Cinsi	Materyaldeki Uçucu Yağ (%)		Materyaldeki Su (%)
	Gravimetrik Y.	Volümetrik Y.	
Kuru	0.20	0.40	6.44
Taze	0.08	0.25	48.95

Tablo-29

Materyaldeki Uçucu Yağ ve Su Miktarları

Spezifik ağırlık	0.8755
Kırılma İndeksi	1.4808
Spezifik çevirme α_D^{20}	+ 18
Etanolde çözünürlük [†]	
70° Etanol	1 k ve fazlasında bulanık
80° Etanol	1 k ve fazlasında bulanık
90° Etanol	2.5 kısma kadar bulanık
	2.5 k ve fazlasında berrak
95° Etanol	1 k ve fazlasında berrak
Asitlik İndeksi	1.93
Asitlik Sayısı	3.45
Ester İndeksi	7.71
Sabunlaşma İndeksi	9.64
Asetil İndeksi	155.48

Tablo-30

Uçucu Yağın Fiziksel Özellikleri ve İndeks Tayinleri

[†] 1 k uçucu yağ üzerine 20 ml'ye kadar değişik derecelerdeki etanol ilave edilerek yapılmıştır.

Uçucu yağın % 20.23'ü MTHK ve % 79.77'si OTMT ve seskiterpenlerden meydana geldiği gravimetrik yöntem kullanılarak tayin edilmiştir.

Uçucu yağda monoterpen hidrokarbonlardan α -pinen (% 3.83), tujen (% 0.4), kamfen (% 0.24), β -pinen (% 2.98), Δ^3 -karen (% 2.16), sabinen (% 1.20), α -fellandren (% 0.24), mirsen (% 3.30), α -terpinen (% 0.24), limonen (% 1.24), β -fellandren (% 2.20), γ -terpinen (% 0.48), cis-osimen (% 0.48), terpinolen (% 0.48), trans-osimen (% 0.16), p-simen (% 0.40) ve oksijen taşıyan monoterpenlerde de 1.8-sineol (% 8.65), etilamil keton (% 1.92), fenkon (% 0.80), tujon (% 1.99), sitronellal (% 0.40), linalol (% 2.84), menton (% 3.11), mentil asetat (% 0.65), terpinen-4-ol (% 4.36), karyofillen (% 11.32), izopulegon (% 1.52), mentol (% 2.30), α -terpineol (% 2.84), borneol (% 1.35), kadinen (% 3.57), verbenon (% 1.19), sitroneolol (% 1.19), geranil asetat (% 0.71), geraniol (% 0.53) ve metil öjenolün (% 3.61) bulunduğu GSK yöntemi kullanılarak gösterilmiştir.

Sonuç olarak S. lavandulifolia var. lavandulifolia'nın morfolojik ve anatomik özelliklerinin yanında taşıdığı uçucu yağın kimyasal yapısı da ayrıntılı bir şekilde aydınlatılmıştır.

S U M M A R Y

Pharmacognostical investigations have been carried out on the flowering herbs of Stachys lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia which is called as "hairy tea" (tüylü çay) and used as a herbal tea in the vicinities of Antalya, within the dates, 27-29th May, in 1980-1983.

The morphological characteristics of the plant, the anatomical structure of the stem and the leaves are determined by detailed botanical studies.

The essential oil, obtained from the herbs of S. lavandulifolia Vahl var. lavandulifolia are investigated chemically. The oil and the water content of the material as well as the physical properties of the oil with the results of indexes, are shown in table-29,30.

Material	Volatile Oil (%)		Water Content %
	By Weight	Volumetric	
Dried	0.20	0.40	6.44
Fresh	0.08	0.25	48.95

Table-29
The Oil and Water Content in the Material

Specific gravity	0.8755
Refractive Index	1.4808
Optical Rotation	+ 18
Solubility in Alcohol	
70°	Turbid in 1 v and more,
80°	Turbid in 1 v and more,
90°	Turbid up to 2.5 v, Soluble in 2.5 v and more
95°	Soluble in 1 v and more
Acid Index	1.93
Acid Value	3.45
Saponification Index	7.71
Esterification Index	9.64
Acetylation Index	155.48

Table-30
The Physical Properties of the Oil

The oil is composed of MTHC and OCMT as well as sesquiterpenes, in the proportions 20.33 % and 77.79 % by weight respectively.

The components in the oil which are determined by GLC method are as follows : α -pinene (3.83 %), thujene (0.40 %), camphene (0.24 %), β -pinene (2.98 %), Δ^3 carene (2.16 %), sabinene (1.20 %), α -phellandrene (0.24 %), myrcene (3.30 %), α -terpinene (0.24 %), limonene (1.24 %), β -phellandrene (2.20 %), γ -terpinene (0.48 %), cis-ocimene (0.48 %), terpinolene (0.48 %), trans-ocimene (0.16 %), p-cymene (0.40 %) as monoterpene hydrocarbons (MTHC); 1,8-cineole (8.65 %), ethyl amyl keton (1.92 %), fenchone (0.80 %), thujone (1.99 %), citronellal (0.40 %), linalol (2.84 %), menthone (3.11 %), menthyl acetate (0.65 %), terpinene-4-ol (4.36 %), caryophyllene (11.32 %), isopulegone (1.52 %), menthole (2.30 %), α -terpineol (2.84 %), borneol (1.35 %), cadinene (3.57 %), verbenone (1.19 %), citronellol (1.19 %), geranyl acetate (0.71 %), geraniol (0.53 %) and methyl eugenol (3.61 %) as oxygen containing monoterpenes and sesquiterpenes.

As a result, the constituents of the volatile oil as well as the morphological and the anatomical characteristics of S. lavandulifolia var. lavandulifolia are well determined.

