

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEPE BOŞLUKLU KATI FAZ
MİKROEKSTRAKSİYONU SONRASI GAZ
KROMATOĞRAFİSİ-KÜTLE
SPEKTROMETRESİ İLE EKİNEZYANIN UÇUCU
BİLEŞENLERİNİN TAYİNİ

Meltem KAYA

Kasım, 2017
İZMİR

**TEPE BOŞLUKLU KATI FAZ
MİKROEKSTRAKSİYONU SONRASI GAZ
KROMATOĞRAFİSİ-KÜTLE
SPEKTROMETRESİ İLE EKİNEZYANIN UÇUCU
BİLEŞENLERİNİN TAYİNİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Meltem KAYA

Kasım, 2017

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MELTEM KAYA, tarafından **PROF. DR. MELEK MERDİVAN** yönetiminde hazırlanan “**TEPE BOŞLUKLU KATI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU SONRASI GAZ KROMATOĞRAFİSİ-KÜTLE SPEKTROMETRESİ İLE EKİNEZYANIN UÇUCU BİLEŞENLERİNİN TAYİNİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Melek MERDİVAN

Yönetici

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve tez çalışmam boyunca bilgi birikimini, değerli görüş ve tavsiyelerini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Melek MERDİVAN'a ilgi ve desteği için sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam sürecinde yardımlarını esirgemeyen Dr. Pelin Erdem ve doktora öğrencisi Paniz Tashakkori'ye,

Her zaman yanımda olan, hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme,

Sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Meltem KAYA

TEPE BOŞLUKLU KATI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU SONRASI GAZ KROMATOĞRAFİSİ-KÜTLE SPEKTROMETRESİ İLE EKİNEZYANIN UÇUCU BİLEŞENLERİNİN TAYİNİ

ÖZ

Ekinezya bitkisi, Kuzey Amerika kökenli endemik bir bitkidir. Sentezlediği sekonder metabolitler sayesinde tıbbi alanda kullanımı yaygındır. Bu çalışmada ekinezya bitkisinin çiçek kısmı (çanak ve yaprak) uçucu bileşenlerinin, tepe boşluklu- katıfaz mikroekstraksiyon (TB-KFME) yöntemi ile nitel ve yarı nicel analizlerini gerçekleştirilmiştir. TB-KFME yönteminde ticari KFME fiberleri (poliakrilat (PA), polidimetilsiloksan (PDMS), divinilbenzen/ karboksen/ polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS) ve polimerik iyonik sıvı bazlı KFME fiberleri (polimerik iyonik sıvı kloro, polimerik iyonik sıvı bis(triflorometilsulfonyl) imid) kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası uçucu bileşen analizi gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan her bir KFME fiberi için ekinezya çiçeğinde (çanak ve yaprak) tanımlanmış bileşik sayıları sırasıyla PA fiberi ile 75 ve 72; PDMS fiberi ile 71; DVB/CAR/PDMS fiberi ile 81 ve 83; PİS-Cl fiberi ile 69 ve 67; PİS-bis(triflorometilsulfonyl) imid fiberi ile 73 ve 75 ve hidrodistilasyon yöntemi sonrası 56-57 bileşik tanımlanmıştır. Seskiterpen hidrokarbonlarının alan yüzdesinin diğer terpen gruplarına göre daha fazla (monoterpen, monoterenoid, seskiterpenoid) olduğu görülmüştür. Ayrıca terpen bileşikleri dışında çok az oranda da olsa alkol, aldehit ve karboksilik asit gibi uçucu bileşiklere de rastlanmıştır. DVB/CAR/PDMS KFME fiberi, hem terpen bileşik yüzdesi hem de tanımlanan bileşik sayısı olarak en yüksek verime sağlayan KFME fiberi olarak belirlenmiştir. Her iki ekstraksiyon yönteminde, ekinezya çiçeği uçucu bileşen çanak yüzde alanı, yaprak yüzde alanından daha fazla bulunmuştur. Ana bileşikler olarak germacrene D, β -caryophyllene, α -humulene, δ -cadinene, caryophyllene oxide, α -muurolene ve (Z,E)-farnesol bileşikleridir. Ayrıca, α -pinene, α -phellandrene, limonene, α -copaene, β -cubebene, β -elemene, (Z)- α -farnesene, α -eudesmol, spathulenol, (Z,Z)-farnesol ve hexahydrofarnesylacetone bileşikleri de ikincil fazla oranda bulunmuşlardır.

Anahtar kelimeler: Ekinezya, uçucu bileşikler, KFME, GC/MS



**DETERMINATION OF VOLATILES IN ECHINACEA BY HEADSPACE
SOLIDPHASE MICROEXTRACTION COUPLED TO GAS
CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY**

ABSTRACT

Echinacea plant is an endemic plant of North American origin. Its use in medical field is common because of the secondary metabolites synthesized. In this study, qualitative and semi-quantitative analysis of components of Echinacea flower (bowl and leaf part, separately) was performed by headspace-solidphase microextraction (HS-SPME) method. Commercial SPME fibers (polyacrylate (PA), polydimethylsiloxane (PDMS), divinylbenzene/ carboxen/ polydimethylsiloxane (DVB / CAR / PDMS)) and polymeric ionic liquid based SPME fibers (polymeric ionic liquid-chloro, polymeric ionic liquid-bis(trifluorosulfonyl) imide) were used in HS-SPME method. After extraction, volatile component analysis was performed by gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS). For each SPME fiber which were used in this study, the tentatively identified compound numbers were in the echinacea flower bowl and flower leaf, respectively; 75 and 72 by PA fiber, 71 by PDMS fiber; 81 and 83 by DVB/CAR/PDMS fiber; 69 and 67 by PIL-Cl fiber; 73 and 75 by PIL- bis(trifluorosulfonyl) imide fiber and after hydrodistillation method 56-57 compounds were identified. The area percentage of sesquiterpene hydrocarbons was found higher than the other terpene groups (monoterpenes, monoterpeneoids, sesquiterpeneoids). In addition, volatile compounds such as alcohol, aldehyde and carboxylic acids have also been found at small ratio. The highest abundance with identified components was ensured by HS-SPME method using DVB/CAR/PDMS SPME fiber. The area percentage of volatile compounds obtained from flower bowl of echinacea volatile was slightly more than the flower leaf part of echinacea by the studied both extraction methods. Germacrene D, β -caryophyllene, α -humulene, δ -cadinene, caryophyllene oxide, α -muurolene and (Z,E)-farnesol as dominant compounds were detected. Besides, α -pinene, α -phellandrene, limonene, α -copaene, β -cubebene, β -elemene, (Z)- α -farnesene, α -eudesmol, spathulenol, (Z,Z)-farnesol and hexahydrofarnesylacetone were determined as secondary compounds.

Keywords: Echinecea, volatile compounds, SPME, GC/MS



İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Ekinezya.....	1
1.2 Esansiyel Yağlar.....	3
1.2.1 Esansiyel Yağları Oluşturan Bileşikler	4
1.2.2 Esansiyel Yağların Elde Ediliş Yöntemleri.....	6
1.2.2.1 Distilasyon Yöntemi	7
1.2.2.2 Ekstraksiyon Yöntemleri.....	8
1.3 İyonik Sıvılar.....	11
1.4 Bitkilerde Bulunan Uçucu Bileşenlerin Analizi İle İlgili Yapılmış Bazı Çalışmalar	12
1.5 Çalışmanın Amacı.....	14

BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE YÖNTEM..... 15

2.1 Materyal	15
2.1.1 Polimerik İyonik Sıvı Bazlı Sorbent Kaplama ve KFME Fiberlerinin Hazırlanması	15
2.1.2 Kromatografik Analiz	16
2.1.2.1 GC/MS Analizi	16
2.1.2.2 Ticari Fiberlerde Şartlama İşlemi.....	17
2.1.2.3 Bağlı Alıkonma İndekslerinin Hesaplanması	17

2.1.3 Örnek Hazırlama	18
2.2 Ekstraksiyon Yöntemleri.....	18
2.2.1 Hidrodistilasyon Yöntemi	18
2.2.2 TB-KFME Yöntemi	19
BÖLÜM ÜÇ - SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	20
3.1 TB-KFME Yönteminde KFME Fiberlerinin Optimizasyon Çalışmaları.....	20
3.1.1 Denge Zamanının Belirlenmesi.....	20
3.1.2 Ekstraksiyon Sıcaklığının Belirlenmesi	21
3.1.3 Ekstraksiyon Zamanının Belirlenmesi	22
3.1.4 TB-KFME Yönteminin Optimum Koşullarında Ekinezya Çanak ve Yaprak Verimi.....	25
3.2 Ekinezyada Bulunan Uçucu Bileşenlerin Analizi	26
3.2.1 TB-KFME ve HD Yöntemlerine Dayalı Olarak Ekinezyada Bulunan Uçucu Bileşenlerin GC/MS İle Belirlenmesi	31
3.2.2 Ekinezya Çiçeğinin Çanak ve Yaprak Uçucu Bileşen İçerikleri ve TB-KFME ve HD Yöntemlerinin Karşılaştırılması	34
BÖLÜM DÖRT- DEĞERLENDİRME	51
KAYNAKLAR	54

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 İzopren molekülü	4
Şekil 1.2 Bazı monoterpen ve seskiterpen bileşiklerinin molekül şekilleri	6
Şekil 1.3 KFME enjektörü	9
Şekil 1.4 Daldırmalı KFME yöntemi ile ekstraksiyon ve desorpsiyon işlemleri.....	10
Şekil 2.1 İyonik sıvı monomerleri ve çapraz bağlayıcı dikatyonik iyonik sıvıları kimyasal yapıları	15
Şekil 2.2 Thermo Scientific marka TRACE 1300 GC ve Thermo Scientific ISQ-QD Single Quadruple MS cihazı	17
Şekil 2.3 Ekinezya bitkisi ve çiçeğinin çanak kısmı	18
Şekil 2.4 Çalışmada kullanılan HD yöntemi düzeneği	19
Şekil 2.5 KFME fiberleri (A) PİS-Cl KFME fiberi, (B) DVB/CAR/PDMS KFME fiberi ve (C) TB-KFME deneysel düzeneği.....	19
Şekil 3.1 Ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde denge zamanının etkisi	21
Şekil 3.2 PA KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon sıcaklığının etkisi	22
Şekil 3.3 PİS-Cl KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon sıcaklığının etkisi etkisi	22
Şekil 3.4 PA KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon zamanının etkisi	23
Şekil 3.5 PDMS KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon zamanının etkisi	23
Şekil 3.6 DVB/CAR/PDMS KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon zamanının etkisi	24

Şekil 3.7 PİS-Cl KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon zamanının etkisi	24
Şekil 3.8 PİS-NTF ₂ KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon zamanının etkisi	25
Şekil 3.9 Ekinezya çiçeğinin çanak kısmının HD ve PA, PDMS, DVB/CAR/PDMS fiberleri kullanılarak TB-KFME sonrası GC/MS kromatogramları	27
Şekil 3.10 Ekinezya çiçeğinin çanak kısmının PİS-Cl, PİS-NTF ₂ fiberleri kullanılarak TB-KFME sonrası GC/MS kromatogramları	28
Şekil 3.11 Ekinezya çiçeğinin yaprak kısmının HD ve PA, PDMS, DVB/CAR/PDMS fiberleri kullanılarak TB-KFME sonrası GC/MS kromatogramları	29
Şekil 3.12 Ekinezya çiçeğinin yaprak kısmının PİS-Cl, PİS-NTF ₂ fiberleri kullanılarak TB-KFME sonrası GC/MS kromatogramları.....	30

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Terpenlerin sınıflandırılması.....	5
Tablo 1.2 Esansiyel yağ eldesinde kullanılan yöntemler	7
Tablo 1.3 Bazı iyonik sıvılar	11
Tablo 3.1 KFME Fiberleri optimum çalışma koşulları.....	26
Tablo 3.2 Ekinezya çiçeğinde çanak kısmında bulunan uçucu bileşiklerin (TB-KFME yöntemi ile).....	36
Tablo 3.3 Ekinezya çiçeğinde çanak kısmında bulunan uçucu bileşikler (HD yöntemi ile)	40
Tablo 3.4 Ekinezya çiçeğinde yaprak kısmında bulunan uçucu bileşikler (TB-KFME yöntemi ile)	43
Tablo 3.5 Ekinezya çiçeğinde yaprak kısmında bulunan uçucu bileşikler (HD yöntemi ile)	47
Tablo 3.6 Ekinezya çiçeğinde TB-KFME ve hidrodistilasyon sonucu bulunan ve tanımlanan bileşik sayıları.....	50
Tablo 3.7 Ekinezya çiçeğinde TB-KFME ve hidrodistilasyon sonucu tanımlanan bileşiklerin grup dağılımı (% alan)	50



BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Ekinezya

Hastalıkları önlemek ve tedavi sağlamak amacıyla, eski çağlardan beri kullanılan tıbbi ve aromatik bitkiler günümüzde gıda sanayi, kozmetik sektörü, tıbbi alanlar, peyzaj, bitkisel boyamacılık gibi birçok sektörde kullanılması sayesinde ekonomik bir öneme sahiptir (Janick ve Whipkey, 2007). Dünya nüfusunun hızla artması, ihtiyaçların çeşitliliği ve çoğalması, insan sağlığının korunması, doğal ürünlere olan yönelim gibi faktörler ile tıbbi ve aromatik bitkilerin önemini artırmaktadır (Polatçı ve Tarhan, 2009).

Tıbbi ve aromatik bitkiler arasında önemli bir yere sahip olan ekinezya türleri, Asteracea familyasına ait Kuzey Amerika kökenli tıbbi bir bitkidir (Bruneton, 1999). Kuzey Amerika bozkırlarında yaygın olarak bulunmaktadır ve yerli halk tarafından yıllarca yara ve yanık iyileştirici, ağrı kesici, öksürük, gribal enfeksiyonlar gibi dahili ve harici birçok hastalığın tedavisinde kullanılmıştır (Muntean ve ark 1998). Günümüzde anti-bakteriyel, anti-flamatuvar, bağışıklık sistemi güçlendirici özelliği ve yara iyileştirmedeki etkileri kanıtlanmıştır (Gruenwald ve ark., 2004).

İngilizce adı “Cone Flower” olarak bilinen ekinezya türleri, ülkemizde ise ekinezya, kirpibaşı, erguvani kirpibaşı, kirpiotu, samson kökü gibi çeşitli isimlerle adlandırılmaktadır (Mat, 2002). “*Echinos*” (diken veya kirpi) kelimesinden türetilmiş olan ekinezya kelimesi Yunanca kökenlidir. Çiçek tablasının dikenimsi yapısı nedeniyle bu ismi almaktadır (Mistikova ve Vaverkova, 2007). Boyları 60 cm'yi aşabilen, genellikle dikey konumda büyüyen basit veya dallanmış gövdeye sahip, çok yıllık otsu bir bitkidir. Yaprak ve gövde hafif tüylüdür. Dallar bir sap ve ucunda bir çiçek tablasıyla son bulur. Çiçek tablaları koni şekline benzer, içerisinde tohumları barındırır. Bu tohumlar dikenimsi, ‘v’ şeklindedir. Taç yapraklar bu tablanın etrafında dairesel bir şekilde sıralanmıştır. Renkleri sarı, mor, kırmızı, sarı, beyaz

olabilir. Yaz başlangıcında çiçeklenmeye başlar ve yılda iki kez hasat edilebilirler. Karasal iklim tipine uygunluk gösterirler (Tanrıkulu, 2015).

Ekinezya bitkisinin ilk taksonomik sınıflandırılması 1968 yılında Mc Gregor tarafından yapılmış olup 9 tür altında toplanmıştır (*E. angustifolia*, *E. angustifolia*, *E. angustoliavar. strigosa*, *E. atrorubens*, *E. laevigata*, *E. pallida*, *E. paradoxa*, *E. Paradoxa var. neglecta*, *E. purpurea*, *E. Sanquinea*, *E. tenneseensi*). Ancak, yalnızca 3 tür (*E. angustifolia* DC, *E. pallida* Nutt, *E. purpurea* L. Moench) günümüzde tıbbi alanda kullanılmaktadır. Bitkinin kök, gövde ve yaprakları türünün özelliğine bağlı olarak kullanıma uygundur (Mazza ve Cottrell, 1999).

Kuzey Amerika'nın endemik bitkisi olan ekinezya, günümüzde tıbbi bitki endüstrisinin önemli bir yerine sahip olmakla birlikte, Güney Amerika, Rusya, Kanada, Avrupa'nın birçok ülkesi, Afrika gibi dünyanın birçok yerine yayılmıştır ve kültür çalışmaları yapılmaktadır. Özellikle Almanya, Avustralya, Yeni Zelanda, Rusya bu bitkinin tarımında oldukça ilerlemiş ülkelerin başında yer almaktadır (Letchamo ve ark., 2002). G. Madaus 1939 yılında ilk kez *E. purpurea* tohum üretimini gerçekleştirmiştir. 1950-1960 yılları arasında Avrupa ve Rusya'da bazı türler yetiştirilmeye başlanmıştır. Ülkemizde ilk kültür çalışmaları, 2003 yılında Zeytinburnu Tıbbi Bitkiler Bahçesi'nde, diğer bir çalışma ise 2005 yılında Su Ürünleri Ziraat Fakültesi Tıbbi Aromatik Bitkiler Araştırma ve Uygulama Çiftliğinde başlamış olup iklim koşullarına uygunluğu saptanmış ve ülkemizde her geçen yıl ekim alanları arttırılarak ekonomik bir önem kazanmıştır (Tanrıkulu, 2015).

Yetiştirme döneminde sentezlediği sekonder (ikincil) metabolitler sayesinde tıbbi bitkiler birbirinden ayrılmakta ve madde çeşitliliğine göre spesifik özellikler kazanmaktadırlar. Ekinezya türleri farklı sekonder metabolitler bulundurmaktadır ve tıbbi amaçla kullanılmaktadırlar (Mat, 2002). Ekinezyada bulunan sekonder metabolitler; fenolik bileşikler, flavanoitler, uçucu yağlar, lipit bileşikler, azotlu bileşenler, polisakkaritler, kalsiyum, bakır, alüminyum, demir, bakır, magnezyum, potasyum, A, E ve C vitaminleridir. Belirtilen metabolitler bitkinin türüne, yetiştirildiği kültüre, uygulanan işlemlere göre farklı miktar ve oranlarda toprakaltı

ya da toprak üstü kısımda bulunmaktadır (Davies 2010, Mat 2004). Yapılan araştırmalar sonucunda, ekinezya türleri için uçucu yağ bileşenleri olarak ana terpenik bileşikler germacrene D, β -myrcene, α -pinene ve β -pinene olarak belirlenmiştir (Gülpınar, 2009).

Tıbbi olarak kullanıma uygun olan *E. angustifolia*, *E. pallida*, *E. purpurea* türleri antioksidan, antiviral, antiinflamatuvar ve immunostimular etkiye sahip olduğu kanıtlanmaktadır (Lee ve Scagel, 2010). Soğuk algınlığı ya da grip gibi üst solunum yolları hastalıklarında fagositik etki yaparak hastalığa sebep olan etmenlere karşı saldırı konumunda olup onları yok etmektedirler. Ancak sürekli kulamı fagosit etki nedeniyle serbest radikallerin artışına sebep olabileceğinden zararlı etkilere neden olabilmektedir (Percival, 2000). Ayrıca romatizma, kireçlenme, yaraların iyileştirilmesi gibi alanlarda tek başına ya da diğer ilaçlar ile birlikte kullanımında etkin sonuçlar göstermektedirler (Muntean ve ark., 1998; Lee ve ark., 2009). Kök drogunun hafif aromatik kokusu olmakla birlikte, ağızda önce hafif tatlı daha sonra acılaşıp ve son olarakta alkamitlere bağlı olarak dilde karıncalanma hissi oluşturmaktadır. Böylelikle hafif anestezi etki medya gelmektedir (Zeybek ve Haksel, 2010).