L I T E R A T Ü R

1. Adams, R.P., Rudloff von, E., Zanoni, T.A., Hogge, L., The Terpenoids of an Ancestral/Advanced Species Pairs of Juniperus, Biochemical Systematics and Ecology, 8, 35 (1980).
2. Akramova, A.S., Umarov, A.V., Markman, A.L., Oil from the Seeds of *Stachys betonicaeflora*, Khim. Prir. Soedin., 4, 244 (1968).
3. Aliev, A.M., Chemical Investigation of *Stachys lanata* and *Stachys balansae*, Doklady Akad. Nauk Azerbaidzhan SSR, 14, 553 (1958).
4. Allayerov, Kh., Khamidkhodzhaev, S.A., Korotkova, E.E., Alkaloids Containing Plants of Turkmenian SSR, Izv. Akad. Nauk. Turkm. SSR, Ser. Biol. Nauk., 4, 62 (1965).
5. Anandaraman, S., Shankaracharya, N.B., Natarajan, C.P., Damodaran, N.P., Untersuchungen über die Deterpenisierung Einiger Indischer Orangenöle auf Chromatographischem Wege, R.A.K., 26, 28 (1976).
6. Anonymus, (Analytical Methods Committee), Application of Gas-Liquid Chromatography to the Analysis of Essential Oils I. Determination of Cedrol, Analyst, 96, 887 (1971).
7. Idem, Application of Gas Liquid Chromatography to the Analysis of Essential Oils II. Determination of 1,8 Cineol in Oils of Cardomom, Rosemary, Sage and Spike Lavender, Ibid., 98, 616 (1973).
8. Idem., Application of Gas Liquid Chromatography to the Analysis of Essential Oils III. Determination of Geraniol in Oils of Citronella, Ibid., 98, 823 (1973).
9. Aronova, B.N., Chemical Study of *Stachys betonica*, Sb. Nauchn. Rabot. Kirgizsk Nauchn-Issled Inst. Okhrany Materinstva i Detstva, 2, 77 (1964).
10. Idem., Phytochemistry of *Stachys betonicaeflorae* and a Biological Evaluation of Its Preparations, Tr. Vses. S'ezda Farm., 1, 305 (1970).
11. Aviv, D., Krochmal, E., Dantes, A., Galun, E., Biotransformation of Monoterpenes by *Mentha* Cell Lines : Conversion of Menthone to Neomenthol, Planta Med., 42, 236 (1981).
12. Aynechi, Y., Sormachi, M.H.S., Amin, G.H., Soltani, A., Qumehr, N., Survey of Iranian Plants for Saponins, Alkaloids, Flavonoids, Tannins, Int. J. Crude Drug Res., 20, 61 (1982).
13. Baerheim Svendsen, A., Karlsen, J., Gas Chromatographie von Niederen Terpenen in Pflanzen, Planta Med., 24, 266 (1973).
14. Bambagiotti, M.A., Coran, S.A., Gianellini, V., Vincieri, F.F., Moneti, G., Investigation of *Pinus mugo* Essential Oil Oxygenated Fraction by Combined Use of Gas Chromatography and Dry Column Chromatography, Planta Med., 43, 39 (1981).

15. Barua, A.K.S., Gupta, N.K., Bhagat, D.S., Mathur, R.K., Gopinath, K.W., Iyengar, M.S., Chemical Composition of Oil of *Eucalyptus citriodora* Cultivated at Jorhat, Assam. *Flav. Ind.*, 3, 416 (1972).
16. Bedovkian, P.Z., *Progress in Perfumery Materials*, *Am. Perfumer. Cosmet.*, 82, 29 (1967).
17. Berger, F., *Handbuch der Drogenkunde. Cilt 4, Für Medizinische Wissenschaften*, Wilhelm Maudrich Verlag, Viyana (1954).
18. Bertucat, M., Mesnard, P., Official Applications of Phosphoric Acetylation, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 97, 117 (1958).
19. Bhattacharjee, R., Taxonomic Studies in *Stachys* I : New Species and Infra-Specific Taxa from Turkey, *Notes R.B.G. Edinb.*, 33, 275 (1974).
20. Idem., Taxonomic Studies in *Stachys* II. A new Infrageneric Classification of *Stachys* L., *Ibid.*, 38, 65 (1980).
21. Bishara, Samir A.R., Zinchenko, T.V., Nikonov, G.K., Borzunov, E.E., New Acylated Flavonoid From Marsh Betony, *Ukr. Khim. Zh.*, 42, 284 (1976).
22. Brieskorn, C.H., Wengen, E., Analyse des Atherischen Salbeiöles Mittels gas-und Dunnschicht-Chromatographie, *Archiv der Pharmazie*, 293, 21 (1960).
23. Britton, N., Brown, A., *An Illustrated Flora of the North United and Canada*, Cilt 3, Dover Publ. Inc., New York (1977).
24. Bos, R., Hendriks, H., Kloosterman, J., Sipma, G., A Structure of Faurinone. A Sesquiterpene Ketone Isolated from *Valeriana officinalis*, *Phytochem.*, 22, 1505 (1983).
25. Bourdon, D., Berthois, L., Gielfrich, M.L., Extraction of the Sugar of *Stachys tuberifera*, *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, 29, 7 (1954).
26. Bourdon, D., Gielfrich, M.L., Preparation of Stachyose, *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, 39, 255 (1964).
27. Burbott, A.J., Hennessey, J.P.Jr., Johnson, W.C., Loonus, W.D., Configuration of Piperiton from *Mentha piperita*, *Phytochem.*, 22, 227 (1983).
28. Carmona, P., Bellanato, J., Hidalgo, A., Estudio de Sceites Essenciales de Limon I. Analisis por Espectroscopia Infrarroja, *Rev. Agroquim. Technol. Aliment.*, 14, 113 (1974).
29. Collins, R.P., Halim, A.F., Chemotaxonomy of the Myricaceae. II. Essential Oil Analysis of Three Central American Species of *Myrica*, *Lloydia*, 36, 320 (1973).
30. Davis, P.H., *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Cilt 7, University Press, Edinburgh (1982).