Ekinezya türleri kök ve toprak üstü kısımlar olmak üzere, ekstrat ya da toz halde kapsül içinde kullanımı yaygındır. Amerika diyet ürünü, Avrupa'da ise ilaç olarak eczanelerde satışı yapılmakta (Mat, 2002) ve özellikle *E.purpure* dan yapılmış, ilaçlarda kullanımının yanı sıra 280'i aşkın üründe bulunmaktadır. Merhem, diş macunları, sıvı-kuru ekstrat losyon, krem bu ürünlerin arasındadır (Adam, 2002).

1.2 Esansiyel Yağlar

Esansiyel yağlar, oda sıcaklığında genellikle sıvı halde bulunan, renksiz veya açık sarı renge sahip, keskin kokulu ve kendine has lezzeti olan birçok bileşenden meydana gelmiş, bitkinin kendine özgü özelliklerini sağlayan bileşiklerdir (Sevinç ve Merdun, 1995). Görünümleri sabit yağlara benzer ve onlar gibi su yüzeyinde ince bir

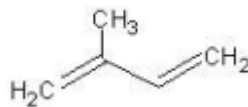
tabaka oluştururlar, ancak yapısal olarak oldukça farklıdırlar ve oda koşullarında kolaylıkla buharlaşabilirler (Bal, 2001).

Geçmişte önemli medeniyetlerde yaygın kullanım alanı olan uçucu yağlar, günümüzde kozmetik, parfüm, gıda sektörlerinde ve temizlik ürünlerinde, farmakolojide kullanılmaktadır. En yaygın doğal aromalar olarak kullanılmaktadırlar. Esansiyel yağların rahatlatıcı etkisi sayesinde, son yıllarda aroma terapilerdeki kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır (Ayben, 2008). Bitkinin kök, gövde, yaprak, tohum veya meyvesinden elde edilebilirler (Ceylan, 1983).

Esansiyel yağlar, antiseptik, antimikrobiyel, antifungal, antioksidan, antiviral, uyarıcı, bağışıklık sistemini güçlendirici gibi özellikler göstermektedirler. Tarçın, kekik, lavanta, karanfil, geyik otu gibi bitkiler en antiseptik yağlardır ve yapılarındaki limonene, α -pinene gibi uçucu bileşenler antibakteriyel ve antifungal özellik göstermektedir (Grassmann ve Elstner, 2003). Bu zellikler bitkinin türüne, yetiştirildiği ortam şartlarına göre farklılıklar göstermektedir. Gl, lkemizde en çok üretimi yapılan uçucu yağ bitkisidir (Tanker ve şarer, 1976).

1.2.1 Esansiyel Yağları Oluşturan Bileşikler

Esansiyel yağlar, temel olarak terpenler ve fenilpropenler olarak sınıflandırılmaktadırlar. Temel birimleri beş karbondan oluşan izoprendir (2-metil-1,3-bütadien). Genel formülleri $(C_5H_8)_n$ şeklindedir. şekil 1.1’de izopren molekül şekli gösterilmiştir. İzoprenler birleşme sayılarına göre mono-, seski-, di-, ...vb. gibi ön ekler olarak adlandırılırlar ve halka yapısı, çift bağın bulunup bulunmaması, oksijenin bulunup bulunmaması olarak terpenler trevlendirilir ve terpenoidler olarak adlandırılırlar (Lee ve ark., 2004).

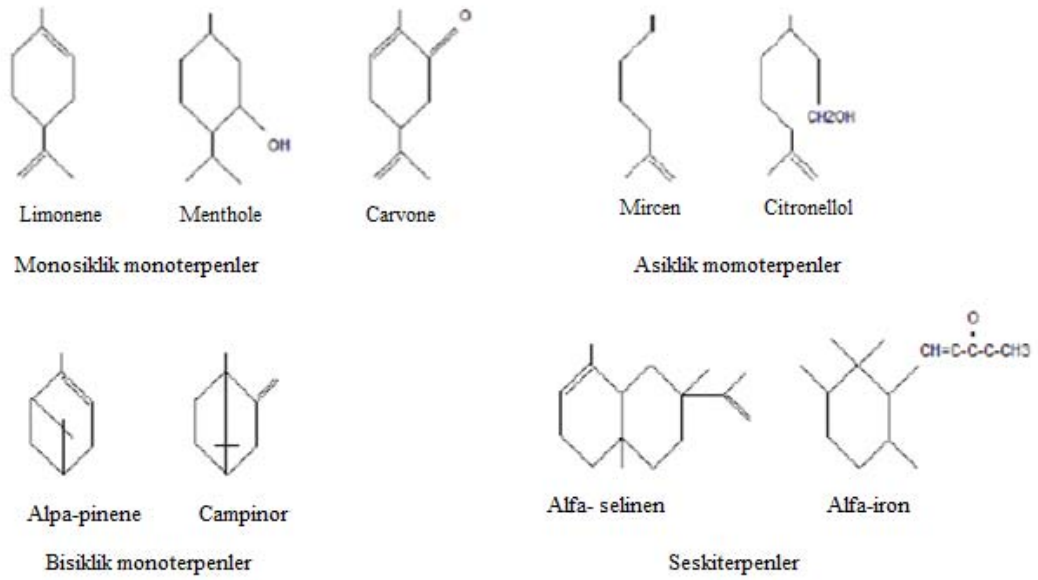


şekil 1.1 İzopren molekülü

Tablo 1.1 Terpenlerin sınıflandırılması

Bileşik Sınıfı	Kapalı Formül	İzopren Sayısı	Bileşik
Hemiterpen	C ₅ H ₈	1	İzopren
Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	2	Limonene
Seskiterpen	C ₁₅ H ₂₄	3	α -Bisabolene
Diterpen	C ₂₀ H ₃₂	4	Fitan
Sesterterpen	C ₂₅ H ₄₀	5	Haslen
Triterpen	C ₃₀ H ₄₈	6	Squalene
Tetraterpen	C ₄₀ H ₆₄	8	Carotene

Terpenlerin sınıflandırılması Tablo 1.1’ de ve molekül şekilleri Şekil 1.2’ de verilmiştir. Monoterpenler, genellikle uçucu yağın %90’ından fazlasını oluşturan kısımdır. Monoterpen hidrokarbonlar, asiklik, monosiklik ve bisiklik olmak üzere 3 çeşittir ve oranı fazla olan bileşiklerdir. Alkoller (linalool, geraniol, terpinene-4-ol, vb.), aldehytler (geranial, neral, vb.) ketonlar ((S)(+)-carvone, (-)-menthone, vb.), esterler, eterler (1,8-cineole), fenoller ve peroksitler düzenli yapıda ki mono terpenleri oluşturan diğer bileşiklerdir. Seskiterpen hidrokarbonlar, uçucu yağların bileşimini oluşturan diğer önemli bileşiklerdir (Grassman ve Elstner, 2003; Wallace, 2004; Özgüven ve Kırıcı, 1999; Dorman ve Deans, 2000). Aromatik bileşikler (anethole, estragole) ise, terpenlerden sonra en fazla bulunan ve öneme sahip bileşikler olup tat ve koku özellikleri sayesinde sentez reaksiyonlarında etkin bir role sahiptirler (Baydar, 2009).



Şekil 1.2 Bazı monoterpen ve sesquiterpen bileşiklerinin molekül şekilleri (Sevinç ve Merdun, 1995)

1.2.2 Esansiyel Yağların Elde Ediliş Yöntemleri

Birçok alanda, farklı amaçlarla kullanılan esansiyel yağlar, geçmişten bu güne çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. Destilasyon, ekstraksiyon ve presleme yöntemi yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır (Kılıç, 2008). Elde edilecek ürünün kullanım amacına göre uygun yöntemin seçilmesi önemlidir. Destilasyon çeşitlerinden özellikle su buharı destilasyonu geçmişte yaygın olarak kullanılmasına rağmen, uzun süreli ve maliyetinin yüksek olması sebebiyle günümüzde ekstraksiyon yöntemlerinin kullanılması daha çok yaygınlaşmaktadır (Bakkali, Averbek ve Idaomar, 2008). Tablo 1.2’ de esansiyel yağların elde ediliş yöntemleri verilmiştir.

Tablo 1.2 Esansiyel yağ eldesinde kullanılan yöntemler (Kılıç, 2008; Sankarikutty, Narayanan, 1993)

Yöntemin Adı	Çeşitleri
Damıtma(distilasyon):Bileşenlerin kaynama noktası farkından yararlanılarak uygulanan ayırma işlemidir.	Su ile damıtma (Hidrodestilasyon) Su buharında damıtma Vakum altında damıtma
Ekstraksiyon: Uçucu yağın çözücü içerisinde çözdürülmesi uygulanan ayırma işlemidir.	Çözücü ekstraksiyonu Süperkritik sıvı ekstraksiyonu Mikrodalga yardımıyla ekstraksiyon Sıkıştırılmış çözücü ekstraksiyonu Katı faz mikro ekstraksiyon Çok yönlü ekstraksiyon
Presleme (mekanik ekstraksiyon): Maddenin hidrolik pres altında sıkıştırılması ile uçucu yağların ayrılma işlemidir.	

1.2.1.2 Distilasyon Yöntemi

Distilasyon yöntemi, bileşenlerin kaynama noktası farkına dayanılarak uygulanan yöntemdir. Uçucu bileşenlerin elde edilmesinde en yaygın kullanılan yöntem ise, su distilasyonu (HD) yöntemidir. Uçucu bileşenlerine ayrılmak istenen bitkisel madde kaynatma işlemi sonrası bozunmaması gerekir. Cam balon içerisinde bitki yaklaşık olarak 2-8 saat arasında kaynatılır. Su buharı ile birlikte, bitki içerisinde bulunan yağ molekülleri soğutucuda yoğunlaştırılarak en son aşamada sudan ayrılır. Bitkinin kuru ve toz halde olması daha etkin bir sonuç sağlar (Linskens ve Jackson, 1997). Ancak

elde edilen yağ miktarı düşük olup, yüksek sıcaklık nedeniyle bozunmalar meydana gelebilir (Fakhari, Salehi, Heydari, Ebrahimi ve Haddad, 2005).

1.2.2.2 Ekstraksiyon Yöntemleri

Ekstraksiyon yöntemi, genel anlamda, esansiyel yağ içeren bitkinin, bir çözücü içerisinde çözdürülmesi ile bileşenlerine ayrılma işlemi olarak tanımlanmaktadır. Distilasyon yönteminde uygulanan yüksek sıcaklıklar, uçucu bileşenlerin verimini azaltması ve yapısında bozunmalar meydana getirmesi sonucu ekstraksiyon yönteminin kullanımını, esansiyel yağların eldesinde daha avantajlı hale getirmiştir (Polat ve Ötles, 1997). Esansiyel yağların eldesi ve bileşenlerinin belirlenmesinde geleneksel ve son yıllarda gelişen yeni yöntemler kullanılmaktadır.(Ceylan, 1987; Moyler, 1993). Ancak geleneksel yöntemlerde, molekül ağırlığı düşük uçucu bileşenler, yoğunlaştırma işlemi sırasında veriminin azalması ve ekstraksiyon sonrası çözücü varlığı dezavantajlar meydana getirdiği için modern yöntemlere eğilim artmaktadır (Cellat, 2011).

Geleneksel yöntemlerin dezavantajlarını minimize etmeye yönelik olan mikroekstraksiyon yöntemleri sayesinde hızlı örnek hazırlama, kullanılan organik çözücü miktarının azalması, zenginleştirme oranının yüksek olması, ekstraksiyon sonrası örneğin doğrudan analitik cihaza (gaz kromatografisi (GC) veya yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)) enjekte edilebilmesi gibi avantajlar sağlamaktadır (Alver, Demirci ve Özçimder, 2012).

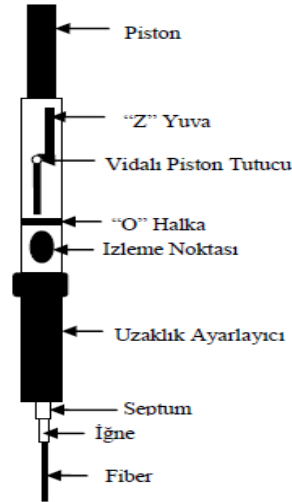
➤ Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi;

Arthur ve arkadaşları tarafından 1990 yılında geliştirilen *katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi (KFME)*, günümüzde yaygın kullanılan mikroekstraksiyon yöntemlerinden birisidir (Arthur ve Pawliszyn, 1990). KFME tekniği, çözücü gerektirmemesi, hızlı uygulanabilir ve hassas oluşu, çevreye zarar vermemesi gibi avantajlara sahiptir. Gıda, çevresel ve biyolojik analizlerde kullanımı oldukça yaygındır. Temeli adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemine dayanır. Zenginleştirme,

matriksten ayırma ve tayin işlemleri tek basamakta gerçekleşmektedir (Kataoka, 2011).

KFME yönteminde, en etkin rol silika üzerine farklı polaritelerde maddeler ile kaplanmış olan KFME fiberlerine aittir. Ekstraksiyon işlemi bu fiber üzerinde gerçekleşir ve örnekte bulunan bileşenler polaritelerine göre, uygun ekstraksiyon sıcaklığında fiber üzerinde adsorbe olup, uygun sıcaklıktaki analitik cihazda fiber yüzeyinden ayrılırlar. Ticari olarak geliştirilmiş olan fiberler polaritelerine göre farklı maddelerin analizinde kullanılmışlardır (Huang, Tai, Zhou ve Jiang, 2004), (Zeng, J. B., Chen, J.M., Wang Y.R., Chen W.F., Chen, X. ve Wang, X.R., 2008), (Mohammadi, Yamini ve Alizadeh, 2005), (Wu, Mullett ve Pawliszyn, 2002), (Djozan, Assadi ve Haddadi, 2001). Aşağıda polaritelerine göre bazı ticari fiber örnekleri verilmiştir.

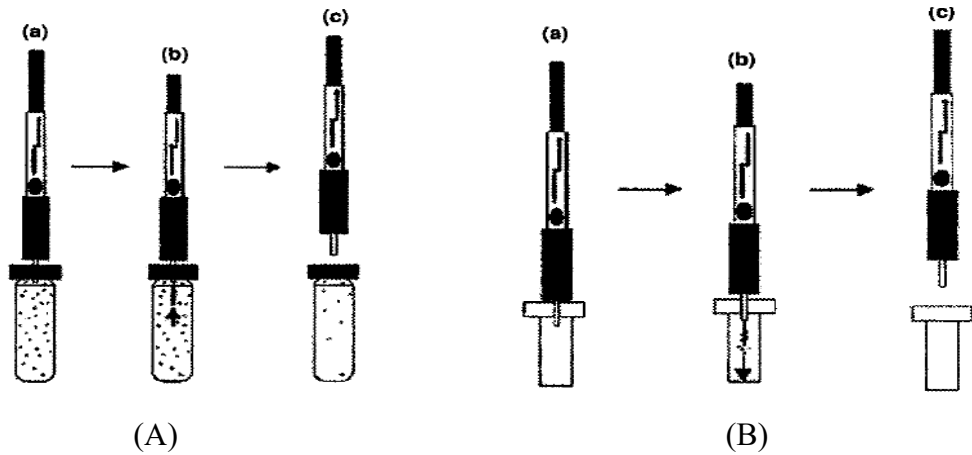
- Polar olmayan: Polidimetilsiloksan/Karboksen/polidimetilsiloksan (PDMS/CAR/PDMS)
- Orta polarite: Polidimetilsiloksan/divinil benzen (PDMS/DVB)
- Polar: Poliakrilat (PA)



Şekil 1.3 KFME enjektörü (Alver, Demirci ve Özçimder, 2012)

Şekil 1.3' te katı faz mikroekstraksiyon enjektörü gösterilmiştir. Polimerik madde ile kaplanan fiber, enjektörün içine yerleştirildikten sonra enjektör örneğin bulunduğu ortama yerleştirilir ve piston aşağıya itilerek uç kısımdan fiberin çıkması sağlanır. Uygun ekstraksiyon koşulları sağlanıp, ekstraksiyon işlemi sona erdirildiğinde piston yukarıya çekilerek fiber içeriye alınır. GC yada HPLC cihazına enjektör ile desorpsiyon işlemi uygulanır (Fuster, Beltran, Lopez ve Hernandez, 2005), (Aulakh, Malik ve Mahajan, 2005), (Dong, Zeng ve Yang, 2005), (Rodriguez, Manes ve Pico, 2003).

KFME, tepe boşluklu ekstraksiyon (TB-KFME) ve doğrudan daldırmalı ekstraksiyon olmak üzere iki farklı şekilde uygulanmaktadır (Şekil 1.4). Daldırmalı ekstraksiyonda fiber, sıvı örnek içerisine daldırılarak ekstraksiyon işlemi sağlanır. TB- KFME ekstraksiyonda ise, örnek fiber ile temas halinde değildir ve örnek ile fiber arasındaki buhar etkileşimine dayanmaktadır. Katı, sıvı veya gaz örnek kullanılabilir. Uçucu madde tayini, aroma, koku analizleri, kan-biyolojik sıvı, ilaç gibi madde üzerindeki çözücü tayini gibi işlemlerde uygulanabilen bir yöntemdir. Örnek hazırlama süresi oldukça kısadır (Olariu, Vione, Grinberg ve Arsene, 2010; Dietz, Sanz ve Camara, 2006; Kataoka, Lord ve Pawliszm, 2000; Pawliszyn, 1995; Mester ve Sturgeon, 2005).



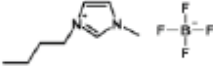
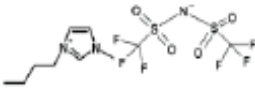
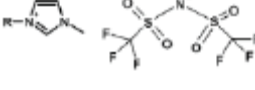
Şekil 1.4 Daldırmalı KFME yöntemi ile ekstraksiyon (A) ve desorpsiyon (B) işlemleri. (Ekstraksiyon işlemi (A): KFME enjektörü vial içerisine daldırılır (a). Fiber ile örnek madde uygun sıcaklık ve sürede bekletilir, örnekteki bileşenler fibere aktarılır (adsorpsiyon) (b). Fiber enjektöre çekilir ve

vialden alınır (c). Desorpsiyon işlemi (B): KFME enjektörü gaz kromatografisi (GC) cihazında enjeksiyon portuna yerleştirilir (a). Fiber üzerine yapışan bileşenler, GC ye aktarılır (desorpsiyon) (b). Fiber, enjektörün içine çekilerek GC'den alınır (c) (Supelco, 2001)

1.3 İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar, 100 °C'nin altında eriyen, anyon ve katyondan oluşmuş tuzlardır (LaNieve, 2006; Lindman, Karlström, ve Stigsson, 2010; Wasserscheid ve Welton, 2008; Zhang, Sun, He, Lu, ve Zhang, 2006). Katyonlar (imidazolyum, pirazolyum, fosfonyum, pirazolyum, vb.), anyonlara (halojenürler, tetrafloroborat, etanoat, vb.) göre daha büyük yapıdadırlar. Katyon ve anyon türlerinin farklı kombinasyonlar ile, farklı özellikte iyonik sıvılar oluşturulabilir (Seddon, Stark ve Torres, 2000). Tablo 1.3'te yaygın kullanılan bazı iyonik sıvılara örnekler verilmiştir.

Tablo 1.3 Bazı iyonik sıvılar (Aki, Mellein, Saurer ve Brennecke, 2004)

İyonik sıvı	Yapısı	Kısa adı
1-Butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat		[bmim][PF ₄]
1-Butil-3-metilimidazolyum bis (triflorometilsulfonyl) İmid		[bmim][NTF ₂]
1-Butil-3-metilimidazolyum triflat		[bmim][TfO]
1-octil-3-metilimidazolyum bis[(triflorometil) sulfonyl]imid; R=C ₈ H ₁₇		[omim][NTF ₂]

İyonik sıvıların, iyi termal kararlılık, uçuculuğunun düşük oluşu, solvatasyon özellikleri ve elektriksel iletkenlik gibi ayırt edici özellikleri bulunmaktadır. (Hou, Guan ve Di, 2011).

İyonik sıvıların çeşitli kombinasyonlarının sağlanabilmesi ve buna bağlı olarak kendine özgü özellikler ortaya çıkarması sonucu analitik uygulamalar (KFME-GC yönteminde sabit faz olarak, ekstraksiyon işlemlerinde çözücü olarak), elektroanalitik uygulamalar (yakıt hücreleri, sensörler ve bataryada elektrot olarak), çözücülerde (katalizör, biyokataliz, polimerizasyon ve nano parçacık sentezi uygulamalarında), ısı depolama uygulamaları (termal akışkanlar), yağ katkıları (yağlayıcılar, yakıt katkıları), elektroelastik malzemeler (yapay kaslar, robotikler) gibi çeşitli alanlarda kullanımı oldukça yaygındır (Shukla ve Saha, 2013).

1.4 Bitkilerde Bulunan Uçucu Bileşenlerin Analizi İle İlgili Yapılmış Bazı Çalışmalar

Uçucu bileşenlerin belirlenmesi amacıyla, bazı bitki, bitki çayları gibi örneklerle uygulanmış KFME-GC yöntemi ile ilgili bazı çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

KFME yöntemi birçok gıdanın uçucu bileşen tayini çalışmalarında uygulanmıştır. Kıvanç ve Elmacı tarafından Türk kahvesi ile gerçekleştirilmiş çalışmada PA, PDMS/DVB, DVB/CAR/PDMS ve CAR/PDMS ticari KFME fiberleri kullanılarak TB-KFME-GC yöntemi ile Türk kahvesinin uçucu bileşenleri tayin edilmiş ve en uygun fiberin DVB/CAR/PDMS olduğunu saptanmıştır (Kıvanç ve Elmacı, 2014).

Gülsoy ve Çığva tarafından diken ardıç kozaklarıyla yapılmış çalışmada ise KFME-GC/MS yöntemi ile 35 farklı uçucu bileşen tanımlanmıştır ve β -myrcene, α -pinene ve limonene temel uçucu bileşen olarak belirlenmiştir (Gülsoy ve Çığva, 2016).

Cottrell ve Mazza ekinezya türlerinde (*E. angustifolia*, *E. pallida*, ve *E. purpurea*) kök, gövde, yaprak ve çiçek kısımlarında uçucu bileşenlerin tayini GC/MS kullanılarak gerçekleştirmişlerdir ve toplam 70 bileşen saptamışlardır. Ekinezya türlerinden bağımsız, genel olarak belirledikleri bileşen türleri, asetaldehit, dimetil sülfat, camphene, hekzanal, β -pinene ve limonene dir. En fazla alana sahip bileşenler olarak β -myrcene, α -pinene, limonene, camphene, β -pinene, trans-ocimene, 3-hekzen-1-ol, 2-metil-4-pentanal belirlenmiştir. Aldehitler, kökte % 41-57, yaprakta %19-29, gövde ve çiçekte ise %6-14 oranında olup, terpenoidler (α -pinene, β -pinene, β -myrcene, ocimene, limonene ve camphene) ise kökte %6-21, yaprakta %46-58, gövde çiçekte %81-91 oranlarında bulunmuşlardır. 12 alkol, 7 ester, 14 hidrokarbon, 6 keton ve 7 diğer tür ve terpenoidler olmak üzere tanımlanmış toplam bileşen sayısı 70 tir (Mazza ve Cottrell, 1999).

Mirjalili ve arkadaşları, İran’ da yetiştirilen 3 farklı tür ekinezyanın uçucu bileşenlerini hidrodistilasyon yöntemi sonrası GC kullanarak incelemişlerdir. *E. purpurea*, *E. angustifolia* ve *E. pallida* türlerinin sırası ile esansiyel yağ oranları ağırlıkça % 0,2, % 0,08 ve % 0,1 olarak belirtmişlerdir. GC/MS (DB-1 kapiler kolonu) kullanılarak analizi gerçekleştirmişler ve *E. purpurea* ve *E. angustifolia* için 36 ve *E. pallida* için 30 bileşen tanımlamışlardır. En yüksek oranlar *E. purpurea*’da belirlenmiş olup % 6,4 oranında monoterpen, %70,9 oranında seskiterpen bulunduğu belirtilmiştir. Tüm türlerde ana bileşeni germacrene D oluşturmaktadır. Diğer temel bileşenler, β -caryophyllene, δ -cadinene, α -humulene, β -bisabolene ve δ -guaiene olarak sıralandırılmıştır (Mirjalili ve ark., 2006).

Nyalambisa ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olan çalışmada, Güney Afrika’da yetiştirilen ekinezya türlerinin yaprak ve köklerindeki uçucu bileşenleri ve biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmada uçucu bileşenlerin tayini amacıyla hidrodistilasyon yöntemini kullanmışlar ve ekstrakte edilen ekinezyanın analizini GC/MS ile gerçekleştirmişlerdir. Ekinezya türlerinde, kök ve yapraklar kurutulmuş olarak kullanılmış ve sırası ile ağırlıkça % 0,9 ve % 0,24 oranlarında esansiyel yağ bulunmuştur. Yaprakta 25, kökte 31 bileşen türü saptanmış olup, her ikisinde de ana

bileşen türleri olarak germacrene D, naphthalene, caryophyllyene oxide, α -phellandrene ve α -cadinol belirlemişlerdir (Nyalambisa ve ark., 2016).

Thappa ve arkadaşları çalışmalarında, ekinezyanın uçucu bileşenlerinin tayini amacıyla hidrodistilasyon yöntemini kullanmışlardır ve GC/MS ile analizi gerçekleştirmişlerdir. Esansiyel yağların çoğunlukla terpen hidrokarbonlarının oluşturduğunu (% 60-70) belirtmişler ve ana bileşenler olarak α -pinene, β -pinene, myrcene, limonene, β -caryophyllene ve germacrene D olarak saptamışlardır (Thappa ve ark., 2004).

1.5 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, TB-KFME yöntemi kullanılarak, GC/MS ile, ticari (PA, PDMS ve DVB/CAR/PDMS) fiberler ve laboratuvarında hazırlanmış polimerik iyonik sıvı bazlı fiberler (PİS-Cl ve PİS-NTF₂) kullanılarak ekinezya bitkisi çiçeği, yaprak ve çanak kısmındaki uçucu bileşenlerinin nitel ve yarı nicel analizi amaçlanmıştır. Çalışmanın aşamaları aşağıda verildiği şekildedir.

1. Ekinezya çiçeğinin yaprak ve çanak kısmının uçucu bileşenlerinin tanımlanması için ticari ve laboratuvarında hazırlanmış fiberlerin optimizasyonu (denge zamanı, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon zamanı)
2. Hidrodistilasyon yöntemi ile ekinezya yaprak ve çanak ekstraktının elde edilmesi
3. Ekinezya çiçeğinin yaprak ve çanak kısımlarının uçucu bileşenlerinin TB-KFME-GC/MS ve HD-GC/MS ile analizi, bileşenlerin tanımlanması
4. Çanak ve yaprak kısımlarının bileşenlerinin karşılaştırılması, ticari ve el yapımı fiberlerin karşılaştırılması, KFME ve HD yöntemlerinin karşılaştırılması

BÖLÜM İKİ

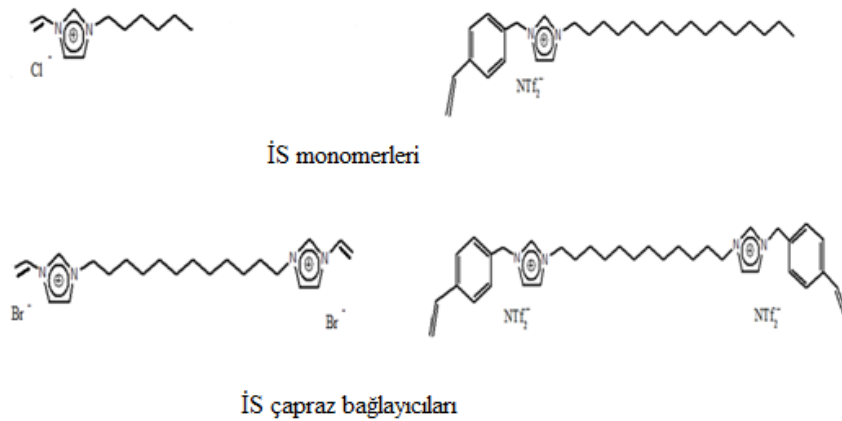
MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

Çalışmada uçucu bileşenlerinin tayini amacıyla materyal olarak ekinezya (*echinacea angustifolia*) bitkisinin çiçek kısmı kullanılmıştır. İzmir’de bulunan yerel aktardan kurutulmuş haliyle temin edilmiştir.

2.1.1 Polimerik İyonik Sıvı Bazlı Sorbent Kaplama ve KFME fiberlerin Hazırlanması

1-vinilbenzil-3-hegzadesil imidazolyum bis[(triflorometil)sulfonil] imid (VBHDIM-NTF₂) iyonik sıvı monomeri ve 1,12-di(3-vinilbenzilimidazolyum) dodekan bis[(triflorometil)sulfonil] imid (DVBIM)₂C₁₂2NTF₂) dikasyonik iyonik sıvı çapraz bağlayıcısı PİS-NTF₂ KFME fiberi ve 1-vinil-3-hegzilimidazolyum klorür iyonik sıvı monomeri ve 1-12-di(3-vinilimidazolyum)dodekan dibromür dikasyonik iyonik sıvı çapraz bağlayıcısı PİS-Cl KFME fiberinin hazırlanmasında kullanılmış olan bileşiklerdir ve kimyasal yapıları Şekil 2.1’de verilmiştir (Joshi ve ark., 2014; Zhao ve ark., 2008; Trujillo ve ark., 2014).



Şekil 2.1 İyonik sıvı monomerleri ve çapraz bağlayıcı dikasyonik iyonik sıvıların kimyasal yapıları

Çalışmada kullanılan polimerik iyonik sıvı KFME fiberleri Prof. Merdivan tarafından YÖK bursu ile Toledo Üniversitesi, ABD’de Prof. Anderson’ın laboratuvarında hazırlanmıştır (Ho ve ark., 2012; Merdivan ve ark., 2017). Ergimiş silika kapiler kolonun 1 cm lik poliimid kaplaması yakılarak uzaklaştırılmıştır. Çıplak fiber %5 (a/h) metanol içerisinde hazırlanmış amonyum hidrojen diflorür çözeltisinde 30 dk bekletilmiş, havada 30 dk kurutulmuş ve GC enjektör portunda 250 °C’de 1 s şartlandırılmıştır. Daha sonra, aşındırılmış fiber 10 mL viniltrimetoksisilan çözeltisinde 30 dk bekletilmiştir. Türevlendirilmiş fiber GC enjeksiyon portunda 200 °C’de 5 dk şartlandırılmıştır. Fiber sonra iyonik sıvı monomeri, %50 (a/a) çaprazbağlayıcı ve % 3 (a/a) fotoinhibitörü ile kaplanmış ve 360 nm UV ışığında 2 s tutulmuştur. Kaplanan fiber 10 kez 5 er dk ara ile 250 veya 175 °C’de GC de enjeksiyon portunda şartlandırılmıştır.

2.1.2 Kromatografik Analiz

2.1.2.1 GC/MS Analizi

Ekinezya çiçeğinin çanak ve yaprak örneklerinde uçucu bileşenlerin tayini Thermo Scientific marka TRACE 1300 model gaz kromatografisi ve Thermo Scientific ISQ-QD Single Quadruple model kütle spektrofotometresi cihazı (Şekil 2.2) ile gerçekleştirilmiştir. TG-5ms kapiler kolonu (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm film kalınlığı) ve helyum taşıyıcı gaz (1,2 mL/ dk akış hızı) olarak kullanılmıştır. Kolondaki ayırma işlemi için gradient sıcaklık programı; 50 °C (3 dk bekleme), 3°C/dk hızla 180 °C’ye kadar ısıtma, 20 °C/dk hız ile 280 °C’ye kadar ısıtma ve bu sıcaklıkta 20 dk bekletme olarak uygulanmış olup bölünmesiz (splitless) mod ve 50-650 m/z kütle aralığında çalışılmıştır. PA, PDMS, DVB/CAR/PDMS ve PİS-NTF₂ için 250 °C, PİS-Cl için 175 °C’de ki GC enjeksiyon portunda, enjeksiyon işlemi 2 dk boyunca gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin tanımlanması için C₇-C₄₀ n-alkanların aynı kapiler kolan ile elde edilen bağıl alıkonma indekslerinin (*I*) Wiley ve NIST11 (National Institute of Standarts and Technology as MS library) kütüphanelerinden elde edilen *I* ile karşılaştırılarak yapılmıştır. Her bileşiğin pik alanı yüzdesi, her bir

bileşğin pik alanının örnekteki tüm bileşenlerinin pik alanı toplamına oranından hesaplanmıştır (Maikhunthod ve Marriott, 2013).



Şekil 2.2 Thermo Scientific marka Trace 1300 GC ve Thermo Scientific ISQ-QD Single Quadrupole MS cihazı (Kişisel arşiv, 2017)

2.1.2.2 Ticari Fiberlerde Şartlama İşlemi

Üretici firmanın önerdiği şekilde, ekstraksiyon işlemini gerçekleştirmeden önce, GC enjeksiyon portunda, PA ve PDMS KFME ticari fiberler için 220 °C’de 15 dk ve DVB/CAR/PDMS KFME ticari fiberi için 270 °C’de 30 dk bekletilerek şartlama işlemi gerçekleştirilmiştir (Supelco).

2.1.2.3 Bağlı Alıkonma İndekslerinin Hesaplanması

Bileşiklerin tanımlanması için C₇-C₄₀ n-alkanların aynı kapiler kolan ile elde edilen bağlı alıkonma indekslerinin, *I*, hesaplanmasında van den Dool and Kratz eşitliği kullanılmıştır.

$$I = 100n + 100 \left(\frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right)$$

I : Bilinmeyen bileşik alıkonma indeksi

n : n- alkan sayısı

$t_{R(n)}$: n-alkan alıkonma zamanı

$t_{R(i)}$: Bilinmeyen bileşik alıkonma zamanı

2.1.3 Örnek Hazırlama

Kuru halde bulunan ekinezya bitkisinin çiçek kısmında bulunan yaprakları ve çanak kısımları eldiven kullanılarak el ile ayrılmıştır ve öğütülmüştür (Şekil 2.3). Serin ve karanlık ortamda cam şişelerde saklanmıştır.



Şekil 2.3 Ekinezya bitkisi ve çiçeğinin çanak kısmı (Kişisel arşiv, 2016)

2.2 Ekstraksiyon Yöntemleri

2.2.1 Hidrodistilasyon Yöntemi

Ekinezya ekstratını elde etmek amacıyla toz haldeki 45 g örnek madde ve 200 mL ultra saf su ile 500mL'lik yuvarlak dipli bolon kullanılarak, hidrodistilasyon yöntemi, çanak ve yaprak için ayrı ayrı 4 saat boyunca uygulanmıştır. Şekil 2.4' de deneyde kullanılmış hidrodestilasyon düzeneği gösterilmiştir. Destilasyon sonrasında elde edilen madde, oda sıcaklığına getirildikten sonra, diklorometan (CH_2Cl_2) ile

BÖLÜM ÜÇ

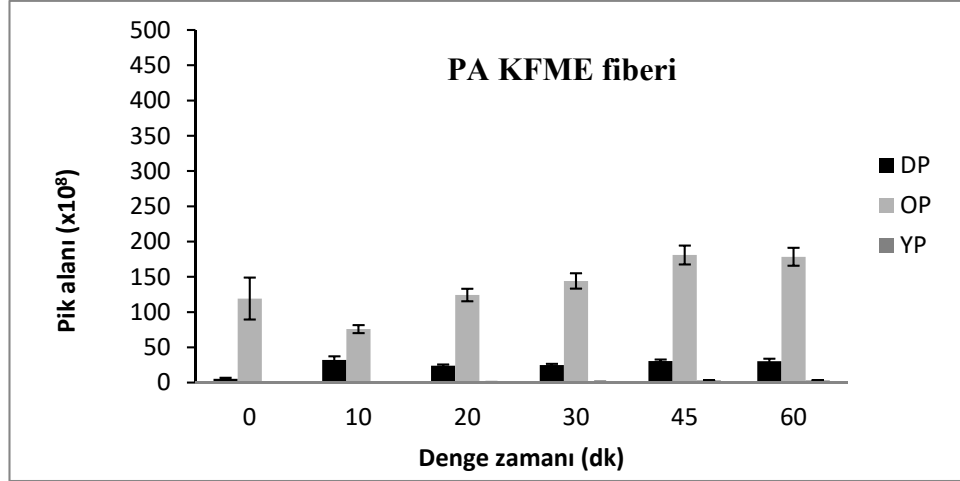
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 TB-KFME yönteminde KFME Fiberlerinin Optimizasyon Çalışmaları

3.1.1 Denge Zamanının Belirlenmesi

20 mL'lik vialde, 500 mg'lık ekinezya çiçeği çanak örneği, denge zamanının belirlenmesi amacıyla 40 °C'de ısıtıcı üzerinde, metalik ısıtma bloğu içerisinde farklı zaman aralıklarında (0, 10, 20, 30, 45 ve 60 dk) çalışılmıştır ve Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Vialin tepe boşluğuna KFME daldırılmış ve 10 dk bekletilmiştir. TB-KFME sonrası GC/MS'te enjeksiyon bloğunda PA KFME fiberi 2 dk 250 °C'de uçucu bileşenlerin desorpsiyonu sağlanmıştır. Denge zamanı, KFME fiberlerinden bağımsız, bitkinin uçuculuğuna bağlı bir değişkendir. Bu nedenle, sadece PA KFME fiberi kullanılmıştır ve tüm KFME fiberleri için bu aşamada belirlenen süre uygulanmıştır. Çalışmalar 3 paralel yapılmıştır, ekinezya çiçeği bitkisi için 45 dk dan sonra alan değerleri platoya ulaşmıştır, bu nedenle 45 dk optimum denge zamanı olarak belirlenmiştir.

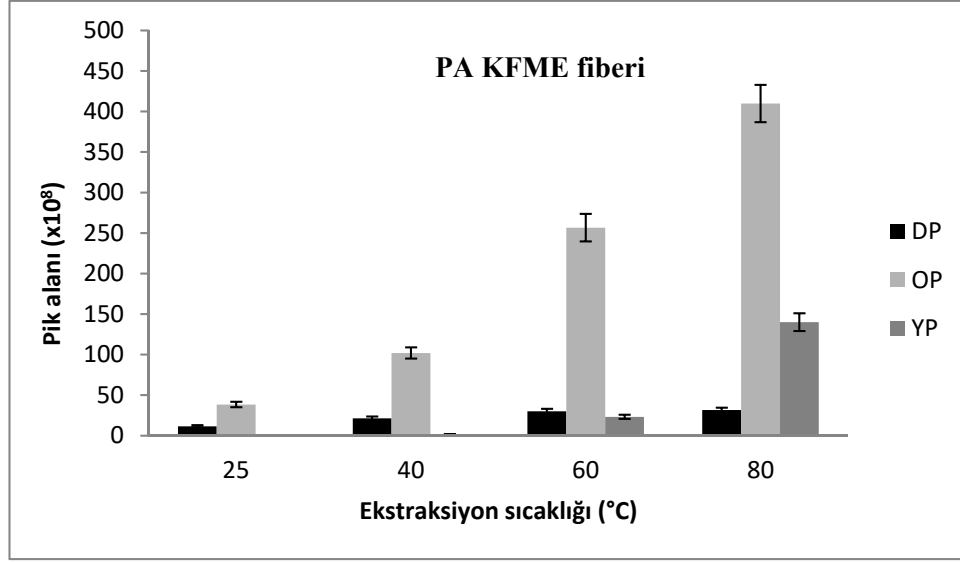
Duyarlılığın artırılması amacıyla düşük, orta ve yüksek polarite bölgelerinden pikler seçilmiş ve pik alan değerleri grafiğe aktarılmıştır. Pik alan değerlerindeki değişim esas alınarak uygun optimum denge zamanı, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon zamanları çalışılan KFME fiberleri için belirlenmiştir.