31. De Pascual, J., Caballero, E., Caballero, C., Machin, G., Constituents of the Essential Oil of *Lavandula latifolia*, *Phytochem.*, 22, 1033 (1983).
32. Derkach, A.I., Komissarenko, N.F., Gordienko, V.G., Sheremet, I.P., Kovalev, I.P., Pakaln, D.A., Flavonoids of *Stachys spectabilis*, *Khim. Prir. Soedin.*, 16, 172 (1980).
33. Earle, F.R., Melvin, E.H., Mason, L.H., Van Etten, C.H., Wolff, I.A., Jones, Q., Search for New Industrial Oils. I'. Selected Oils from 24 Plant Families, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 304 (1959).
34. Farnow, H., Experiences in Studying Essential Oils by Means of Gas Chromatography and Spectroscopy, *Qual. Plant. Mater. Veg.*, 18, 100 (1969).
35. Formacek, V., Kubeczka, K.H., Einsatzmöglichkeiten der 13C-NMR-Spektroskopie bei der Analyse Atherischer Öle, Kubeczka, K.H., Vorkommen und Analytik Atherischer Öle, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1979).
36. Idem., Quantitative Analyse Atherischer Öle Mittels 13-C-NMR Spektroskopie, Kubeczka, K.H., Atherische Öle, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1982).
37. Idem., C-13-NMR Analysis of Essential Oils, Koedam, A., Margaris, N., Vokou, D., *Aromatic Plants : Basic and Applied Aspects*, Martinus Nijhoff Publ., Amsterdam (1982).
38. Garnier, G., Bezanger-Beauquesne, L., Debraux, G., *Ressources Medicinales de la Flore Français*, Cilt 2, Vigot Frerer Ed., Paris (1961).
39. Gijbels, M.J.M., Scheffer, J.J.C., Baerheim Svendsen, A., 2-Butylidenephtalide in the Essential Oil from Roots of *Levisticum officinale*, *Planta Med.*, (Suppl), 41 (1980).
40. Granger, R., Passet, J., *Thymus vulgaris Spontane de France : Races Chimiques Chemotataxonomie*, *Phytochem.*, 12, 1683 (1973).
41. Greenwood, N.D., *Quality Control Analysis by Gas Chromatography Volatile Solvents and Phenols*, *J. Hosp. Pharm.*, 31, 128 (1973).
42. Gritsenko, E.N., Kostyuchenko, O.I., Fefer, I.M., Gritsenko, N., Kobzar, A.Ya., *Iridoits of Some Genera of the Labiatae Family*, *Mater S'ezda Farm. B. SSR.*, 3, 164 (1977).
43. Gunther, E., *The Essential Oils*, Cilt I, D. Van Nostrand Ltd., New York (1948).
44. Hayashi, N., *Sesquiterpenoids in the Essential Oil of Neolitsea sericea Koidz*, *J. Sci. Hiroshima Univ. Ser A-II* 33, 107 (1969).
45. Hayashi, N., Takeshita, K., Nishio, N., Hayashi, S., *Chemical Constituents in the Essential Oil of Lindera umbellata Thumb.*, *Flavour Ind.*, 1, 405 (1970).

46. Hefendehl, F.W., Zusammensetzung des Atherischen Öls von *Mentha aquatica* L. Beitrage zur Terpenbiogenese, Archiv der Pharmazie, 300, 438 (1967).
47. Idem., Zusammensetzung des Atherischen Öls von *Melissa officinalis* L. und sekundare Veränderungen der Ölkombposition, Ibid., 303, 345 (1970).
48. Hefendehl, F.W., Murray, M.J., Changes in Monoterpene Composition in *Mentha aquatica* Produced by Gene Substitution, Phytochem, 11, 189 (1972).
49. Herisset, A., Jolivet, J., Chaumont, P., Baussarie, M.F., Evolution de l'huile Essentielle de la Menthe Poivrée (*M. piperita* L.), Au Cours de la Journée Plantes Médicinales et Phytothérapie, 6, 20 (1972).
50. Hethelyi, E., Tetenyi, P., Ketteses-Van den Bosch, J.J., Salemink, C.A., Heerma, W., Versluis, C., Kloosterman, J., Sipma, G., Essential Oils of 5 *Tanacetum vulgare* Genotypes, Phytochem., 20, 1847 (1981).
51. Huber, L., Obbens, H., Computer Assisted Identification in Routine Gas Chromatographic Analysis of Essential Oils, Flavour'81, Weurman Symp., 3rd/ 339 (1981).
52. Ikeda, R.M., Stanley, W.L., Rolle, L.A., Vannier, S.H., Monoterpene Hydrocon Composition of Citrus Oils, J. Food Sci., 27, 593 (1962).
53. Ilisulu, F., *Thymus capitatus* (L.) Hoffm. et Link Üzerinde Farmakoknozik Araştırmalar. A.Ü. Eczacılık Fakültesi, Farmakognozi ve Farmasötik Botanik Kürsüsü, Doktora Tezi (1980).
54. Karaev, A.I., Aliev, R.K., Yuzbashinskaya, P.A., The Chemical Composition of the Woolly hedge-nettle Grass and Water Mint Leaves and Effect of Its Compounds on the Contracting Properties of Uterus Muscles, Doklady Akad. Nauk. Azerbaidzhan SSR, 11, 187 (1955).
55. Karlsen, J., Baerheim Svendsen, A., Direct Gas Liquid Chromatography of Volatile Oil Constituents in Plant Material. I. The Monoterpene Hydrocarbons of Norwegian Spruce needle Oil, Medd. Norsk. Farm. Selsk., 30, 85 (1966).
56. Karlsen, J., Baerheim Svendsen, A., Chinkova, B., Zolotovich, G., Studies on the Fruits of *Foeniculum spec.* and Their Essential Oil, *Planta Med.*, 17, 280 (1969).
57. Karlsen, J., Chinkova, B., Zvetkov, R., Baerheim Svendsen, A., Studies on the Essential Oil of the Fruits of *Coriandrum sativum* L. by means of Gas Chromatography XI. Studies on terpenes and related Compounds, Pharm. Weekblad., 106, 293 (1971).
58. Kato, K., Yokoi, S., Inagaki, H., Ueno, Y., Methyl- α -D-galaktopyranoside from the Tubers of *Stachys affinis*, Agric. Biol. Chem., 43, 187 (1979).
59. Koczwarra, M., Nowe rosliny Saponinowe Polski. Cz sc I:II-Publ. Pharm. Comm., Pol. Acad. Sci., 1, 65 (1949).