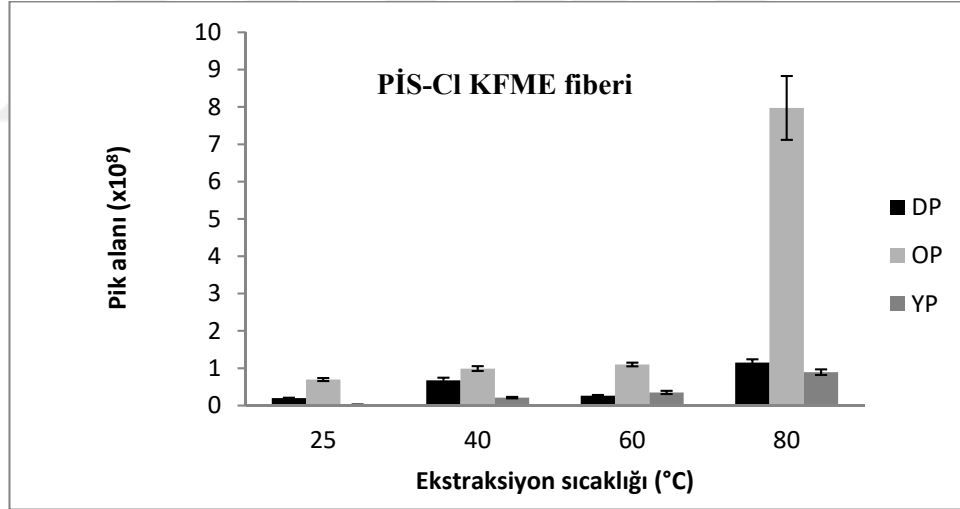
Şekil 3.1 Ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde denge zamanının etkisi (DP: Düşük polarite; OP: Orta polarite; YP: Yüksek polarite). (DeneySEL koşullar: ekstraksiyon zamanı: 10 dk; ekstraksiyon sıcaklığı: 40 °C)

3.1.2 Ekstraksiyon Sıcaklığının Belirlenmesi

20 mL'lik vialde, 500 mg'lık ekinezya çiçeği çanak örneği, 25, 40, 60 ve 80 °C'lik sıcaklıklarda, ısıtıcı üzerinde, metalik ısıtma bloğu içerisinde optimum denge zamanı olarak belirlenen 45 dk boyunca bekletilerek, KFME fiberi vialin tepe boşluğuna daldırılmıştır ve 10 dk bekletilmiştir. TB-KFME sonrası GC/MS'te enjeksiyon bloğunda PA fiberi 250 °C'de ve PİS-Cl fiberi 175 °C'de 2 dk bekletilerek uçucu bileşenlerin desorpsiyon işlemi sağlanmıştır. Her bir sıcaklık için 3'er kez işlem tekrarlanarak ekinezya çiçeği bitkisi için uygun ekstraksiyon sıcaklığı belirlenmiştir. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 'te gösterildiği gibi, PA KFME fiberi ve PİS-Cl fiberi ile yapılan deneyler sonucunda sıcaklık arttıkça ekstraksiyon verimi artmıştır. Bitkide yüksek sıcaklıklarda uçucu bileşenlerin yapısal bozunmaları meydana gelebileceğinden 80 °C üstü sıcaklıklarda çalışılmamıştır. Optimum ekstraksiyon sıcaklığı 80 °C olarak belirlenmiştir ve tüm fiberlere uygulanmıştır.



Şekil 3.2 PA KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon sıcaklığının etkisi (Deneysel koşullar: ekstraksiyon zamanı: 10 dk; denge zamanı: 45 dk)

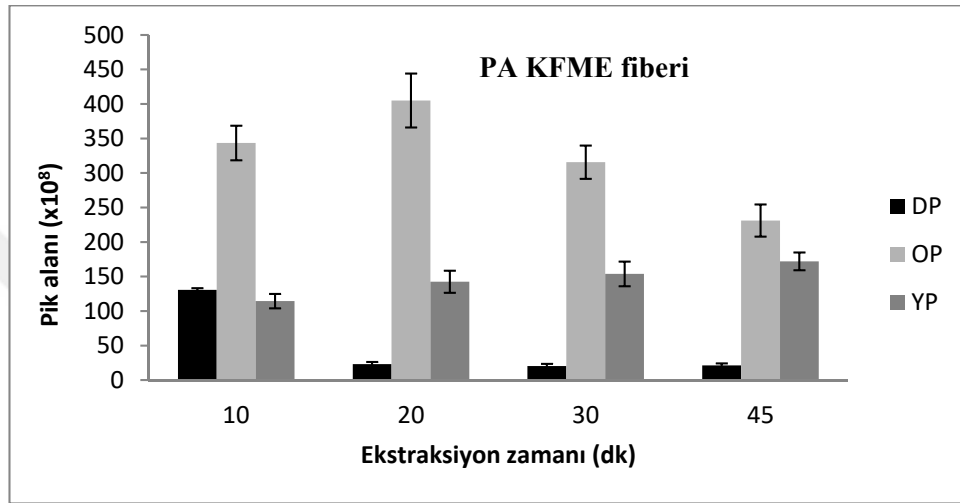


Şekil 3.3 PİS-Cl KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon sıcaklığının etkisi (Deneysel koşullar: ekstraksiyon zamanı: 10 dk; denge zamanı: 45 dk)

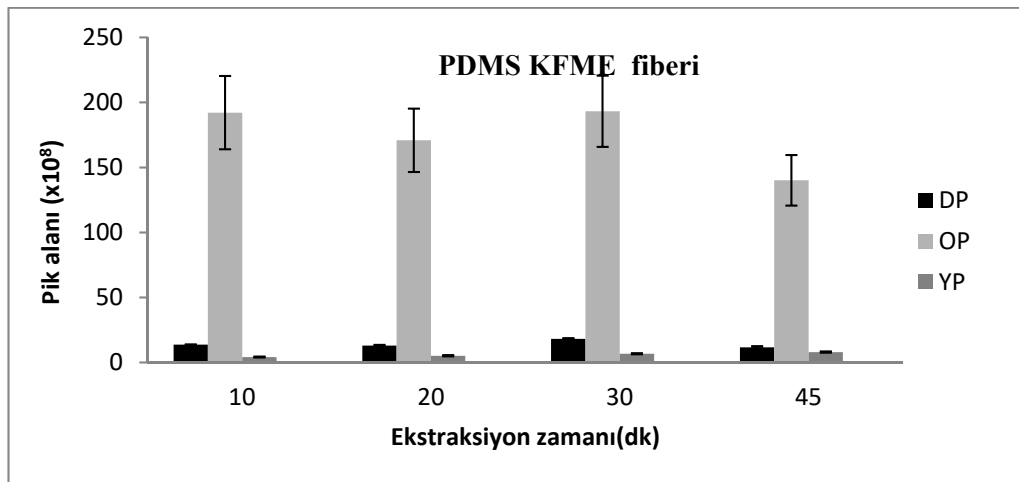
3.1.3 Ekstraksiyon Zamanının Belirlenmesi

20 mL'lik vialde, 500 mg'lık ekinezya çiçeği çanak örneği, ısıtıcı üzerinde, metalik ısıtma bloğu içerisinde 80 °C optimum sıcaklıkta, 45 dk denge zamanı

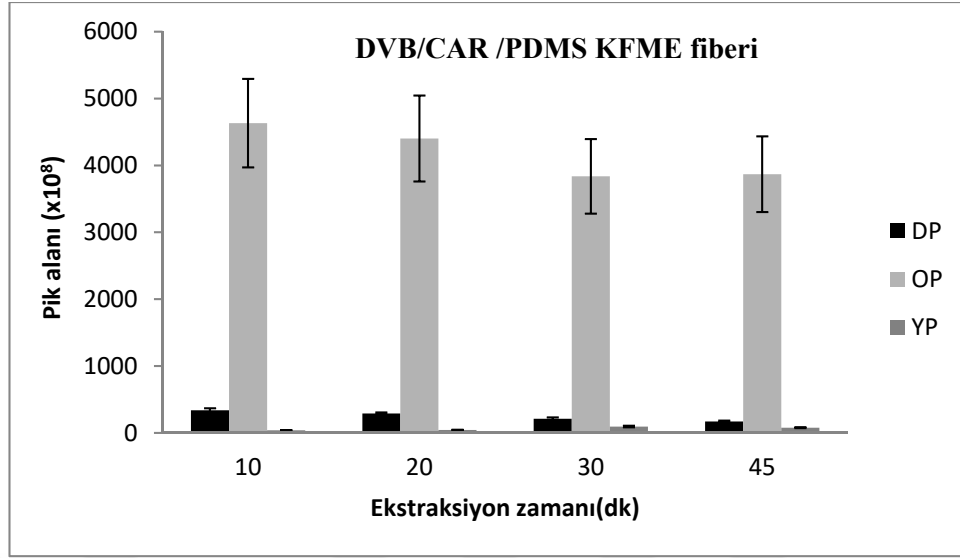
sonrası 3 ticari ve PİS bazlı KFME fiberleri ile TB-KFME yönteminin ekstraksiyon zamanı (10, 20, 30 ve 45 dk) incelenmiştir. Çalışılan tüm KFME fiberleri için her deneme 3'er kez tekrarlanmıştır ve her bir KFME fiberi için uygun ekstraksiyon zamanları; PA için 10 dk, PDMS için 30 dk, DVB/CAR/PDMS için 10 dk, PİS-Cl için 10 dk ve PİS-NTF₂ için 45 dk olarak belirlenmiştir. Şekil 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8' de KFME fiberleri için ekstraksiyon zamanı çalışmaları gösterilmiştir.



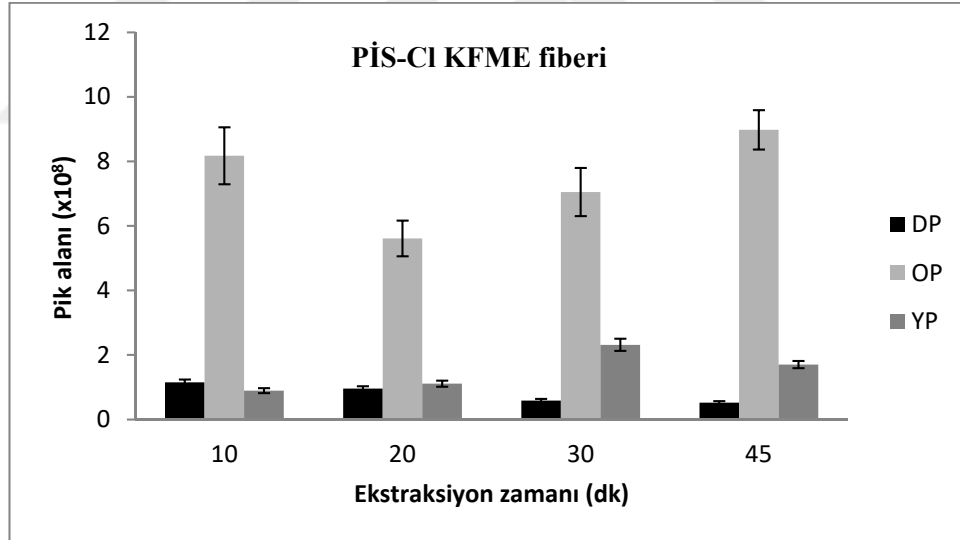
Şekil 3.4 PA KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon zamanının etkisi (DeneySEL koşullar: ekstraksiyon sıcaklığı:80 °C; denge zamanı: 45 dk)



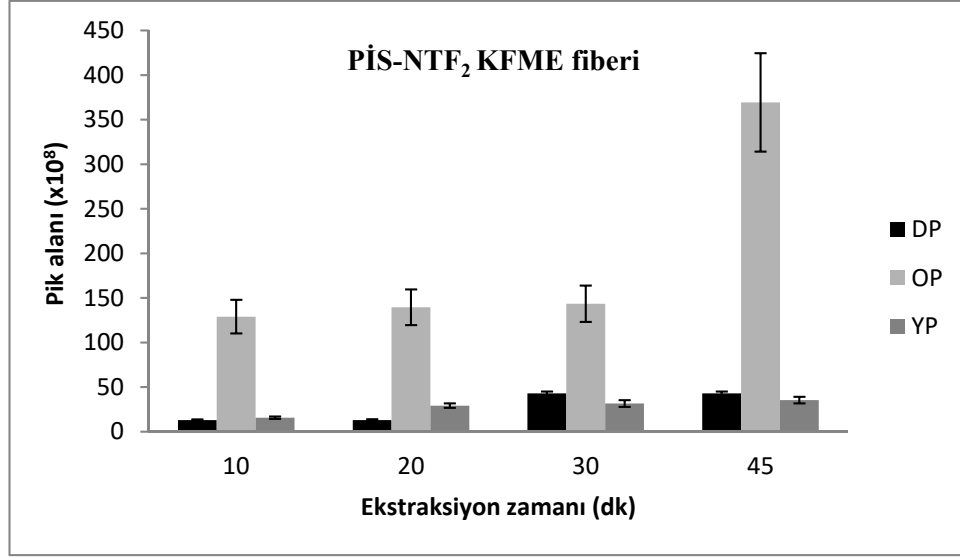
Şekil 3.5 PDMS KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon zamanının etkisi (DeneySEL koşullar: ekstraksiyon sıcaklığı:80 °C; denge zamanı: 45 dk)



Şekil 3.6 DVB/CAR/PDMS KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon zamanının etkisi (Deneysel koşullar: ekstraksiyon sıcaklığı: 80 °C; denge zamanı: 45 dk)



Şekil 3.7 PİS-Cl KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon zamanının etkisi (Deneysel koşullar: ekstraksiyon sıcaklığı: 80 °C; denge zamanı: 45 dk)



Şekil 3.8 PİS-NTF₂ KFME fiberi kullanılarak ekinezya çiçeği bitkisinde uçucu bileşenlerinin ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon zamanının etkisi (Deneyisel koşullar: ekstraksiyon sıcaklığı:80 °C; denge zamanı: 45 dk)

3.1.4 TB-KFME Yönteminin Optimum Koşullarında Ekinezya Çanak ve Yaprak Verimi

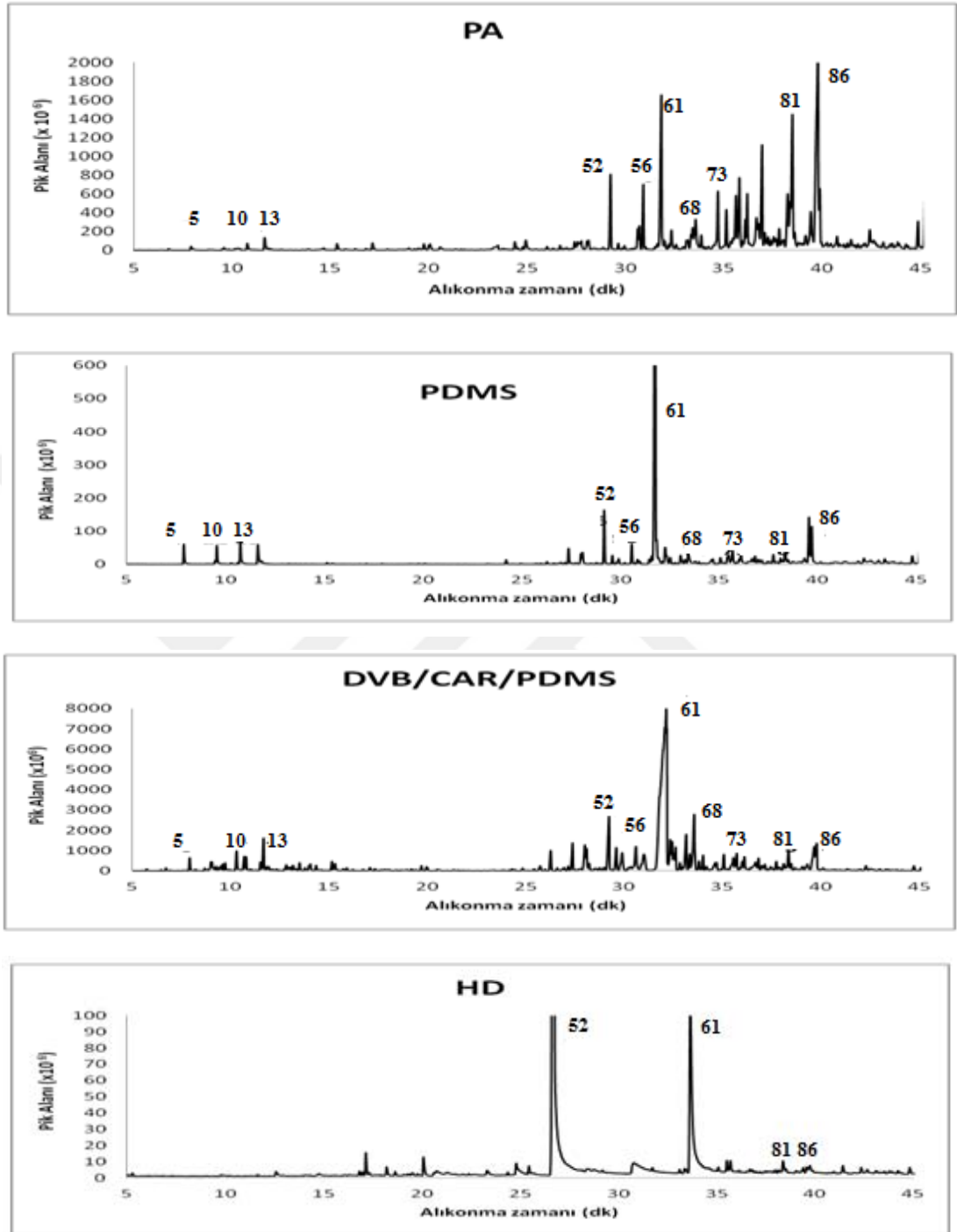
Çalışmada kullanılan tüm KFME fiberleri için belirlenen optimum çalışma koşulları Tablo 3.1’de belirtilmiştir. Tüm KFME fiberleri ile ekinezya çiçeğinin çanak ve yaprak örneklerinin uçucu bileşen analizleri belirlenen optimum şartlarda 5 paralel yapılmıştır. Elde edilen verilere göre, tüm KFME fiberlerinde çanak örnek ekstraksiyon veriminin yaprak örnek ekstraksiyon veriminden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Optimum çalışma koşullarında, ticari KFME fiberleri arasında ekstraksiyon verimi DVB/CAR/PDMS>PA>PDMS, polimerik iyonik sıvı bazlı fiberlerde ise PİS-NTF₂>PİS-Cl olacak şekilde daha yüksek ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır.

Tablo 3.1 KFME Fiberleri optimum çalışma koşulları

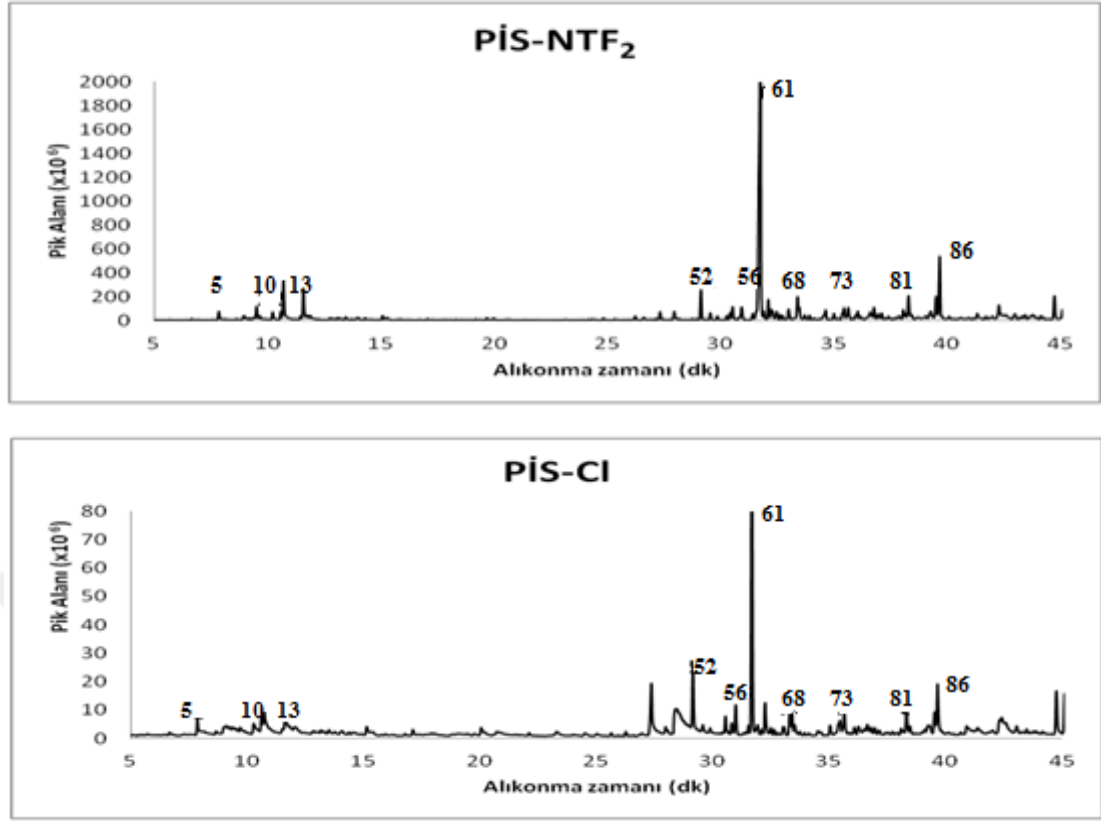
KFME Fiber	Denge Süresi (dk)	Ekstraksiyon Sıcaklığı (°C)	Ekstraksiyon Süresi (dk)
PA	45	80	10
PDMS	45	80	30
DVB/CAR/PDMS	45	80	10
PİS-Cl	45	80	30
PİS-NTF ₂	45	80	45

3.2 Ekinezyada Bulunan Uçucu Bileşenlerin Analizi

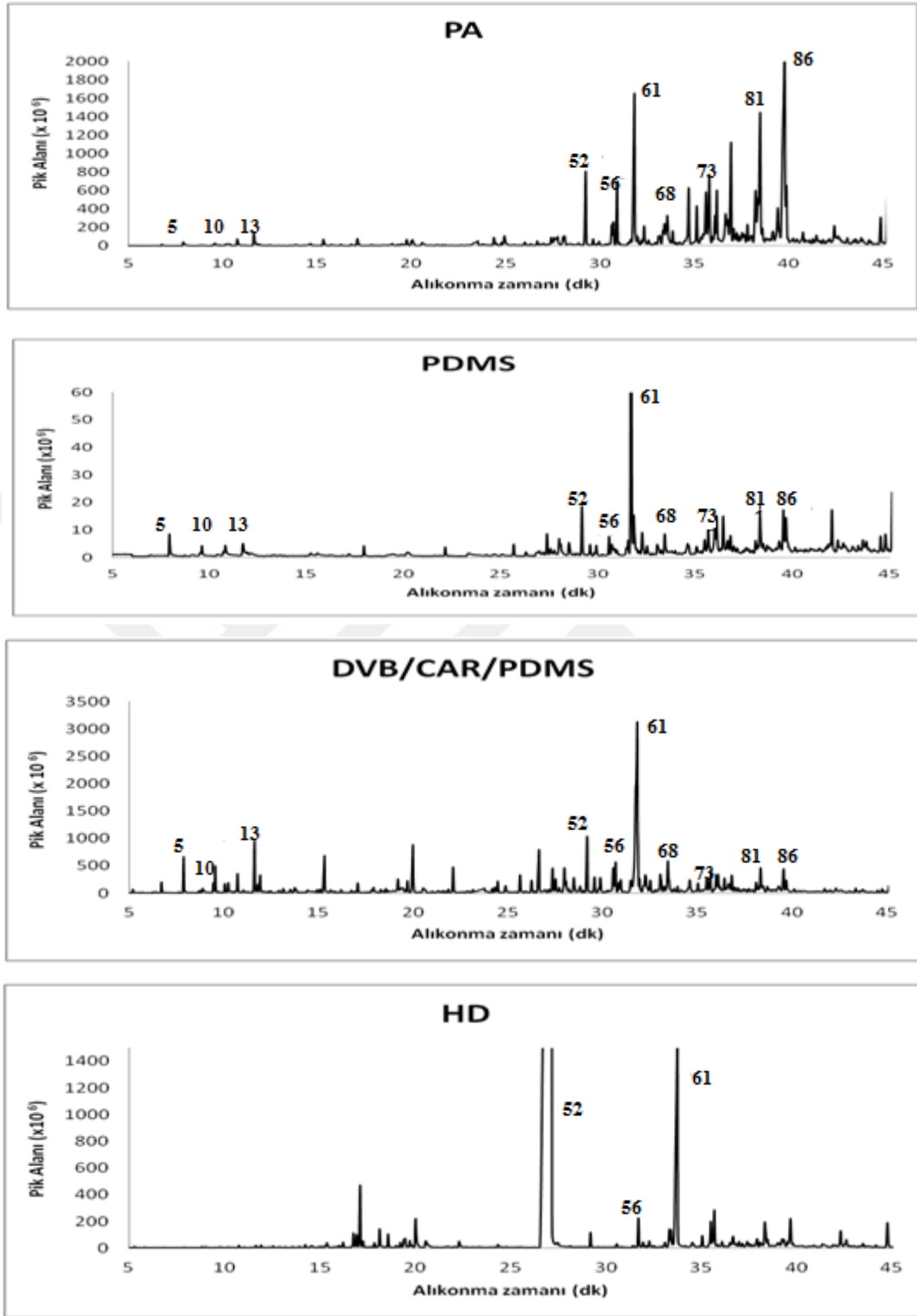
Ekinezya çiçeğinin, çanak ve yaprak kısmının HD ekstraksiyonu ve ticari KFME fiberler (PA, PDMS, DVB/CAR/PDMS) ve el yapımı PİS bazlı fiberler (PİS-Cl ve PİS-NTF₂) kullanılarak TB-KFME sonrası GC/MS kromatogramları Şekil 3.9 - Şekil 3.12’da verilmiştir.



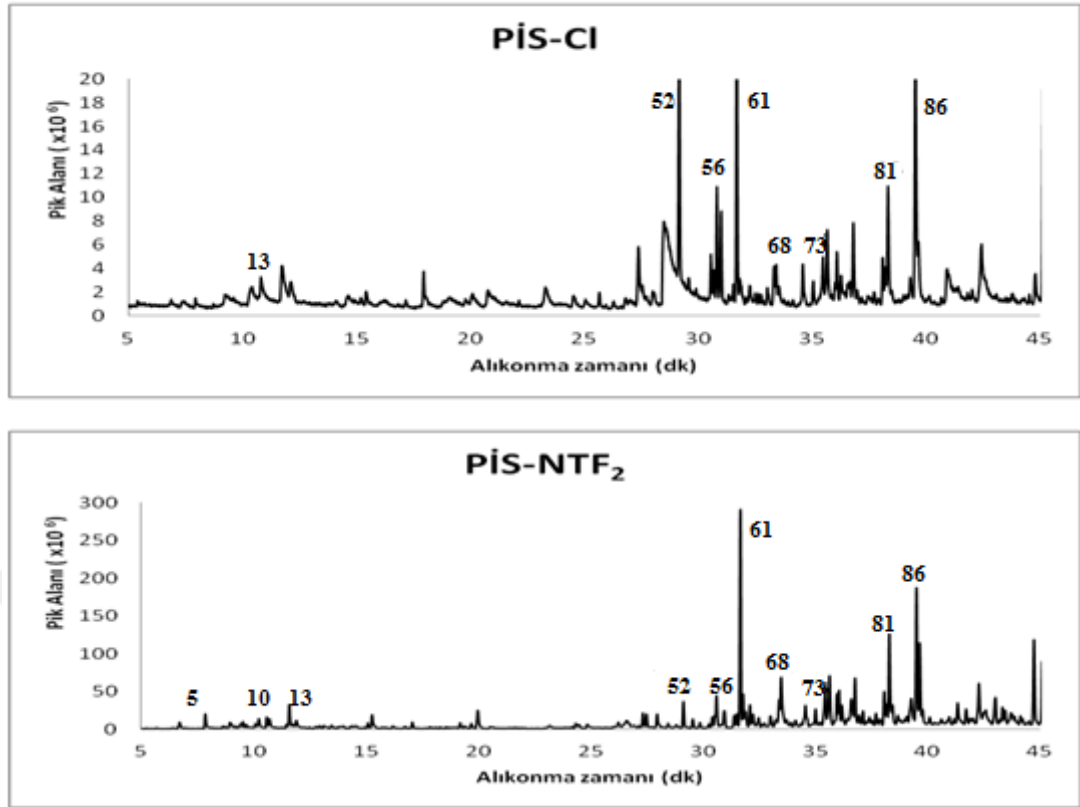
Şekil 3.9 Ekinezya çiçeğinin çanak kısmının HD ve PA, PDMS, DVB/CAR/PDMS, fiberleri kullanılarak TB-KFME sonrası GC/MS kromatogramları



Şekil 3.10 Ekinezya çiçeğinin çanak kısmının PIS-Cl, PIS-NTF₂ fiberleri kullanılarak TB-KFME sonrası GC/MS kromatogramları



Şekil 3.11 Ekinezya çiçeğinin yaprak kısmınının HD ve PA, PDMS, DVB/CAR/PDMS, fiberleri kullanılarak TB-KFME sonrası GC/MS kromatogramları



Şekil 3.12 Ekinezya çiçeğinin yaprak kısmının PIS-Cl, PIS-NTF₂ fiberleri kullanılarak TB-KFME sonrası GC/MS kromatogramları

Ekinezya çiçeğinin çanak ve yaprak kısmında bulunan esansiyel yağların alıkonma zamanları, ait oldukları bileşik sınıfı (monoterpenler, monoterpoidler, seskiterpenler, seskiterpenoidler ve diğer uçucu organik bileşikler), alıkonma indisleri ve yüzde alan değerleri çalışılan her KFME fiberi ve hidrodistilasyon yöntemi için Tablo 3.2-3.5'te verilmiştir. TB-KFME yöntemi sonrası GC/MS ile uçucu bileşenlerin tayini amacıyla gerçekleştirilmiş olan bu çalışmada, nitel ve yarı nicel analiz sonuçlarına göre pik alan yüzdesi % 0,05'in altında olmamak koşulu ile en fazla 161 adet pik bulunmuştur ve bu piklerden 92 adet pik tanımlanmıştır. Piklerin tanımlanması, C₇-C₄₀ n-alkanların (2,48-58,48 dk ları arasında) aynı kapiler kolan ile elde edilen bağıl alıkonma indekslerinin Wiley ve NIST11 (National Institute of Standarts and Technology as MS library) kütüphanelerinden elde edilen *I* ile karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.4'te tüm KFME fiberleri ve HD sonucu elde edilen tanımlanan bileşik sayıları gösterilmiştir.

3.2.1 TB-KFME- ve HD Yöntemlerine Dayalı Olarak Ekinezyada Bulunan Uçucu Bileşenlerin GC/MS ile Belirlenmesi

Çalışmada kullanılmış olan ticari PA KFME fiberinde, ekinezya çiçeğinde tanımlanan bileşiklerin yüzde alanı çanak için % 94,49 ve yaprak için % 83,18 olarak bulunmuştur. PA KFME fiberi polar bileşiklerin tanımlanması için kullanılan bir KFME fiberidir ve bizim çalışmamızda da seskiterpenoid grubuna ve monoterpenoid grubuna ait tanımlanan bileşik sayısı ve bileşik alan yüzdesi, diğer fiberlerden elde edilen sonuçlardan daha fazla olduğu belirlenmiştir (Tablo 3.6 ve Tablo 3.7). Ayrıca ekinezya çiçeğinin çanak kısmının tanımlanan bileşik sayısı yaprak kısmından çok azda olsa fazla bulunmuştur. En yüksek bileşik alan yüzdesi seskiterpenoid grubuna aittir (çanak: % 46,29; yaprak: % 42,66) ve 23-26 adet bileşik tanımlanmıştır. Diğer uçucu organik bileşikler (alkol, aldehit ve hidrokarbon) çanak için % 1,42 ve yaprak için % 1,33 olarak bulunmuştur. Ana bileşik olarak (2Z,2E)-Farnesol (çanak ve yaprak: %14,8) gözlenmiştir ve germacrene D, geranyl valerate, β -caryophyllene, caryophyllene oxide, (2Z,6Z)-Farnesol α -muurolene, β -elemene, α -humulene, (Z)- α -farnesene ve hexahydrofarnesyl acetone bileşikleri azalan yüzde alanına göre sıralanmaktadır. Tanımlanmış toplam bileşik sayısı çanakta 74, yaprakta 71 dir.

Yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikleri tanımlamak için kullanılan, 7 μ m PDMS KFME ticari fiberi ile bizim çalışmamızda ekinezya çiçeğinde, seskiterpen grubu ve seskiterpenoid grubu bileşikleri yüksek oranda gözlenmiştir (Tablo 3.6 ve Tablo 3.7). Ekinezya çiçeğinde tanımlanan bileşiklerin toplam yüzde alanı çanak için % 96,09; yaprak için % 87,72'dir. En yüksek yüzde alan seskiterpen grubuna aittir (çanak: %63,50; yaprak: %60,87). Ayrıca PDMS KFME fiberi ile diğer KFME fiberlerinden ve HD sonrasına göre daha monoterpen grubu bileşikleri (α -pinene, β -pinene, α -phellandrene, limonene, (E)- β -ocimene, α -terpinene) daha fazla miktarda bulunmuştur (çanak: %6,59; yaprak: %6,23). Diğer uçucu organik bileşik yüzde alanı ise (alkol, aldehit ve hidrokarbon) çanak ve yaprak için sırasıyla % 5,27 ve % 3,14 olarak bulunmuştur. Çanak ve yaprak için 71 bileşik tanımlanmış olup ana bileşik germacrene D bileşiğidir (çanak: %40,45; yaprak: %44,30).Sırasıyla β -caryophyllene

α -humulene, (2Z,2E) farnesol, (2Z,6Z) farnesol, caryophyllene oxide, α -eudesmol, δ -Cadinene ve hexahydrofarnesyl acetone yüzde alan değeri fazla olan bileşiklerdir.

DVB/CAR/PDMS KFME ticari fiberi ile ekinezya çiçeğinde, hem terpen yüzdesi, hem de tanımlanan bileşik sayısı olarak en yüksek verime ulaşılmıştır. Toplam tanımlanan bileşik yüzdeleri çanak ve yaprak için sırası ile % 97,94 ve % 88,97'dir. Terpenler grubu dışında, diğer uçucu organik bileşikler (aldehit, alkol ve hidrokarbon) çanakta % 4,46 ve yaprakta % 4,34'lük oranlarda bulunmaktadırlar. Seskiterpen grubunun alan yüzdesi en yüksek olup, çanak için % 64,13 ve yaprak için % 56,55 dir ve 21 adet bileşik tanımlanmıştır. En yüksek yüzdeliğe sahip bileşik germacrene D'dir (çanak: % 34,42; yaprak: % 30,05) ve toplam olarak tanımlanan pik sayıları çanak ve yaprak için sırası ile 80 ve 82'tür. Yüzdeliği fazla olan diğer bileşikler, β -caryophyllene, (Z) nerolidol, α -humulene, limonene, δ -cadinene, α -eudesmol, (2E,2Z) farnesol ve caryophyllene oxide olarak bulunmuştur.

El yapımı PİS bazlı fiber olan, PİS-NTF₂ KFME ile ekinezya çiçeğinin uçucu bileşenlerinin tayini için gerçekleştirilen çalışmada tanımlanan bileşiklerin yüzdesi çanak için % 85,25 ve yaprak için % 75,64 olarak elde edilmiştir. Seskiterpen grubu yüzdesi (çanak (% 46,47) ve yaprak (% 39,54)) diğer terpenler gruplarından daha fazla yüzdeye sahiptir ve 23 adet bileşik tanımlanmıştır. Diğer uçucu organik bileşikler (alkol ve aldehit) çanak için % 2,95 ve yaprak için % 3,00 olarak bulunmuştur. Ekinezya çiçeği çanağında 71, yaprağında 74 adet bileşik tanımlanmıştır. En fazla yüzdeliğe sahip bileşik germacrene D'dir (çanak: % 30,30 ve yaprak: % 25,80) ve β -caryophyllene, (2E,2Z) farnesol, (2Z,6Z) farnesol, α -humulene, caryophyllene oxide, ve α -eudesmol bileşikleri diğer yüksek oranda tanımlanmış bileşiklerdir.

PİS bazlı ikinci fiber olan PİS-Cl fiberi ile ekinezya çiçeği için yapılan çalışmada ise tanımlanan bileşiklerin toplam yüzdesi çanak ve yaprak için sırasıyla % 71,82 ve % 68,89 oranlarında elde edilmiştir. Terpen bileşikleri arasında en yüksek grubu seskiterpenler oluşturmaktadır (çanak: % 47,81 ve yaprak: % 43,96). Terpenler dışındaki uçucu organik bileşik yüzdeleri (karboksilik asit, alkol ve aldehit) çanak ve

yaprak için sırası ile % 2,85 ve % 2,08'dir. Germacrene D (çanak: %30,83; yaprak: %26,00) yüzdeliği en fazla olan bileşiktir ve β -caryophyllene, α -copaene, (2E,2Z) farnesol, caryophyllene oxide, hexahydrofarnesyl acetone, α -muurolene bileşikleri yüzde alanı fazla olan diğer bileşiklerdir. Toplam çanak için 68, yaprak için 66 bileşik tanımlanmıştır.

Ticari olarak kullanılan KFME fiberlerinde (PA, PDMS, DVB/CAR/PDMS), el yapımı PİS bazlı fiberlere (PİS-NTF₂ ve PİS-Cl) göre daha yüksek miktarda terpen bileşikleri bulunmuştur. PİS bazlı KFME fiberlerin kalınlıkları, ticari KFME fiberlere göre oldukça düşük olduğundan uçucu bileşiklerin, fiber yüzeyine tutunma miktarlarının daha düşük olduğu, ayrıca enjeksiyon portunda desorpsiyon işlemi sırasında yüksek sıcaklıklarda el yapımı fiberlerde bozunmalar meydana gelebileceğinden ticari KFME fiberlerine göre daha düşük sıcaklıklar uygulanmış olması, bazı bileşiklerin fiber yüzeyinde tutunması ve/veya ayrılamamasına neden olduğu öngörülmektedir, bu nedenle daha düşük verime ulaşıldığı düşünülmektedir.