60. Koedam, A., Composition of the Volatile Leaf Oil from Greek Fir (*Abies cephalonica* Loud.), *Fitoterapia*, 52, 25 (1981).
61. Idem., Composition of the Volatile Oils from Dalmatian Rosemary and Sage, *ibid.*, 53, 125 (1982).
62. Koedam, A., Looman, A., Effect of pH During Distillation on the Composition of the Volatile Oil of *J. sabina*, *Planta Med. (Suppl.)*, 22 (1980).
63. Koedam, A., Scheffer, J.J.C., Baerheim Svendsen, A., Comparison of Isolation Procedures for Essential Oils. I. Dill. (*Anethum graveolens* L.), *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, 6, 1 (1979).
64. Idem., Comparison of Isolation Procedures for Essential Oils. II. Ajowan, Caraway, Coriander and Cumin, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 168, 106 (1979).
65. Idem., Monoterpenes in the Volatile Leaf Oil of *Abies X arnoldiana* Nitz., *J. Agric. Food Chem.*, 28, 862 (1980).
66. Idem., Comparison of Isolation Procedures for Essential Oils. IV. Leyland Cypress, *Perfumer and Flavorist*, 5, 56 (1981).
67. Komissarenko, N.F., Derkach, A.I., Sheremet, I.P., Kovalev, I.P., Gordienko, V.G., Pakaln, D.A., Flavonoids of *Stachys inflata*, *Khim. Prir. Soedin.*, 14, 521 (1978).
68. Komissarenko, N.F., Derkach, A.I., Sheremet, I.P., Pakaln, D.A., Harpagide and Harpagide Acetate of Some Species of the Family Labiatae, *Ibid.*, 12, 109 (1976).
69. Komissarenko, N.F., Sheremet, I.P., Derkach, A.I., Pakaln, D.A., Stachyflaside from *Stachys inflata* and *Stachys atherocalyx*, *Ibid.*, 12, 98 (1976).
70. Kostyuchenko, O.I., *Stachys atherocalyx* Compounds, *Farm. Zh. (Kiev)*, 27, 66 (1972).
71. Idem., Phenol Carboxylic Acids of *Stachys atherocalyx*, *Biofarm. Isslet. Lek. Prep.*, 1975, 80 (1975).
72. Kostyuchenko, O.I., Komissarenko, N.F., Kovalev, I.P., Derkach, A.I., Gordienko, V.G., Acetylspectabiflaside from *Stachys atherocalyx*, *Khim. Prir. Soedin.*, 18, 187 (1982).
73. Kostyuchenko, O.I., Komissarenko, N.F., Zinchenko, T.V., Derkach, A.I., Diacetylspectabiflaside from *Stachys atherocalyx*, *Ibid.*, 17, 389 (1981).
74. Kostyuchenko, O.I., Komissarenko, N.F., Zinchenko, T.V., Derkach, A.I., Gordienko, V.G., Diacetylisostachyflaside and Acetylisostachyflaside from *Stachys atherocalyx*, *Ibid.*, 18, 254 (1982).
75. Kostyuchenko, O.I., Zinchenko, T.V., Hedge Nettle Raw Material for the Production of a New Cholagogue Preparation, *Mater. S'ezda Farm. B. SSR.*, 3, 159 (1977). Ref: CA: 92, 116320h (1980).

76. Koul, G.L., Nigam, S.S., Studies on Indian Essential Oils. Part I. Chromatography, Perfumery Essential Oils Record., 57, 91 (1966).
77. Kubeczka, K.H., Vortrennung Atherischer Öle und Ähnlich Komplexer Stoffgemische für die GC Analyse Durch Modifizierte Trockensäulen-Chromatographie, Chromatographia, 6, 106 (1973).
78. Idem., Grundlagen der Qualitäts Beurteilung Arzneilich Verwendeter Atherischer Öle, Acta Horticulturae, 73, 85 (1978).
79. Idem., Standardization and Analysis of Essential Oils. A Perspective of the Perfumes and Flavours Industry in India, Proceedings of the Vth PAFAI Seminar, Yeni Delhi, (1981).
80. Kubeczka, K.H., Ullmann, I., Terpenoids of the Essential Oil from *Molopospermum peloponnesiacum* Roots, Phytochem., 20, 828 (1981).
81. Idem., The Essential Oil from *Peucedanum officinale* Leaves, Riv. Ital., 63, 265 (1981).
82. Kubelka, V., Materd, J., Zachar, P., Analysis of Spike Oil by Gas Chromatography, Mass Spectrometry, J. Chromatogr., 74, 195 (1972).
83. Kurikaya, T., Kikuchi, M., Studies on the Constituents of Flowers. III. On the Components of Flowers of *Wistaria floribunda* DC, Yakugaku Zasshi, 95, 992 (1975).
84. Lawrence, B.M., Hogg, J.W., Terhune, S.J., Morton, J.K., Gill, L.S., Terpenoid Composition of Some Canadian Labiatae, Phytochem., 11, 2636 (1972).
85. Li, C.Y., Phenolic Compound in Understory Spec. of Alder, Conifer and Mixed Alder-Conifer Stands of Coastal Oregon, *Lloydia*, 37, 603 (1974).
86. Lockwood, G.B., The Major Constituents of the Essential Oils of *Cinnamomum cassia* Blume, Growing in Nigeria, *Planta Med.*, 36, 380 (1979).
87. Lossner, G., Die Inhaltsstoffe von *Majorana hortensis* Moench. 2.3, Pharmazie, 22, 51 (1967).
88. Maarse, H., Kepner, R.E., Changes in Composition of Volatile Terpenes in Douglas Fir Needles During Maturation, J. Agric. Food Chem., 18, 1095 (1970).
89. Maarse, H., Von Os, F.H.L., Volatile Oil of *Origanum vulgare* L. ssp. *vulgare*. I. Qualitative Composition of the Oil, Flavour Ind., 4, 477 (1973).
90. Idem., Volatile Oil of *Origanum vulgare* L. ssp. *vulgare* II. Oil Content and Quantitative Composition of the Oil, *Ibid.*, 4, 481 (1973).
91. Malingré, M.Th., Smith, D., Batterman, S., De Isolering en Gas Chromatografische Analyse Van de Uluchtige Olie Uit Afzonderlijke Klierharen Van Het Labiaten Type, Pharm. Weekblad., 104, 429 (1969).