HD yöntemi sonrası ekinezya çiçeği uçucu bileşen tayininde tanımlanan bileşiklerin toplam yüzdesi çanak kısmı için % 95,62 ve yaprak kısmı için % 91,21 oranlarında elde edilmiştir ve en yüksek oranda seskiterpen grubu bileşikleri (çanak: % 57,50 ve yaprak: % 55,65) bulunmaktadır ve 21 adet bileşik tanımlanmıştır. Terpenler grubu dışında uçucu organik bileşikler tanımlanmamıştır ve KFME fiberleri ile bulunmuş olan yüksek molekül ağırlığına sahip terpen bileşikleri yoğunluğu düşüktür. Tanımlanmış toplam bileşik sayısı ise çanak için 55 ve yaprak için 56 bileşiktir. Germacrene D en yüksek alan yüzdesine sahip bileşiktir (çanak: %36,30; yaprak: %35,80). β -caryophyllene, caryophyllene oxide, α -eudesmol, verbenone, α -humulene ve (2E,2Z) farnesol bileşikleri sırasıyla yüzde alan değeri fazla olan bileşiklerdir.

Tanımlanan bileşikler arasında TB-KFME ve HD yöntemlerinde en yüksek oranda bulunanlar germacrene D (% 44,30 - % 12,07), β -caryophyllene (% 6,80 - % 1,89), α -humulene (% 3,82 - % 1,40), δ -cadinene (% 2,81 - % 0,51), caryophyllene oxide (% 4,85 - % 1,82) ve (2E,2Z) farnesol (% 14,80 - %1,53) bileşikleridir. Ayrıca,

TB-KFME ve HD yöntemlerinde gözlenen ikincil bileşikler olarak α -pinene, α -phellandrene, limonene, β -cubebene, β -elemene, α -eudesmol ve (2Z,6Z)-farnesol bulunmuştur.

PDMS, DVB/CAR/PDMS, PİS-Cl ve PİS-NTF₂ KFME fiberlerine dayalı TB-KFME ve HD yöntemleri sonucu tanımlanan yüksek alan yüzdeliğine sahip ana bileşenler seskiterpen (germacrene D, α -humulene, β -caryophyllene, δ -cadinene) grubunda yer almaktadırlar ve seskiterpenler ekinezya çiçeğinin çanak kısmında %63,50 - %46,47, yaprak kısmında ise %60,87 - %39,54 aralığındadırlar. Seskiterpenleri, seskiterpenoidler grubunda yer alan caryophyllene oxide ve (2E,2Z) farnesol ana bileşikler takip etmektedir. Ancak PA KFME fiberinin polar duyarlılığı diğer KFME fiberlerinden fazla olduğu için seskiterpenoid yüzdesi çanak için %46,29 ve yaprak için %42,66 olup seskiterpen grubundan daha fazla olarak bulunmuştur.

3.2.2 Ekinezya Çiçeğinin Çanak ve Yaprak Uçucu Bileşen İçerikleri ve TB-KFME-ve HD Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Bitkilerde uçucu bileşenlerin TB-KFME-GC/MS ile tayini amacıyla yapılan bu çalışmada, ekinezya çiçeği yaprak ve çanak olarak iki kısımda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tüm KFME fiberleri kullanılarak KFME ve HD sonrası ana bileşenler her ikisinde de tanımlanmıştır. Ancak, ekinezya çiçeğinin çanak kısmında belirlenen bileşiklerin pik alan yüzde veriminin, yaprak kısmında belirlenen bileşiklerin pik alan yüzde veriminden biraz daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Tablo 3.7).

TB-KFME yöntemi, HD yöntemlerine göre hızlı uygulanabilme, örnek miktarının az oluşu, çözücü gerektirmeme (örneğin yüksek sıcaklıklara maruz kalmaması sonucu uçucu bileşen veriminde azalma ve yapısal bozunmalara sebep olmaması) gibi avantajlar göstermiştir, bu sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum göstermiştir (Kataoka, 2011; Polat ve Ötles, 1997). Belirtilen avantajlar sonucunda yapılmış olan bu çalışmada, ekinezya çiçeğinde bulunan uçucu bileşenlerin tayini

için KFME yöntemi ve HD yöntemi sonrası tanımlanan bileşik sayıları sırasıyla çanak kısımda 68 ila 80 ve 55 aralığında, yaprak kısmında 66 ila 82 ve 56 aralığında değişmektedir. Tablo 3.6' de TB-KFME ve HD yöntemleriyle tanımlanan bileşik sayıları verilmiştir. Hidrodistilasyon yöntemi sonrası tanımlanan bileşiklerin tamamını terpenler oluştururken, KFME yöntemi sonrası terpenler dışında alkol, aldehit, ester ve karboksilik asit gruplarını içeren bileşiklerde tanımlanmıştır (hexanal, 2-methlybutonoic acid, 2-butoxyethanol vb.).



Tablo 3.2 Ekinezya çiçeğinde çanak kısmında bulunan uçucu bileşenler (TB-KFME yöntemi ile) (t_R : Alıkonma zamanı; I_{Hes} : Hesaplanmış bağıl alıkonma indeksi; I_{Ref} : Literatürlerde bulunan bağıl alıkonma indeksi)

Pik no	Bileşik adı	Formül	Sınıf	t_R (dk)	I_{Hes}	I_{Ref}	Çanak(% $\bar{x} \pm s$)				
							PA	PDMS	DVB/CAR/ PDMS	PİS-Cl	PİS-NTF ₂
1	1-methl-1,3-cyclohexadiene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	3,55	774	771	-	-	-	-	0,28±0,03
2	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	aldehit	3,91	799	801	-	-	0,14±0,03	-	-
3	2-Methlybutonoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	karboksilikasit	5,33	850	846	-	-	-	0,06±0,02	-
4	2-Butoxyethanol	C ₇ H ₁₄ O ₂	alkol	6,98	907	905	-	-	0,20±0,02	0,14±0,02	-
5	α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	7,9	930	932	0,60±0,01	1,68±0,17	1,00±0,05	0,56±0,03	0,76±0,03
6	Hepten-1-ol	C ₇ H ₁₄ O ₂	alkol	8,99	958	958	0,15±0,03	-	0,26±0,02	-	-
7	β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	9,57	973	974	0,40±0,01	0,83±0,05	0,81±0,03	0,06±0,01	0,44±0,03
8	Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	10,46	995	998	0,50±0,01	-	-	-	-
9	Decane	C ₁₀ H ₂₂	hidrokarbon	10,63	1000	1000	-	0,88±0,02	-	0,34±0,03	-
10	α -Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	10,76	1003	1002	0,80±0,02	1,00±0,17	1,20±0,04	0,58±0,03	1,27±0,07
11	1,2,4-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	hidrokarbon	11,51	1019	1020	-	0,55±0,05	0,38±0,02	0,21±0,03	0,10±0,02
12	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	monoterpen	11,64	1022	1019	1,20±0,13	0,17±0,04	0,17±0,06	0,07±0,03	-
13	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	11,82	1026	1023	0,40±0,01	1,17±0,02	2,70±0,04	0,85±0,03	1,62±0,06
14	Ethylhexanol	C ₈ H ₁₈ O	alkol	11,97	1030	1028	-	0,27±0,04	-	-	0,30±0,03
15	Santolina alcohol	C ₁₀ H ₁₈ O	alkol	12,18	1034	1034	-	0,14±0,02	0,06±0,01	-	-
16	(E)- β -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	12,84	1049	1044	-	0,81±0,08	0,14±0,03	0,14±0,03	0,08±0,04
17	Naphthalene trans-decahydro	C ₁₀ H ₁₈	hidrokarbon	13,02	1053	1053	-	1,00±0,08	0,18±0,01	-	-
18	γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	13,17	1056	1056	-	0,93±0,05	0,40±0,03	0,07±0,01	0,07±0,01
19	m-Propyltoluene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	13,51	1064	1065	0,06±0,01	0,50±0,15	0,18±0,04	0,37±0,02	0,36±0,03
20	4-Ethly-m-xlyene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	14,06	1076	1077	0,07±0,01	0,44±0,05	0,27±0,03	0,30±0,02	0,14±0,06
21	4-Ethyl-o-xylene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	14,36	1083	1084	-	0,54±0,07	0,18±0,03	0,08±0,02	0,14±0,03
22	1-Undecene	C ₁₁ H ₂₄	hidrokarbon	15,13	1100	1100	-	-	0,61±0,04	0,31±0,03	0,18±0,02
23	2-Isopropyl-5-methylhex- 2-enal	C ₁₀ H ₁₈ O	aldehit	15,33	1104	1104	0,30±0,03	0,30±0,04	0,80±0,04	0,40±0,05	0,40±0,07

Tablo 3.2 devamı

24	dehydro-Sabina ketone	C ₁₀ H ₁₄	monoterpen	15,77	1114	1113	0,90±0,04	0,44±0,05	0,14±0,02	-	-
25	trans-p-Mentha-2,8-dien-1-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	15,92	1117	1119	0,12±0,03	0,26±0,02	0,25±0,02	0,20±0,02	-
26	cis-Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	16,8	1136	1137	0,13±0,02	0,11±0,04	0,07±0,02	0,08±0,01	0,07±0,02
27	trans-Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	17,14	1144	1143	0,56±0,04	0,19±0,04	0,44±0,04	0,38±0,04	0,20±0,05
28	Pinocaryone	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	17,91	1160	1160	-	0,65±0,02	0,17±0,02	0,09±0,02	0,09±0,05
29	Isopinocamphe	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	18,46	1172	1172	-	0,09±0,04	0,09±0,03	0,06±0,02	0,06±0,01
30	m-Cymen-8-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	18,72	1178	1176	0,06±0,01	-	-	-	-
31	p-Cymen-8-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	19,03	1185	1184	0,11±0,02	-	0,11±0,02	-	-
32	p-Menth-1-en-8-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	19,29	1190	1190	-	-	0,28±0,04	-	-
33	Myrtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	19,5	1195	1192	0,16±0,02	-	0,18±0,01	0,30±0,01	0,05±0,01
34	cis-4-Caronone	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	19,74	1200	1200	0,70±0,10	0,80±0,03	0,50±0,06	0,24±0,02	0,33±0,03
35	Verbenone	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	20,07	1207	1205	0,63±0,01	0,30±0,01	0,45±0,04	0,68±0,04	0,76±0,04
36	trans-Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	20,57	1219	1217	0,82±0,20	-	1,00±0,01	-	0,08±0,01
37	Methyl-(2E)-nonenoate	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	20,69	1221	1221	-	-	-	0,24±0,02	0,06±0,01
38	Hexenyl-2-methyl butanoate	C ₁₀ H ₂₀ O	monoterpenoid	21,12	1231	1229	0,17±0,02	-	0,08±0,02	-	-
39	Nerol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	21,37	1236	1235	0,68±0,01	-	0,16±0,01	-	-
40	(2E)-Hexenyl isovalerate	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	monoterpenoid	21,65	1243	1243	-	-	0,06±0,01	-	-
41	Geranial	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	22,63	1265	1264	0,06±0,01	-	0,06±0,04	-	-
42	p-Ethyl acetophenone	C ₁₀ H ₁₂ O	monoterpenoid	23,28	1279	1279	0,85±0,01	-	-	0,56±0,02	0,20±0,01
43	2-Undecanone	C ₁₀ H ₂₂ O	monoterpenoid	23,95	1294	1290	0,17±0,03	-	-	0,07±0,01	0,07±0,01
44	Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	24,39	1304	1300	1,80±0,05	-	1,20±0,02	0,90±0,03	0,70±0,01
45	Methyl decanoate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	monoterpenoid	25,19	1323	1323	0,16±0,02	-	0,14±0,02	-	-
46	δ-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	25,75	1336	1337	0,30±0,03	0,80±0,03	0,60±0,05	0,50±0,02	0,43±0,03
47	Cyclosativene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	26,98	1365	1369	0,10±0,02	0,48±0,05	0,39±0,01	0,36±0,03	0,06±0,01
48	α-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	27,38	1374	1375	0,90±0,06	1,58±0,04	1,52±0,08	3,14±0,03	1,60±0,03
49	β-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28	1389	1387	0,56±0,06	0,80±0,05	1,63±0,03	0,34±0,03	0,67±0,06
50	β-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28,09	1391	1390	2,10±0,03	0,90±0,06	1,65±0,05	0,55±0,04	0,38±0,02
51	α-Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28,87	1409	1411	0,80±0,02	0,07±0,01	0,21±0,02	0,07±0,01	0,12±0,01
52	β-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,19	1417	1419	4,50±0,46	4,78±0,12	5,58±0,04	4,80±0,10	2,41±0,03

Tablo 3.2 devamı

53	β -Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,59	1427	1427	0,37±0,05	0,63±0,04	1,60±0,05	0,21±0,03	0,43±0,02
54	α -trans-Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,91	1435	1435	0,20±0,03	0,48±0,01	1,74±0,05	0,21±0,02	0,21±0,02
55	Avara-2,4-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,22	1442	1444	0,14±0,03	0,11±0,02	0,14±0,02	-	0,20±0,03
56	α -Humulene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,58	1451	1452	2,00±0,17	3,34±0,13	3,82±0,04	1,61±0,05	1,75±0,03
57	(Z)- β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,86	1458	1458	2,03±0,42	0,37±0,05	2,05±0,03	1,38±0,02	0,56±0,03
58	(E)- β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,98	1461	1458	0,06±0,01	0,21±0,04	-	1,45±0,02	0,80±0,04
59	Dauca-5,8-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,46	1473	1471	0,21±0,03	0,19±0,05	0,16±0,02	0,06±0,01	0,33±0,03
60	γ -Curcumene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,59	1476	1476	0,30±0,03	0,48±0,05	-	0,15±0,03	-
61	Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,77	1480	1487	12,07±1,87	40,45±1,90	34,42±0,10	30,83±0,07	30,3±0,01
62	β -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,98	1486	1487	1,73±0,17	1,10±0,03	0,40±0,04	1,06±0,08	0,84±0,03
63	cis- β -Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,14	1489	1478	0,33±0,10	1,83±0,18	-	0,08±0,01	1,01±0,05
64	α -Muuroylene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,3	1493	1500	2,86±0,49	0,81±0,05	1,86±0,01	2,08±0,07	1,56±0,05
65	Bicyclogermacrene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,53	1499	1498	1,00±0,04	0,87±0,01	0,81±0,04	0,15±0,02	0,49±0,01
66	α -Bulnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,88	1508	1503	0,06±0,01	0,76±0,05	0,36±0,02	-	0,20±0,03
67	γ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,11	1514	1512	0,50±0,04	0,26±0,01	1,14±0,01	0,42±0,02	0,74±0,06
68	δ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,44	1522	1522	1,78±0,12	2,08±0,03	2,35±0,01	0,51±0,05	1,02±0,05
69	(Z)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	33,56	1526	1521	1,13±0,09	1,20±0,03	4,06±0,05	0,58±0,05	1,41±0,04
70	trans-Cadina-1,4-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,98	1536	1534	0,60±0,07	0,11±0,05	0,70±0,05	-	0,18±0,01
71	(E)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	34,18	1541	1545	0,25±0,03	-	0,26±0,01	0,07±0,03	0,18±0,03
72	Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	seskiterpenoid	35,44	1574	1572	1,62±0,22	0,27±0,02	0,96±0,06	0,99±0,04	1,48±0,04
73	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	seskiterpenoid	35,7	1581	1580	4,20±0,22	2,12±0,03	1,97±0,10	2,60±0,05	2,82±0,03
74	(2E)-Hexenylbenzoate	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	seskiterpenoid	35,96	1587	1587	0,20±0,02	0,96±0,01	0,42±0,05	-	0,42±0,02
75	Guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	36,13	1592	1591	1,15±0,03	0,64±0,05	0,54±0,03	0,68±0,03	0,84±0,05
76	Globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,01	1615	1614	0,71±0,02	0,28±0,06	0,30±0,02	-	0,52±0,08
77	Cubenol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,2	1620	1623	0,68±0,08	0,37±0,02	0,53±0,03	0,16±0,02	0,77±0,01
78	α -Cadinol isomer	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,63	1632	1631	1,94±0,16	0,13±0,03	0,50±0,03	-	0,84±0,04
79	6-Isocedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,91	1640	1638	1,43±0,02	0,45±0,02	0,65±0,03	0,21±0,05	0,63±0,04
80	β -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,13	1646	1649	0,80±0,02	0,28±0,08	0,38±0,04	0,33±0,02	0,56±0,03
81	α -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,37	1652	1652	1,58±0,02	2,05±0,05	2,06±0,03	1,10±0,09	2,18±0,03

Tablo 3.2 devamı

82	Geranyl valerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	seskiterpenoid	38,51	1656	1655	4,66±0,28	0,23±0,02	0,26±0,03	0,34±0,01	0,32±0,04
83	Allohimachalol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,74	1662	1661	0,16±0,04	0,18±0,02	0,18±0,02	-	0,23±0,03
84	5-Isocedranol	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	seskiterpenoid	39,14	1673	1672	1,08±0,31	0,06±0,01	0,20±0,02	0,09±0,02	0,31±0,06
85	Mustakone	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	seskiterpenoid	39,32	1678	1676	0,09±0,02	0,46±0,05	0,42±0,04	0,30±0,02	0,78±0,14
86	(2Z,2E)-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	39,57	1685	1686	14,80±1,20	3,25±0,05	2,03±0,06	2,28±0,04	5,80±0,05
87	(2Z,6Z)-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	39,7	1688	1689	4,40±0,20	2,55±0,04	1,64±0,05	1,35±0,05	5,55±0,03
88	Eudesm-7(11)-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	40,15	1700	1700	0,10±0,06	0,09±0,03	0,16±0,04	0,10±0,01	0,31±0,06
89	(E)-Apritone	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	40,5	1710	1708	0,51±0,05	0,06±0,01	0,06±0,01	0,07±0,01	0,18±0,01
90	Xanthorrhizol	C ₁₅ H ₂₂ O	seskiterpenoid	41,92	1751	1751	0,13±0,04	0,20±0,04	0,09±0,01	0,06±0,01	0,18±0,01
91	Aristolone	C ₁₅ H ₂₂ O	seskiterpenoid	42,36	1763	1762	1,38±0,37	0,64±0,02	0,28±0,03	1,44±0,07	1,40±0,02
92	Hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	seskiterpenoid	45,18	1847	1848	3,27±0,18	1,86±0,09	0,16±0,02	2,28±0,02	0,93±0,14

Tablo 3.3 Ekinezya çiçeğinde çanak kısmında bulunan uçucu bileşenler (HD yöntemi ile) (t_R : Alikonma zamanı; I_{Hes} : Hesaplanmış bağıl alikonma indeksi; I_{Ref} : Literatürlerde bulunan bağıl alikonma indeksi)