92. Maly, E., Izolacia A Analyza Eterickeho Oleja Z Cistca Rocneho (Stachys annua L), Chem. Zvesti, 7, 515 (1953).
93. Mateo, C., Sans, J., Calderon, J., Essential Oil of Sideritis hirsuta, Phytochem., 22, 171 (1983).
94. Martelli, A., Nano, G.M., Fundaro, A., L'Olio Essenziale Di Eucalyptus rostrata : i Componenti Minori, Ann. Chim., 60, 697 (1970).
95. Metcalfe, C.R., Chalk, L., Anatomy of the Dicotyledons, Cilt 2, Clarendon Press, Oxford (1965).
96. Miyazawa, M., Kameoka, H., The Essential Oil of Artemisia capillaris, Phytochem., 16, 1054 (1977).
97. Mody, N.V., De La Cruz, A.A., Howard, M.D., Heidín, P.A., The Essential Oil of Distichlis spicata, Phytochem., 14, 599 (1975).
98. Muhtadi, F.J., Al-Badr, A.A., Hassan, M.A.M., GLC-Mass Spectroscopy of Lavandula dentata, Spectroscopy Letters, 13, 437 (1980).
99. Murray, M.J., Faas, W., Marble, P., Chemical Composition of Mentha arvensis var. piperascens and Four Hybrids with Mentha crispa Harvested at Different Times in Indiana and Michigan, Crop Science, 12, 742 (1972).
100. Murray, M.J., Hefendehl, F.W., Changes in Monoterpene Composition of Mentha aquatica Produced by Gene Substitution from M. Arvensis, Phytochem., 11, 2469 (1972).
101. Idem., ~~Changes in Monoterpene Composition of Mentha aquatica Produced by Gene Substitution from a High Limonene Strain of M. citrata,~~ Phytochem., 12, 1875 (1973).
102. Murray, M.J., Lincoln, D.E., Oil Composition of Mentha aquatica - M. longifolia F₁ Hybrids and M. dumetorum, Euphytica, 21, 337 (1972).
103. Nicollier, G., Thompson, A.C., Essential Oil and Terpenoids of Mikania micrantha, Phytochem., 20, 2587 (1981).
104. Nigam, I.C., Levi, L., Column and Gas Chromatographic Analysis of Oil of Wild Ginger Identification and Estimation of Some New Constituents, Can. J. Chem., 41, 1726 (1963).
105. Novitskaya, G.V., Mal'tseva, V.I., The Fatty Acid Composition of the Oil of Seeds of Some Spec. of Labiatae in Connection with the Taxonomic Position of these Spec., Rast. Resur., 3, 438 (1967).
106. Orgiyan, T.M., Structure of the by-product Diterpenoids of Hedge-nettle Betony, Aktual. Probl. Izuch. Efirnomaslich. Rast. Efirn. Masel., 1970, 160 (1970).
107. Palma-Fleming, H.A., Kepner, R.E., Volatile Components of California Live Oak Quercus agrifolia, Phytochem., 22, 1503 (1983).

108. Papageorgiov, V.P., GLC-MS Computer Analysis of the Essential Oil of *Thymus capitatus*, *Planta Med.*, (Suppl.), 29 (1980).
109. Paternostro, M.P., Passannanti, S., Venturella, P., Bellino, A., Alkanes and Sterols from Some *Sideritis*, *Stachys*, *Leontopodium espeletia* and *Cistus spec.*, *Atti Akad. Sci.; Lett. Arti Palermo*, 32, 39 (1973).
110. Piault, M.L., *J. Pharm. Chim.*, 7, 248 (1910); Ref : Murakami, S., Investigations on the Carbohydrates of Labiatae V. The Distribution of Stachyose in the Underground Organs of Labiates, *Acta Phytochim.*, 13, 161 (1943).
111. Piozzi, F., Savona, G., Hanson, J.R., Kaurenoid Diterpenes from *Stachys lanata*, *Phytochem.*, 19, 1237 (1980).
112. Popa, D.P., Orgiyan, T.M., The Stereochemistry of Stachysolone, *Khim. Prir. Soedin.*, 8, 735 (1972).
113. Idem., Minor Diterpenoids of *Stachys annua*, *Ibid.*, 10, 406 (1974).
114. Popa, D.P., Orgiyan, T.M., Kharitov, Kh.Sh., Structure of Annuanone, *Ibid.*, 10, 324 (1974).
115. Popa, D.P., Orgiyan, T.M., Samek, Z., Dolejs, L., Structure of Stachysolone, *Ibid.*, 8, 295 (1972).
116. Popa, D.P., Pasechnic, G.S., Structure of Stachysic Acid, A New Diterpenoid of the Kaurane Series, *Ibid.*, 10, 447 (1974).
117. Popa, D.P., Pasechnic, G.S., Orgiyan, T.M., Dynamics of Diterpenoid Accumulation in Some Labiatae Family Plants, *Rast. Resur.*, 10, 365 (1974).
118. Proencha da Cunha, A., Roque, O.D., Cardose de Vale, J., *Novos Ensaio na essencia de Juniperus phoenica L.*, *Bol. Fac. Farm. Coimbra*, 2, 9 (1977).
119. Pulatova, T.P., Coumarin Substances in Some Plants of the Labiatae Family Growing in Uzbekistan, *Med. Zh. Uzb.*, 1972, 16 (1972).
120. Idem., Alkaloid Content of Some Plants of the Labiatae, *Khim. Prir. Soedin.*, 5, 62 (1969).
121. Pulatova, T.P., Khalmatov, Kh.Kh., Galieva, K., Chemical Investigation of *Stachys betonicaeflorae*, *Aptechn. Delo*, 14, 27 (1965).
122. Rasmussen, K.E., Rasmussen, S., Baerheim Svendsen, A., Quantitative Determination of the Various Compounds of the Volatile Oil in Small Amounts of Plant Material by Means of Gas Liquide Chromatography XVIII. Terpenes and Related Compounds, *Pharm. Weekblad.*, 107, 277 (1972).
123. Redshaw, E.S., Hougen, F.W., Baker, R.J., A Distillation Technique for Isolation of Volatile Materials for Gas Chromatographic Analysis and Its Application to Coriander Seed (*C. sativum*), *J. Agr. Food Chem.*, 19, 1264 (1971).

124. Ross, M.S., Microcolumn Chromatography as an Aid to the Gas Chromatographic Analysis of Volatile Oils, *J. Chromatogr.*, 106, 392 (1975).
125. Ross, S.A., Zinchenko, T.V., Dynamics of Accumulation of Phenol Compounds in Woundwort of the Ukraine Flora, *Farm. Zh.*, 30, 69 (1975).
126. Idem., Triterpenoids and Steroids from *Stachys palustris*, *Farm. Zh.*, 30, 91 (1975).
127. Ross, S.A., Zinchenko, T.V., Borzunov, E., Chemical Structure of Flavonoids from *Stachys palustris*, *Ukr. Khim. Zh.*, 41, 1108 (1975).
128. Rothbacher, H., Şuteu, F., Hidrocarburi Terpenice in Uleiul *Carum carvi*, *Farmacia*, 18, 553 (1970).
129. Röst, L.C.M., Bos, R., Biosystematic Investigations with *Acorus L.* 3, Communication Constituents of Essential Oils, *Planta Med.*, 36, 350 (1979).
130. Rudloff, von E., Gas Liquid Chromatography of Terpenes X. The Volatile Oils of the Leaves of Sitka and Engelmann, *Can. J. Chem.*, 42, 1057 (1964).
131. Idem., Gas Chromatographic Analysis of the Volatile Oil from a Single Conifer Needle, *J. Gas Chromatogr.*, 3, 390 (1965).
132. Idem., Gas Liquid Chromatography of Terpenes XIV. The Chemical Composition of the Volatile Oil of the Leaves of *Picea rubens* Sarg. and Chemotaxonomic Correlations with Other North American Spruce Species, *Phytochem.*, 5, 331 (1966).
133. Idem., Gas Liquid Chromatography of Terpenes XVI. The Volatile Oil of the Leaves of *Juniperus ashei* Buchholz, *Can. J. Chem.*, 46, 679 (1968).
134. Rudloff, von E., Couchman, F.M., Gas Liquid Chromatography of Terpenes XI. The Volatile Oil of the Leaves of *Juniperus scopulorum* Sarg., *Can. J. Chem.*, 42, 1890 (1964).
135. Rudloff, von E., Hefendehl, F.W., Gas Liquid Chromatography of Terpenes XV. The Volatile Oil of *Mentha arvensis* var. *glabrata* Roy., *Can. J. Chem.*, 44, 2015 (1966).
136. Saeed, T., Sandra, P.J., Verzele, M.J.E., Constituents of the Essential Oil of *Cymbopogon jawaranchusa*, *Phytochem.*, 17, 1433 (1978).
137. Salgues, R., Essential Oils of Some Labiatae of Provence, *Rev. Gen. Sci.*, 52, 35 (1942).
138. Idem., Some Recent Work in Perfume Chemistry, *Ind. Parfum.*, 2, 189 (1947).
139. Salveson, A.A., Baerheim Svendsen, A., Gas Liquid Chromatographic Separation and Identification of the Constituents of Caraway Seed Oil. I. The Monoterpene Hydrocarbons, *Planta Med.*, 30, 93 (1976).

140. Idem., Gaschromatographische Trennung und Identifizierung der Bestandteile Des Kümmelöles II. Die Sauerstoffhaltigen monoterpene, *Sci. Pharm.*, 46, 93 (1978).
141. San Martin, R., Granger, R., Adzet, T., Passet, J., Teulade-Arbousset, G., Le Polymorphisme Chimique Chez Deux Labiées Méditerranéennes *Satureia montana* et *Satureia obovata*, *Plantes Médicinales et Phytothérapie*, 7, 95 (1973).
142. Savchenko, V.N., Khvorostinka, V.N., Bolotina, Z.L., Entina, T.K., Mel'nikova, S.M., Effect of a Preparation from Swollen Hedge Nettle on the Release of Bile and Its Physicochemical Properties, *Farm. Zh.*, 30, 57 (1975).
143. Scheffer, J.J.C., Baerheim Svendsen, A., Improved Gas Chromatographic Analysis of Naturally Occuring Monoterpene Hydrocarbons Following Prefractionation by LSC, *J. Chromatogr.*, 115, 607 (1975).
144. Scheffer, J.J.C., Gani, A., Baerheim Svendsen, A., Monoterpenes in the Essential Rhizome Oil of *Alpinia galanga* (L.) Wild, *Sci. Pharm.*, 49, 337 (1981).
145. Scheffer, J.J.C., Gijbels, M.J.M., Koedam, A., Baerheim Svendsen, A., Analysis of Essential Oil By Combined Liquid Solid and Gas Liquid Chromatography III. Monoterpene Hydrocarbons in the Essential Leaf Oil of *Juniperus Chinensis* L. var. *pfitzeriana*, *Fitoterapia*, 1, 16 (1978).
146. Scheffer, J.J.C., Koedam, A., Baerheim Svendsen, A., Occurence and Prevention of Some Monoterpene Hydrocarbons from Essential Oils During LSC on Silicagel, *Chromatographia*, 9, 425 (1976).
147. Idem., Analysis of Essential Oils by Combined Liquid Solid and Gas Liquid Chromatography, II. Monoterpenes in the Essential Seed Oil of *Anethum graveolens*, *Medd. Norsk. Farm. Selz.*, 39, 161 (1977).
148. Scheffer, J.J.C., Koedam, A., Gijbels, M.J.M., Baerheim Svendsen, A., Trace Components of Essential Oils Isolated by Combined Liquid-Solid and Gas Liquid Chromatography I. Monoterpen Hydrocarbors in the Essential Needle Oil of *Abies alba* Miller, *Pharm. Weekblad.*, 111, 1309 (1976).
149. Scheffer, J.J.C., Ruys-Catlender, C.M., Koedam, A., Baerheim Svendsen, A., A Comparative Study of X *Cupressocyparis leylandii* Clones by Gas Chromatographic Analysis of Their Leaf Oils, *Bot. J. Linnean Soc.*, 81, 215 (1980).
150. Schnelle, F., Hörster, H., GLC-Analyse des Aetherischen Öles von *Mentha requienii*, *Planta Med.*, 16, 48 (1968).
151. Schroeter, A.I., Results of the Search for Saponin containing Plants in the Flora of USSR, *Rast. Resur.*, 2, 3 (1966).
152. Schwanbeck, J., Kubeczka, K.H., Einsatzmöglichkeiten der HPLC bei der Trennung von Flüchtigen Terpen Kohlenwasserstoffen. Kubeczka, K.H., Vorkommen und Analytik Aetherischer Öle, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1979).