Pik no	Bileşik adı	Formül	Sınıf	t_R (dk)	I_{Hes}	I_{Ref}	Çanak(% $x \pm s$)
HD							
1	1-methyl-1,3-cyclohexadiene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	3,55	774	771	-
2	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	aldehit	3,91	799	801	-
3	2-Methylbutanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	karboksilikasit	5,33	850	846	-
4	2-Butoxyethanol	C ₇ H ₁₄ O ₂	alkol	6,98	907	905	-
5	α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	7,9	930	932	0,80 $\pm$ 0,01
6	Hepten-1-ol	C ₇ H ₁₄ O ₂	alkol	8,99	958	958	-
7	β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	9,57	973	974	1,20 $\pm$ 0,03
8	Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	10,46	995	998	-
9	Decane	C ₁₀ H ₂₂	hidrokarbon	10,63	1000	1000	-
10	α -Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	10,76	1003	1002	1,70 $\pm$ 0,03
11	1,2,4-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	hidrokarbon	11,51	1019	1020	-
12	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	monoterpen	11,64	1022	1019	-
13	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	11,82	1026	1023	1,70 $\pm$ 0,03
14	Ethylhexanol	C ₈ H ₁₈ O	alkol	11,97	1030	1028	-
15	Santolina alcohol	C ₁₀ H ₁₈ O	alkol	12,18	1034	1034	-
16	ϵ - β -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	12,84	1049	1044	-
17	Naphthalene trans-decahydro	C ₁₀ H ₁₈	hidrokarbon	13,02	1053	1053	-
18	γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	13,17	1056	1056	-
19	m-Propyltoluene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	13,51	1064	1065	-
20	4-Ethyl-m-xylene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	14,06	1076	1077	-
21	4-Ethyl-o-xylene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	14,36	1083	1084	-
22	1-Undecene	C ₁₁ H ₂₄	hidrokarbon	15,13	1100	1100	-
23	2-Isopropyl-5-methylhex- 2-enal	C ₁₀ H ₁₈ O	aldehit	15,33	1104	1104	-
24	dehydro-Sabina ketone	C ₁₀ H ₁₄	monoterpen	15,77	1114	1113	0,60 $\pm$ 0,02
25	trans-p-Mentha-2,8-dien-1-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	15,92	1117	1119	0,50 $\pm$ 0,03
26	cis-Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	16,8	1136	1137	1,00 $\pm$ 0,02
27	trans-Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	17,14	1144	1143	0,62 $\pm$ 0,01
28	Pinocaryone	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	17,91	1160	1160	0,45 $\pm$ 0,01
29	Isopinocampone	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	18,46	1172	1172	0,28 $\pm$ 0,02
30	m-Cymen-8-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	18,72	1178	1176	-
31	p-Cymen-8-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	19,03	1185	1184	0,41 $\pm$ 0,05
32	p-Menth-1-en-8-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	19,29	1190	1190	0,65 $\pm$ 0,01
33	Myrtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	19,5	1195	1192	0,09 $\pm$ 0,01
34	cis-4-Carone	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	19,74	1200	1200	0,63 $\pm$ 0,01
35	Verbenone	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	20,07	1207	1205	2,80 $\pm$ 0,03
36	trans-Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	20,57	1219	1217	1,20 $\pm$ 0,02
37	Methyl-(2E)-nonenoate	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	20,69	1221	1221	-
38	Hexenyl-2-methyl butanoate	C ₁₀ H ₂₀ O	monoterpenoid	21,12	1231	1229	-

Tablo 3.3 devamı

39	Nerol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	21,37	1236	1235	-
40	(2E)-Hexenyl isovalerate	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	monoterpenoid	21,65	1243	1243	0,68±0,02
41	Geranial	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	22,63	1265	1264	-
42	p-Ethyl acetophenone	C ₁₀ H ₁₂ O	monoterpenoid	23,28	1279	1279	-
43	2-Undecanone	C ₁₀ H ₂₂ O	monoterpenoid	23,95	1294	1290	-
44	Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	24,39	1304	1300	0,50±0,00
45	Methyl decanoate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	monoterpenoid	25,19	1323	1323	-
46	δ-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	25,75	1336	1337	0,66±0,04
47	Cyclosativene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	26,98	1365	1369	-
48	α-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	27,38	1374	1375	0,50±0,04
49	β-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28	1389	1387	1,02±0,06
50	β-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28,09	1391	1390	1,00±0,02
51	α-Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28,87	1409	1411	0,20±0,02
52	β-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,19	1417	1419	6,80±0,02
53	β-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,59	1427	1427	0,10±0,01
54	α-trans- Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,91	1435	1435	0,42±0,01
55	Avora-2,4-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,22	1442	1444	-
56	α-Humulene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,58	1451	1452	2,78±0,01
57	(Z)-β-Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,86	1458	1458	0,86±0,04
58	(E)-β-Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,98	1461	1458	0,82±0,02
59	Dauca-5,8-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,46	1473	1471	0,30±0,03
60	γ-Curcumene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,59	1476	1476	0,69±0,04
61	Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,77	1480	1487	36,3±0,02
62	β-Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,98	1486	1487	0,13±0,01
63	cis-β-Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,14	1489	1478	0,90±0,03
64	α-Murolene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,3	1493	1500	1,00±0,03
65	Bicyclogermacrene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,53	1499	1498	0,70±0,03
66	α-Bulnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,88	1508	1503	0,32±0,04
67	γ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,11	1514	1512	0,65±0,01
68	δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,44	1522	1522	1,34±0,02
69	(Z)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	33,56	1526	1521	1,72±0,03
70	trans-Cadina-1,4- diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,98	1536	1534	-
71	(E)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	34,18	1541	1545	0,56±0,02
72	Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	seskiterpenoid	35,44	1574	1572	0,63±0,04
73	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	seskiterpenoid	35,7	1581	1580	4,08±0,05
74	(2E)- Hexenylbenzoate	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	seskiterpenoid	35,96	1587	1587	0,20±0,02
75	Guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	36,13	1592	1591	1,40±0,01
76	Globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,01	1615	1614	0,72±0,05
77	Cubenol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,2	1620	1623	0,50±0,04
78	α-Cadinol isomer	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,63	1632	1631	1,20±0,03
79	6-Isocedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,91	1640	1638	0,24±0,02
80	β-Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,13	1646	1649	0,56±0,01
81	α-Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,37	1652	1652	3,00±0,04
82	Geranyl valerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	seskiterpenoid	38,51	1656	1655	0,50±0,02
83	Allohimachalol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,74	1662	1661	-
84	5-Isocedranol	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	seskiterpenoid	39,14	1673	1672	0,30±0,04
85	Mustakone	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	seskiterpenoid	39,32	1678	1676	0,70±0,01
86	(2Z,2E)-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	39,57	1685	1686	2,60±0,02
87	(2Z,6Z)-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	39,7	1688	1689	1,94±0,04

Tablo 3.3 devamı

88	Eudesm-7(11)-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	40,15	1700	1700	-
89	(E)-Apritone	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	40,5	1710	1708	-
90	Xanthorrhizol	C ₁₅ H ₂₂ O	seskiterpenoid	41,92	1751	1751	-
91	Aristolone	C ₁₅ H ₂₂ O	seskiterpenoid	42,36	1763	1762	-
92	Hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	seskiterpenoid	45,18	1847	1848	-

Tablo 3.4 Ekinezya çiçeğinde yaprak kısmında bulunan uçucu bileşenler (TB-KFME yöntemi ile) (t_R : Alıkonma zamanı; I_{Hes} : Hesaplanmış bağıl alıkonma indeksi; I_{Ref} : Literatürlerde bulunan bağıl alıkonma indeksi)

Pik no	Bileşik adı	Formül	Sınıf	t_R (dk)	I_{Hes}	I_{Ref}	Yaprak(% $\bar{x} \pm s$)				
							PA	PDMS	DVB/CAR /PDMS	PİS-Cl	PİS-NTF ₂
1	1-methyl-1,3-cyclohexadiene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	3,55	774	771	-	-	-	-	0,80±0,03
2	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	aldehit	3,91	799	802	-	-	0,23±0,02	-	-
3	2-Methylbutanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	karboksilikasit	5,33	850	858	-	-	-	0,08±0,02	-
4	2-Butoxyethanol	C ₇ H ₁₄ O ₂	alkol	6,98	907	905	0,07±0,01	-	0,06±0,02	0,16±0,01	-
5	α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	7,9	930	932	0,67±0,02	1,52±0,09	0,84±0,02	0,60±0,03	0,58±0,04
6	Hepten-1-ol	C ₇ H ₁₄ O ₂	alkol	8,99	958	958	-	-	0,30±0,02	-	0,28±0,01
7	β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	9,57	973	974	0,18±0,01	0,65±0,20	0,87±0,04	-	0,57±0,02
8	Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	10,46	995	998	0,40±0,04	-	-	-	-
9	Decane	C ₁₀ H ₂₂	hidrokarbon	10,63	1000	1000	-	0,72±0,04	-	-	0,28±0,05
10	α -Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	10,76	1003	1000	0,45±0,09	1,64±0,04	0,87±0,08	0,48±0,06	1,00±0,03
11	1,2,4-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	hidrokarbon	11,51	1019	1020	-	0,20±0,05	0,16±0,01	0,10±0,03	0,09±0,02
12	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	monoterpen	11,64	1022	1019	0,90±0,05	-	0,34±0,03	0,10±0,06	-
13	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	11,82	1026	1023	0,35±0,02	1,10±0,07	2,16±0,04	0,80±0,06	1,70±0,04
14	Ethylhexanol	C ₈ H ₁₈ O	alkol	11,97	1030	1028	0,08±0,02	0,12±0,02	-	-	0,14±0,02
15	Santolina alcohol	C ₁₀ H ₁₈ O	alkol	12,18	1034	1034	-	0,09±0,01	0,07±0,02	0,47±0,04	-
16	(E)- β -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	12,84	1049	1044	-	0,70±0,05	0,26±0,03	0,07±0,01	0,17±0,02
17	Naphthalene trans-decahydro	C ₁₀ H ₁₈	hidrokarbon	13,02	1053	1053	-	0,85±0,01	0,19±0,02	-	-
18	γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	13,17	1056	1056	-	0,62±0,01	0,43±0,03	-	0,13±0,02
19	m-Propyltoluene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	13,51	1064	1065	-	-	0,42±0,05	0,26±0,02	0,31±0,05
20	4-Ethyl-m-xylene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	14,06	1076	1077	0,07±0,01	0,22±0,04	0,33±0,02	0,20±0,02	0,23±0,03
21	4-Ethyl-o-xylene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	14,36	1083	1084	0,10±0,01	0,32±0,04	0,22±0,04	0,05±0,03	0,09±0,02
22	1-Undecene	C ₁₁ H ₂₄	hidrokarbon	15,13	1100	1100	-	-	0,44±0,11	0,20±0,04	0,26±0,03

Tablo 3.4 devamı

24	dehydro-Sabina ketone	C ₁₀ H ₁₄	monoterpen	15,77	1114	1113	0,60±0,01	0,38±0,02	0,21±0,04	0,06±0,01	-
25	trans-p-Mentha-2,8-dien-1-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	15,92	1117	1119	-	0,16±0,05	0,28±0,04	0,08±0,02	-
26	cis-Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	16,8	1136	1137	0,06±0,01	-	0,20±0,04	-	0,09±0,01
27	trans-Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	17,14	1144	1143	0,48±0,05	0,10±0,01	0,60±0,05	0,33±0,01	0,20±0,01
28	Pinocarveol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	17,91	1160	1160	-	0,72±0,08	0,16±0,03	0,13±0,14	0,08±0,03
29	Isopinocamphe	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	18,46	1172	1172	-	-	0,11±0,03	-	0,08±0,02
30	m-Cymen-8-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	18,72	1178	1176	-	-	0,15±0,03	0,08±0,00	-
31	p-Cymen-8-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	19,03	1185	1184	0,10±0,03	0,15±0,02	0,10±0,02	-	-
32	p-Menth-1-en-8-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	19,29	1190	1190	-	0,06±0,01	0,60±0,04	-	0,18±0,02
33	Myrtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	19,5	1195	1192	0,08±0,02	-	0,44±0,03	0,10±0,03	0,09±0,01
34	cis-4-Carone	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	19,74	1200	1200	0,31±0,04	0,88±0,05	0,50±0,01	0,21±0,02	0,18±0,02
35	Verbenone	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	20,07	1207	1205	0,56±0,02	0,44±0,04	0,36±0,08	0,56±0,03	0,88±0,03
36	trans-Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	20,57	1219	1217	0,78±0,20	-	0,90±0,05	-	0,28±0,01
37	Methyl-(2E)-nonenoate	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	20,69	1221	1221	-	-	-	0,48±0,02	0,03±0,01
38	Hexenyl-2-methyl butanoate	C ₁₀ H ₂₀ O	monoterpenoid	21,12	1231	1229	-	-	0,10±0,02	-	-
39	Nerol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	21,37	1236	1235	0,76±0,01	-	0,20±0,02	-	-
40	(2E)-Hexenyl isovalerate	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	monoterpenoid	21,65	1243	1243	-	-	0,06±0,01	-	-
41	Geranial	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	22,63	1265	1264	-	-	0,10±0,03	-	-
42	p-Ethyl acetophenone	C ₁₀ H ₁₂ O	monoterpenoid	23,28	1279	1279	0,10±0,04	0,20±0,04	0,08±0,02	0,68±0,06	0,24±0,04
43	2-Undecanone	C ₁₀ H ₂₂ O	monoterpenoid	23,95	1294	1290	0,05±0,02	-	0,30±0,02	-	-
44	Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	24,39	1304	1300	1,20±0,03	0,10±0,02	1,33±0,03	0,78±0,02	0,58±0,03
45	Methyl decanoate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	monoterpenoid	25,19	1323	1323	0,14±0,03	-	0,06±0,01	-	-
46	δ-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	25,75	1336	1337	0,10±0,01	0,40±0,03	0,54±0,01	0,56±0,04	0,47±0,02
47	Cyclosativene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	26,98	1365	1369	0,09±0,02	0,35±0,03	0,44±0,03	0,21±0,02	0,07±0,01
48	α-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	27,38	1374	1375	0,70±0,04	1,00±0,10	1,20±0,02	2,21±0,03	1,47±0,03
49	β-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28	1389	1387	0,43±0,01	0,50±0,10	1,38±0,10	0,31±0,06	0,65±0,05
50	β-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28,09	1391	1390	1,68±0,04	0,63±0,05	1,20±0,07	0,32±0,04	0,24±0,04
51	α-Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28,87	1409	1411	0,60±0,01	0,07±0,01	0,44±0,03	0,05±0,01	0,12±0,04

Tablo 3.4 devamı

52	β -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,19	1417	1419	3,72±0,06	2,66±0,10	5,46±0,05	5,18±0,11	1,89±0,05
53	β -Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,59	1427	1427	0,26±0,02	0,34±0,06	1,10±0,08	0,20±0,02	0,32±0,04
54	α -trans-Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,91	1435	1435	0,16±0,01	0,34±0,02	1,37±0,05	0,13±0,01	0,18±0,02
55	Avara-2,4-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,22	1442	1444	0,08±0,04	-	0,08±0,02	-	0,12±0,02
56	α -Humulene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,58	1451	1452	1,78±0,06	2,31±0,06	2,85±0,04	1,54±0,02	1,40±0,04
57	(Z)- β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,86	1458	1458	2,33±0,20	0,25±0,02	1,15±0,04	1,50±0,02	0,48±0,06
58	(E)- β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,98	1461	1458	0,08±0,01	0,10±0,02	-	1,36±0,20	0,94±0,07
59	Dauca-5,8-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,46	1473	1471	0,07±0,01	0,15±0,04	0,20±0,10	0,18±0,03	0,36±0,05
60	γ -Curcumene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,59	1476	1476	0,10±0,01	0,50±0,02	-	0,23±0,03	-
61	Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,77	1480	1487	13,42±0,60	44,30±0,08	30,05±0,12	26,00±0,10	25,80±0,03
62	β -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,98	1486	1487	1,03±0,04	1,32±0,04	0,40±0,03	0,89±0,04	1,41±0,01
63	cis- β -Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,14	1489	1478	0,14±0,02	1,07±0,02	-	0,10±0,01	0,64±0,04
64	α -Murolene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,3	1493	1500	1,72±0,13	1,20±0,10	2,58±0,04	1,74±0,06	1,02±0,05
65	Bicyclogermacrene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,53	1499	1498	0,78±0,01	0,97±0,04	0,70±0,03	0,19±0,02	0,37±0,04
66	α -Bulnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,88	1508	1503	0,10±0,01	0,60±0,06	0,35±0,01	0,10±0,02	0,16±0,01
67	γ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,11	1514	1512	0,45±0,15	0,51±0,04	1,80±0,05	0,38±0,04	0,54±0,08
68	δ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,44	1522	1522	1,00±0,23	1,18±0,03	2,81±0,03	0,58±0,05	0,74±0,02
69	(Z)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	33,56	1526	1521	1,66±0,16	0,23±0,02	3,27±0,02	0,31±0,05	1,07±0,10
70	trans-Cadina-1,4-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,98	1536	1534	0,80±0,01	0,12±0,03	0,45±0,04	-	0,15±0,02
71	(E)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	34,18	1541	1545	0,12±0,01	0,06±0,01	0,20±0,01	0,09±0,01	0,21±0,02
72	Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	seskiterpenoid	35,44	1574	1572	0,18±0,05	0,55±0,06	0,88±0,07	0,57±0,07	1,50±0,06
73	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	seskiterpenoid	35,7	1581	1580	3,52±0,33	1,82±0,22	2,32±0,04	2,00±0,24	2,56±0,09
74	(2E)-Hexenylbenzoate	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	seskiterpenoid	35,96	1587	1587	0,79±0,05	1,29±0,07	0,66±0,03	-	0,61±0,07
75	Guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	36,13	1592	1591	1,61±0,13	0,77±0,01	0,72±0,03	0,84±0,05	1,00±0,08
76	Globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,01	1615	1614	0,55±0,07	0,20±0,03	0,25±0,02	0,16±0,01	0,27±0,03
77	Cubenol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,2	1620	1623	0,58±0,08	0,34±0,04	0,50±0,02	-	0,47±0,02
78	α -Cadinol isomer	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,63	1632	1631	1,40±0,03	0,26±0,03	0,25±0,10	-	0,73±0,02
79	6-Isocedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,91	1640	1638	0,63±0,08	0,57±0,02	0,59±0,02	0,16±0,01	0,54±0,04
80	β -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,13	1646	1649	0,51±0,04	0,17±0,03	0,42±0,02	0,54±0,02	0,83±0,03
81	α -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,37	1652	1652	1,80±0,15	1,51±0,07	1,86±0,05	1,04±0,03	2,30±0,11

Tablo 3.4 devamı

82	Geranyl valerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	seskiterpenoid	38,51	1656	1655	5,78±0,60	0,32±0,05	0,22±0,01	0,20±0,03	0,54±0,02
83	Allohimachalol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,74	1662	1661	0,16±0,02	0,24±0,05	0,17±0,04	-	0,18±0,06
84	5-Isocedranol	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	seskiterpenoid	39,14	1673	1672	0,85±0,10	0,10±0,02	0,07±0,01	0,05±0,01	0,16±0,02
85	Mustakone	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	seskiterpenoid	39,32	1678	1676	0,12±0,01	0,43±0,04	0,44±0,03	0,36±0,06	1,05±0,07
86	(2Z,2E)-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	39,57	1685	1686	14,80±0,18	2,41±0,04	1,53±0,02	3,85±0,10	4,12±0,02
87	(2Z,6Z)-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	39,7	1688	1689	3,80±0,20	1,35±0,06	0,73±0,03	1,36±0,06	3,89±0,05
88	Eudesm-7(11)-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	40,15	1700	1700	0,55±0,01	0,17±0,04	0,15±0,05	0,13±0,03	0,30±0,03
89	(E)-Apritone	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	40,5	1710	1708	0,41±0,20	0,09±0,02	0,11±0,02	0,08±0,02	0,21±0,03
90	Xanthorrhizol	C ₁₅ H ₂₂ O	seskiterpenoid	41,92	1751	1751	0,10±0,02	0,18±0,02	0,06±0,01	0,15±0,02	0,09±0,03
91	Aristolone	C ₁₅ H ₂₂ O	seskiterpenoid	42,36	1763	1762	0,73±0,13	0,41±0,02	0,16±0,02	1,72±0,12	1,43±0,07
92	Hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	seskiterpenoid	45,18	1847	1848	4,24±0,33	2,04±0,03	0,07±0,01	3,36±0,11	1,26±0,02

Tablo 3.5 Ekinezya çiçeğinde yaprak kısmında bulunan uçucu bileşenler (HD yöntemi ile) (t_R : Alıkonma zamanı; I_{Hes} : Hesaplanmış bağıl alıkonma indeksi; I_{Ref} : Literatürlerde bulunan bağıl alıkonma indeksi)