153. Senanayake, U.M., Edwards, R.A., Lee, T.H., Simple Solid Injection Method for Qualitative and Quantitative Estimation of Essential Oils, *J. Chromatogr.*, 116, 468 (1976).
154. Sezik, E., Ezer, N., Türkiye'de Halk İlacı ve Çay Olarak Kullanılan Bitkiler Üzerinde Morfolojik ve Anatomik Araştırmalar. I. Sideritis congesta Davis et Huber Morath, *Doğa Bilim Dergisi-Tıp* 7, 163 (1983).
155. Sezik, E., Tümen, G., Türkiye'de Halk İlacı ve Çay Olarak Kullanılan Bitkiler Üzerinde Morfolojik ve Anatomik Araştırmalar. II. Ziziphora taurica Bieb subsp. taurica, *Doğa Bilim Dergisi-Tıp*, 8, 98 (1984).
156. Sheremet, I.P., Komissarenko, N.F., 4'-Methoxyscutellarein from *Stachys annua*, *Khim. Prir. Soedin.*, 7, 373 (1971).
157. Idem., Flavonoid Glycosides from *Stachys annua*, *Ibid.*, 7, 583 (1971).
158. Idem., Stachyflaside, a Flavonol Glycoside of *Stachys annua*, *Ibid.*, 7, 721 (1971).
159. Idem., Stachannoaciside from *Stachys annua*, *Ibid.*, 7, 845 (1971).
160. Idem., Flavonoids of *Stachys annua*. *Ibid.*, 8, 646 (1972).
161. Steinmetz, E.F., *Materia Medica Vegetabilis*, Cilt 1,2, Amsterdam (1954).
162. Susumu, M., Untersuchungen über Kohlehydrate von den Labiaten V. Mitteilung. Über die Verbreitung der Stachyose in den unterirdischen Organen von Labiaten, *Acta Phytochim.*, 13, 161 (1943).
163. Şarer, E., Scheffer, J.J.C., Baerheim Svendsen, A., Monoterpenes in the Essential Oil of *Origanum majorana*, *Planta Med.*, 46, 236 (1982).
164. Idem., Composition of the Essential Oil of *Cymbopogon citratus* (DC) Stapf Cultivated in Turkey, *Sci. Pharm.*, 51, 58 (1983).
165. Tanker, M., Akı, O., Şener, B., Soner, O., Orta Anadolu'da Yetiştirilen Bazı *Mentha* Türleri Üzerinde Bir Araştırma, *Ankara Ecz. Fak. Mec.*, 6, 126 (1976).
166. Tanker, M., Şarer, E., Tanker, N., *Salvia triloba* L.f. Bitkisinin Uçucu Yağı Üzerinde Gaz Kromatografisi ile Araştırmalar, *Ankara Ecz. Fak. Mec.*, 6, 198 (1976).
167. Tanker, N., Gas Chromatographic Researches on the Volatile Oil of a *Thymus* species (*Thymus sipyleus* Boiss.) with a Lemon Like Odour, *Ankara Ecz. Fak. Mec.*, 3, 115 (1973).
168. Tanker, N., Doğan, A., Şener, B., *Thuja orientalis* Uçucu Yağı Üzerinde Araştırmalar, *Ankara Ecz. Fak. Mec.*, 7, 67 (1977).
169. Tanker, N., Şarer, E., *Lavandula cariensis* Boiss. Bitkisinin Uçucu Yağı Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar, *Ankara Ecz. Fak. Mec.*, 5, 19 (1975).

170. Idem., Bazı *Juniperus* (Ardıç) Türlerinin Yaprak ve Meyvalarından Elde Edilen Uçucu Yağların Gaz Kromatografisi ile Araştırılması, Ankara Ecz. Fak. Mec., 5, 171 (1975).
171. Idem., Anadolu'da Yetişen *Acorus calamus* L. Uçucu Yağının Monoterpenik Hidrokarbonları, Ankara Ecz. Fak. Mec., 9, 60 (1979).
172. Tanker, N., Şarer, E., Başaran, V., *Lavandula stoechas* L. Bitkisinin Uçucu Yağı Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar, Ankara Ecz. Fak. Mec., 7, 61 (1977).
173. Tanker, N., Şener, B., *Orthurus heterocarpus* (Boiss.) Juz. Bitkisinin Kökleri Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar, Ankara Ecz. Fak. Mec., 7, 120 (1977).
174. Tanker, N., Tanker, M., Şener, B., Baerheim Svendsen, A., *Echinophora tenuifolia* L. subsp. *sibthorpiana* (Guss.) Tutin Uçucu Yağının Gaz Kromatografisi ile Araştırılması, Ankara Ecz. Fak. Mec., 6, 161 (1976).
175. Tattje, D.H.E., Bos, R., Bruins, A.P., Constituents of Essential Oil from Leaves of *Liquidambar styraciflua*, *Planta Med.*, 38, 79 (1980).
176. Telyat'eva, R.V., Irventov, N.K., Mechanism of Hypotensive Action of the Extract of Woundwort, *Vopr. Farm. Dal'nem Vostoke*, 1, 136 (1973).
177. Tutin, T.G., et al., *Flora Europaea*, Cilt 3, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1972).
178. Tutpalli, L.V., Chaubal, M.G., *Saururaceae* V. Composition of Essential Oil from Foliage of *Houttuynia cordata* and Chemosystematics of *Saururaceae*, *Lloydia*, 38, 92 (1975).
179. Tümen, G., *Ziziphora taurica* J.R. Edmondson ssp. *taurica* Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar, H.Ü. Sağlık Bilimleri Fakültesi, Doktora Tezi (1980).
180. Van den Broucke, C.O., Lemli, J.A., Chemical Investigation of the Essential Oil of *Origanum campactum*, *Planta Med.*, 38, 264 (1980).
181. Venturella, P., Bellino, A., Constituents of *Stachys italica*, Preliminary note, *Atti. Accad. Sci., Lettere Arti Palermo*, 24, 95 (1965).
182. Watts, R.B., Kekwick, G.O., Analysis of Straight-Chain Terpene Alcohols by Gas Chromatography, *J. Chromatogr.*, 88, 15 (1974).
183. Wenninger, J.A., Yates, R.L., Constituents of Opoponax Oil, Sesquiterpene Hydrocarbons, *J. AOAC*, 52, 1155 (1969).
184. Wild, G.M., French, D., The Galactan Series of Oligosaccharides. *Proc. Iowa Acad. Sci.*, 59, 226 (1952).
185. Yates, R.L., Wenninger, J.A., Constituents of Olibanum Oil : Sesquiterpene Hydrocarbons, *J. AOAC*, 53, 941 (1970).
186. Zinckenko, T.V., Phenolic Compounds of *Stachys palustris*, *Khim. Prir. Soedin.*, 6, 266 (1970).

187. Idem., Stachys and Betonica Iridoids, Farm. Zh., 27, 86 (1972).
188. Zinchenko, T.V., Fefer, I.M., Investigation of Glycosides from *Betonica officinalis*, Farm. Zh., 17, 35 (1962).
189. Zinchenko, T.V., Katina, Z.F., Preliminary Chemical Evaluation of Some Wild Plants of the Mint Family of the Flora of Ukrainian SSR., Farm. Zh., 20, 53 (1965).
190. Zinchenko, T.V., Kobzar, A.Ya., Study of the Steroids and Triterpenoids of Some *Betonica* spec., Farm. Zh., 34, 76 (1979).
191. Zinchenko, T.V., Myakushko, T.Ya., Ukrainian Stachys, Farm. Zh., 27, 64 (1972).
192. Zwaving, J.H., Smith, D., Composition of the Essential Oil of Austrian *Mentha pulegium*, Phytochem., 10, 1951 (1971).

Ş E K İ L L E R

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa No.</u>
1 <u>Stachys lavandulifolia</u> varyetelerinin Yayılışı _____	6
2 Tadil Edilmiş Clevenger Cihazı _____	10
3 Distilasyon - Ekstraksiyon Cihazı ve Özel Yoğunlaştırma Kabı _____	11
4 Doğrudan Gaz Kromatografa Tatbikte Kullanılan İlk Enjektörün Kesiti _____	14
5 Doğrudan Gaz Kromatografa Tatbikte Kullanılan Geliştirilmiş Enjektörün Kesiti _____	15
6 Pikin Tek Yönlü Şişmesi _____	25
7 <u>Ruta graveolens</u> Uçucu Yağının Sistem Değişikliklerine Bağlı Olarak Analiz Sonuçlarının Değişmesi _____	29
8 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Genel Görünüş ve Habitat _____	62
9 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Bitki _____	63
10 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Çiçek Durumu _____	64
11 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Çiçekler _____	64
12 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Çiçek Kısımları _____	65
13 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Gövde, Enine Kesit _____	68
14 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Yaprak, Enine Kesit _____	69
15 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Yaprak Tozu _____	70
16 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Uçucu Yağ - GSK ile Ayırım _____	74
17 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Uçucu Yağ - GSK ile Ayırım, MTHK Fraksiyonları _____	76
18 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> Uçucu Yağı - MTHK Fraksiyonlarının GSK ile Ayırımı _____	78
19 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> Uçucu Yağı - OTMT Fraksiyonu _____	79
20 <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> Uçucu Yağı - GSK ile Ayırım, OTMT Fraksiyonu _____	80
21a <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> Uçucu Yağı - OTMT Fraksiyonunun GSK ile Ayırımı _____	82
21b <u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> Uçucu Yağı - OTMT Fraksiyonunun GSK ile Ayırımı _____	83

T A B L O L A R

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa No.</u>
1 <u>X<i>Cupressocyparis leylandii</i> (Dall. et Jacks.) Dall. Uçucu Yağının Distilasyonu Sırasında Terpen Yüzdelerinin Değişik pH larda Değişmesi</u>	9
2 <u>X<i>Cupressocyparis leylandii</i> (Dall. et Jacks.) Dall. Uçucu Yağındaki Terpenlerin Distilasyon ve Ekstraksiyon Yöntemlerine Göre Miktarlarının Değişmesi</u>	12
3 <u>Uçucu Yağların Kolon Kromatografisi ile Fraksiyonlanması</u>	19
4 <u>Uçucu Yağların Sabit Isıda GSK ile Analizinde Kullanılan Sistemler</u>	22
5 <u>Uçucu Yağdaki Hidrokarbonların Sabit Isıda GSK ile Analizinde Kullanılan Sistemler</u>	23
6 <u>Uçucu Yağdaki Oksijenli Bileşiklerin Sabit Isıda GSK ile Analizinde Kullanılan Sistemler</u>	24
7 <u>Uçucu Yağların Isı Programlanması ile Analizinde Kullanılan Sistemler</u>	28
8 <u>Uçucu Yağların Analizinde Çok Kullanılan Kapiler Kolonlara Ait Sistemler</u>	31
9 <u><i>Stachys recta</i> ve <i>S. sylvatica</i> Uçucu Yağları - Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması</u>	35
10 <u><i>S. annua</i> Uçucu Yağı - Elde Edilen Maddelerin Fiziksel Özellikleri</u>	35
11 <u><i>S. germanica</i> Uçucu Yağı - GSK Analiz Sonuçları</u>	36
12 <u><i>Stachys</i> Türleri - Diterpenleri</u>	37
13 <u><i>Stachys</i> Türleri - Baykaleyin Yapısındaki Flavonoitleri</u>	39
14 <u><i>Stachys</i> Türleri - Skutellareyin Yapısındaki Flavonoitleri</u>	40
15 <u><i>Stachys</i> Türleri - İzoskutellareyin Yapısındaki Flavonoitleri</u>	41
16 <u><i>Stachys</i> Türleri - Fenol Asitleri</u>	42
17 <u><i>Stachys</i> Türleri - Alkaloitleri</u>	43
18 <u><i>Stachys</i> Türleri - Tohumdaki Sabit Yağa Ait Değerler</u>	45
19 <u><i>Stachys</i> Türleri - Diğer Maddeler</u>	47
20 <u><i>Stachys</i> Türleri : Tohumlarda Sabit Yağ Dışında Bulunan Diğer Maddeler</u>	47

TabloSayfa No.

21	Materyaldeki Uçucu Yağ ve Su Miktarları _____	72
22	Uçucu Yağın Fiziksel Özellikleri ve İndeks Tayinleri _____	72
23	<u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> Uçucu Yağı - Kromato- gramlarda Tespit Edilen Maddeler _____	75
24	<u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> Uçucu Yağı - MTHK Fraksiyonunda Bulunan Maddeler ve Tutulma Zamanları _____	77
25	<u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> Uçucu Yağı - OTMT Fraksiyonunda Bulunan Maddeler ve Tutulma Zamanları _____	81
26	<u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Bileşiklerin Fraksiyon ve Uçucu Yağdaki (%) Miktarları _____	84
27	<u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> - Bileşiklerin Fraksiyon ve Uçucu Yağdaki (%) Miktarları _____	88
28	<u>S. lavandulifolia</u> var. <u>lavandulifolia</u> ile <u>S. germanica</u> Uçucu Yağlarının Mukayesesi _____	91
29	Materyaldeki Uçucu Yağ ve Su Miktarları _____	94
30	Uçucu Yağın Fiziksel Özellikleri ve İndeks Tayinleri _____	94

H A Y A T H İ K A Y E S İ

1953 yılında Afyon'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Ankara'da yaptım. 1971 yılında Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'ne girdim. 1976 yılı Şubat döneminde mezun oldum. Aynı yıl Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakognozi Anabilim Dalı'na asistan olarak girdim. Halen aynı anabilim dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım. Evli ve bir çocuk babasıyım.