Pik no	Bileşik adı	Formül	Sınıf	t_R (dk)	I_{Hes}	I_{Ref}	Yaprak(% $\bar{x} \pm s$)
HD							
1	1-methyl-1,3-cyclohexadiene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	3,55	774	771	-
2	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	aldehit	3,91	799	802	-
3	2-Methylbutanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	karboksilikasit	5,33	850	858	-
4	2-Butoxyethanol	C ₇ H ₁₄ O ₂	alkol	6,98	907	905	-
5	α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	7,9	930	932	1,00 $\pm$ 0,02
6	Hepten-1-ol	C ₇ H ₁₄ O ₂	alkol	8,99	958	958	-
7	β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	9,57	973	974	1,10 $\pm$ 0,04
8	Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	10,46	995	998	-
9	Decane	C ₁₀ H ₂₂	hidrokarbon	10,63	1000	1000	-
10	α -Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	10,76	1003	1000	1,50 $\pm$ 0,02
11	1,2,4-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	hidrokarbon	11,51	1019	1020	-
12	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	monoterpen	11,64	1022	1019	-
13	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	11,82	1026	1023	1,20 $\pm$ 0,06
14	Ethylhexanol	C ₈ H ₁₈ O	alkol	11,97	1030	1028	-
15	Santolina alcohol	C ₁₀ H ₁₈ O	alkol	12,18	1034	1034	-
16	(E)- β -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	12,84	1049	1044	0,32 $\pm$ 0,02
17	Naphthalene trans-decahydro	C ₁₀ H ₁₈	hidrokarbon	13,02	1053	1053	-
18	γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpen	13,17	1056	1056	-
19	m-Propyltoluene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	13,51	1064	1065	-
20	4-Ethyl-m-xylene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	14,06	1076	1077	-
21	4-Ethyl-o-xylene	C ₁₀ H ₁₄	hidrokarbon	14,36	1083	1084	-
22	1-Undecene	C ₁₁ H ₂₄	hidrokarbon	15,13	1100	1100	-
23	2-Isopropyl-5-methylhex-2-enal	C ₁₀ H ₁₈ O	aldehit	15,33	1104	1104	-
24	dehydro-Sabina ketone	C ₁₀ H ₁₄	monoterpen	15,77	1114	1113	0,52 $\pm$ 0,03
25	trans-p-Mentha-2,8-dien-1-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	15,92	1117	1119	0,50 $\pm$ 0,01
26	cis-Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	16,8	1136	1137	0,80 $\pm$ 0,02
27	trans-Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	17,14	1144	1143	0,42 $\pm$ 0,03
28	Pinocarveol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	17,91	1160	1160	0,38 $\pm$ 0,02
29	Isopinocampone	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	18,46	1172	1172	0,26 $\pm$ 0,01
30	m-Cymen-8-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	18,72	1178	1176	-
31	p-Cymen-8-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	19,03	1185	1184	0,35 $\pm$ 0,04
32	p-Menth-1-en-8-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	19,29	1190	1190	0,30 $\pm$ 0,04
33	Myrtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	19,5	1195	1192	0,10 $\pm$ 0,02
34	cis-4-Carone	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	19,74	1200	1200	0,60 $\pm$ 0,02
35	Verbenone	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	20,07	1207	1205	3,10 $\pm$ 0,02
36	trans-Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	20,57	1219	1217	0,65 $\pm$ 0,02
37	Methyl-(2E)-nonenoate	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	20,69	1221	1221	0,50 $\pm$ 0,07
38	Hexenyl-2-methyl butanoate	C ₁₀ H ₂₀ O	monoterpenoid	21,12	1231	1229	-
39	Nerol	C ₁₀ H ₁₆ O	monoterpenoid	21,37	1236	1235	-

Tablo 3.5 devamı

40	(2E)-Hexenyl isovalerate	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	monoterpenoid	21,65	1243	1243	-
41	Geranial	C ₁₀ H ₁₈ O	monoterpenoid	22,63	1265	1264	-
42	p-Ethyl acetophenone	C ₁₀ H ₁₂ O	monoterpenoid	23,28	1279	1279	0,72±0,01
43	2-Undecanone	C ₁₀ H ₂₂ O	monoterpenoid	23,95	1294	1290	-
44	Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	monoterpenoid	24,39	1304	1300	0,40±0,01
45	Methyl decanoate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	monoterpenoid	25,19	1323	1323	-
46	δ-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	25,75	1336	1337	1,00±0,04
47	Cyclosativene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	26,98	1365	1369	-
48	α-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	27,38	1374	1375	0,60±0,02
49	β-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28	1389	1387	1,29±0,02
50	β-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28,09	1391	1390	0,82±0,03
51	α-Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	28,87	1409	1411	0,48±0,04
52	β-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,19	1417	1419	5,06±0,01
53	β-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,59	1427	1427	0,12±0,03
54	α-trans-Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	29,91	1435	1435	0,36±0,06
55	Avora-2,4-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,22	1442	1444	-
56	α-Humulene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,58	1451	1452	3,80±0,01
57	(Z)-β-Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,86	1458	1458	0,59±0,01
58	(E)-β-Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	30,98	1461	1458	0,50±0,02
59	Dauca-5,8-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,46	1473	1471	-
60	γ-Curcumene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,59	1476	1476	0,46±0,04
61	Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,77	1480	1487	35,80±0,03
62	β-Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	31,98	1486	1487	0,10±0,01
63	cis-β-Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,14	1489	1478	0,62±0,04
64	α-Murolene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,3	1493	1500	0,80±0,02
65	Bicyclogermacrene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,53	1499	1498	0,82±0,04
66	α-Bulnesene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	32,88	1508	1503	0,28±0,02
67	γ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,11	1514	1512	0,65±0,06
68	δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,44	1522	1522	1,22±0,02
69	(Z)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	33,56	1526	1521	1,83±0,05
70	trans-Cadina-1,4-diene	C ₁₅ H ₂₄	seskiterpen	33,98	1536	1534	-
71	(E)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	34,18	1541	1545	0,40±0,01
72	Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	seskiterpenoid	35,44	1574	1572	0,43±0,01
73	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	seskiterpenoid	35,7	1581	1580	4,85±0,03
74	(2E)-Hexenylbenzoate	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	seskiterpenoid	35,96	1587	1587	-
75	Guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	36,13	1592	1591	1,28±0,01
76	Globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,01	1615	1614	0,63±0,01
77	Cubenol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,2	1620	1623	-
78	α-Cadinol isomer	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,63	1632	1631	1,18±0,01
79	6-Isocedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	37,91	1640	1638	0,45±0,01
80	β-Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,13	1646	1649	0,40±0,02
81	α-Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,37	1652	1652	2,70±0,01
82	Geranyl valerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	seskiterpenoid	38,51	1656	1655	0,50±0,01
83	Allohimachalol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	38,74	1662	1661	-
84	5-Isocedranol	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	seskiterpenoid	39,14	1673	1672	0,45±0,01
85	Mustakone	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	seskiterpenoid	39,32	1678	1676	0,86±0,02
86	(2Z,2E)-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	39,57	1685	1686	2,00±0,01

Tablo 3.5 devamı

87	(2Z,6Z)-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	39,7	1688	1689	1,50±0,02
88	Eudesm-7(11)-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	40,15	1700	1700	-
89	(E)-Apritone	C ₁₅ H ₂₆ O	seskiterpenoid	40,5	1710	1708	-
90	Xanthorrhizol	C ₁₅ H ₂₂ O	seskiterpenoid	41,92	1751	1751	-
91	Aristolone	C ₁₅ H ₂₂ O	seskiterpenoid	42,36	1763	1762	-
92	Hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	seskiterpenoid	45,18	1847	1848	-

Tablo 3.6 Ekinezya çiçeğinde TB-KFME ve hidrodistilasyon sonucu bulunan ve tanımlanan bileşik sayıları

Bileşik Sınıfı	KFME Fiberleri											
	PA		PDMS		DVB/CAR/PDMS		PİS- Cl		PİS-NTF ₂		HD	
	Ç	Y	Ç	Y	Ç	Y	Ç	Y	Ç	Y	Ç	Y
Monoterpen	7	7	8	7	8	8	7	6	7	7	5	6
Monoterpenoid	16	12	7	9	17	20	12	10	12	12	13	15
Seskitерpen	24	24	24	23	21	21	21	22	23	23	21	21
Seskitерpenoid	26	23	22	23	23	23	19	19	23	23	17	15
Diğer	5	6	10	9	12	12	10	10	8	10	0	0
Toplam	133	141	158	126	144	161	138	130	130	142	94	90
belirlenen pik sayısı												
Tanımlanan pik sayısı	75	72	71	71	81	83	69	67	73	75	56	57

Tablo 3.7 Ekinezya çiçeğinde TB-KFME ve hidrodistilasyon sonucu tanımlanan bileşiklerin grup dağılımı (% alan)

Bileşik sınıfı	KFME Fiberleri											
	PA		PDMS		DVB/CAR/PDMS		PİS-Cl		PİS-NTF ₂		HD	
	Çanak Yaprak		Çanak Yaprak		Çanak Yaprak		Çanak Yaprak		Çanak Yaprak		Çanak Yaprak	
Monoterpen	3,45	2,95	6,59	6,23	6,90	5,44	2,33	2,05	4,52	4,95	5,40	5,64
Monoterpenoid	7,20	4,62	2,40	2,43	4,34	7,01	3,80	3,83	2,67	2,83	12,1	10,4
Seskitерpen	36,1	31,6	63,5	60,8	64,13	56,55	47,8	43,9	46,4	39,5	57,5	55,6
Seskitерpenoid	3	2	0	7			1	6	7	4	0	5
Diğer	46,2	42,6	18,3	15,0	18,11	15,63	15,0	16,9	28,6	25,3	20,5	19,4
Toplam	9	6	3	5			3	7	4	2	8	6
	1,42	1,33	5,27	3,14	4,46	4,34	2,85	2,08	2,95	3,00	0,00	0,00
	94,4	83,1	96,0	87,5	97,94	88,97	71,8	68,8	85,2	75,5	95,6	91,2
	9	8	9	2			2	9	5	7	2	1

BÖLÜM DÖRT

DEĞERLENDİRME

Ekinezya çiçeğinin uçucu bileşenlerinin tayini amacıyla gerçekleştirilmiş olan çalışmada, ilk kez ekinezya çiçeğinin çanak ve yaprak kısımlarına TB-KFME yöntemi uygulandı ve analiz GC/MS ile gerçekleştirildi. Ayrıca KFME yönteminin sonuçları HD yönteminin sonuçları ile karşılaştırıldı.

TB-KFME yönteminde, her bir KFME fiberi için 45 dk denge süresi, 80 °C ekstraksiyon sıcaklığı ve PA için 10 dk, PDMS için 30 dk, DVB/CAR/PDMS için 10 dk, PİS-Cl için 30 dk ve PİS-NTF₂ için 45 dk ekstraksiyon süresi optimizasyon koşulları olarak belirlendi.

Ekinezya çiçeğinde tüm KFME fiberleri ve hidrodistilasyon yöntemi sonrası çanak kısmının % alan değeri, yaprak kısmının % alan değerinden daha yüksek bulundu. Ticari fiberler arasında DVB/CAR/PDMS ve el yapımı PİS bazlı fiberler arasında PİS-NTF₂ KFME fiberi ile en yüksek sayıda bileşik tanımlanmıştır ve yüzde alan değeri elde edilmiştir. TB-KFME yönteminde ticari KFME fiberleri ile elde edilen % alan veriminin HD yöntemi sonrası elde edilen % alan verimine yakın olduğu görülmüştür.

Germacrene D, β -caryophyllene, α -humulene, caryophyllene oxide ve (2E,2Z)-farnesol bileşikleri tüm KFME fiberlerinde ve HD yöntemi sonrası en yüksek alan yüzdesine sahip bileşikler olarak belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan ekinezya çiçeği türü için, bu çalışmada belirlenmiş bileşik alan yüzdeleri ile ekinezya türlerinin incelendiği diğer literatür çalışmalarının sonuçları karşılaştırıldığında, *E.angustilifolia* türü olduğu söylenebilir (Mirjalili ve ark., 2006), (Mazza ve Cottrell, 1999).

Ekinezyada bulunan uçucu bileşenlerin tayini amacıyla ile gerçekleştirilen diğer çalışmalarda örneğin Cottrell ve Mazza tarafından gerçekleştirilmiş olan çalışmada

en fazla yüzdeliğe sahip bileşikler olarak β -myrcene, α -pinene, limonene, camphene, β -pinene, trans-ocimene, 3-hekzen-1-ol, 2-metil-4-pentanal bulunmuştur. Diğer çalışmalarda ana bileşik olarak belirlenmiş olan germacrene D miktarı düşük olup, β -myrcene bileşiği miktarı en fazla olan bileşiktir (Mazza ve Cottrell, 1999). Ana bileşikler olarak belirlenen bileşikler bizim çalışmamızda da bulunmuş olup yüzdelikleri daha düşüktür. Mirjalili ve arkadaşları tarafından HD yöntemi ile yapılmış farklı ekinezya türleri (*E. angustifolia*, *E. pallida* ve *E. purpurea*) ile yapılan çalışmada ise ana bileşikler olarak germacrene D (%49,6), β -caryophyllene (%7,4), δ -cadinene (%2,4) , α -humulene (%2,8), β -bisabolene (%2,4) olarak sıralandırılmıştır. Ekinezya çiçeği ile TB-KFME yöntemi ile gerçekleştirilmiş olan bu çalışmada ise, Mirjalili ve arkadaşları tarafından belirlenen ana bileşikler ve yüzdeleri yaklaşık olarak uygunluk göstermektedir (Mirjalili ve ark., 2006). Nylambisa ve arkadaşları tarafından ekinezya kök ve yaprakları ile yapılan diğer bir çalışmada da HD yöntemi sonrası belirlenen ana bileşenler germacrene D, naphthalene, caryophyllene oxide, α -phellandrene ve α -cadinol olarak belirtilmiştir. Ekinezya çiçeği ile gerçekleştirilmiş olan bizim çalışmamızda ise, Nylambisa ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş çalışmada ki ana bileşikler bulunmakta olup, germacrene D yüzdeliği yüksek, diğer bileşik yüzdeleri daha azdır (Nylambisa ve ark., 2016). Bitkinin türüne ve bölgesine (kök, gövde yaprak ve çiçek) göre sekonder metabolitlerin türü ve miktarının değişim göstermesi (Matt, 2002), kullanılan ekstraksiyon yöntemi, kapiler kolon, uygulanan sıcaklık programındaki farklılıklar bulunan ve tanımlanan bileşiklerin yüzdeliğinde farklı sonuçlar meydana getirebilmektedir. Ekinezya çiçeği ile gerçekleştirilen bu çalışmada daha önceki çalışmalarla uygun doğrultuda bileşikler bulunmuş olup, alan yüzdeliklerinde farklılıklar olduğu gözlenmiştir ve ana bileşikler benzer olup, germacrene D, β -caryophyllene, α -humulene, δ -cadinene, bileşikleri bulunmuştur.

Hızlı uygulanabilmesi, az miktarda örnek madde ile çalışabilme, çözücü gerektirmeme, yüksek sıcaklıklarda verimde azalmama ve uçucu bileşiklerde bozunmalar meydana gelmemesi gibi avantajlar sağlaması nedeniyle (Kataoka, 2011), (Polat ve Ötles, 1997) KFME yöntemi, HD yöntemi yerine uçucu bileşenlerin analizinde kullanılabilir bir yöntemdir. Bizim çalışmamızda da HD yöntemi ile TB-

KFME yöntemi sonrası, KFME fiberleri ile elde edilen bileşik yüzdeleri birbirine uyum sağlamaktadır. Tablo 3.7’te bileşik yüzdeleri sonuçları belirtilmiştir.



KAYNAKLAR

- Adam, K. (2002). *Echinacea as an alternative crop horticulturel technical note*. 13 Şubat 2017, www.Attra.ncat.org.
- Aki, S.N.V.K., Mellein, B.R., Saurer, E.M., Brennecke, J.F., (2004). High-Pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 20355-20365.
- Alver, E., Demirci, A. Ve Özcimder, M., (2012). Microextraction methods. *Journal of Engineering and Natural Sciences* 30, 75-90.
- Arthur, C.L. ve Pawliszyn, J., (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62, 2145–2148.
- Aulakh, J.S., Malik, A.K. ve Mahajan, R.K., (2005). Solid phase microextraction high pressure liquid chromatographic determination of Nabam, Thiram and Azamethiphos in water samples with UV detection: preliminary data. *Talanta*, 66, 266–270.
- Ayben K., (2008). Uçucu yağları elde etme yöntemleri. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 10, 13.
- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D. ve Idaomar, M., (2008). Biological effects of essential oils. *Food and Chemical Toxicology*, 46(2), 446- 475.
- Bal, Y., (2001). *Bitkilerden etken madde izolasyonu ve özelliklerinin belirlenmesi*. Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi, Ankara.
- Baydar H. (Ed). (2009). *Tıbbi Bitkiler Bilimi ve Teknolojisi*. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi Yayını.

- Bruneton, J., (1999). *Pharmacognosy, phytochemistry, medicinal plants* (2nd ed.) (173-175). Paris: Lavoisier.
- Cellat, K., (2011). *Bazı endemik bitkilerin uçucu yağ bileşenlerinin ekstrakte edilmesi ve içeriklerinin ayrıştırılması*. Çukurova Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Adana.
- Ceylan, A., (1983). Tıbbi Bitkiler-II. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını 481*.
- Ceylan, A., (1987). Tıbbi Bitkiler II (Uçucu Yağ İçerenler). *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 481*.
- Dadfarnia, S. ve Shabani, A.M.H., (2010). Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals. *Analytical Chemistry*, 658, 107–119.
- Davies, J.R. (2010). *Echinacea, Echinacea angustifolia purpurea*. 12 Mart 2017, <http://www.herbs-handshealing.co.uk/singleherbs/echinacea.html#top>.
- Dietz, C., Sanz, J. ve C'amara, C., (2006). Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques. *Journal Chromatography A*, 1103, 183–192.
- Djozan, D., Assadi, Y., Haddadi, S.H., (2001). Anodized aluminum wire as a solid-phase microextraction fiber. *Analytical Chemistry* 7, 4054.
- Dong, C.Z., Zeng, Z.R. ve Yang, M., (2005). Determination of organochlorine pesticides and their derivations in water after HS-SPME using polymethylphenylvinylsiloxane coated fiber by GG-ECD. *Water Research Journal*, 39, 4204–4210.

- Dorman, H.J.D. ve Deans, S.G., (2000). Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*. 88, 308-316.
- Fakhari, A. R., Salehi, P., Heydari, R., Ebrahimi, S. N. Ve Haddad, P. R., (2005). Hydrodistillation-Headspace solvent microextraction, a new method for analysis of the essential oil components of *lavandula angustifolia* mill. *Journal of Chromatography A*, 1098, 14-18.
- Fuster S., Beltran, J., Lopez, F.J. ve Hernandez, F., (2005). Application of solid phase microextraction for the determination of soil fumigants in water and soil samples. *Journal Separation Science*, 28, 98-103.
- Grassmann, J. ve Elstner, E.F., (2003). Essential oils properties and uses. *Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition (Elsevier Science Ltd.)*, 2177-2184.
- Gruenwald, J., Brendler, T., Jaenicke, C., (2004). PDR for herbal medicines. *Montvale, NJ: Thomson Healthcare*, 3, 267-274.
- Gülpınar, A. R., (2009). *Türkiye’de kültürü yapılan Echinacea purpurea (L.) Moench. ve Echinacea pallida (Nutt.) Nutt. türleri üzerinde farmokognozik çalışmalar.*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Gülsoya, S., Çıvğa, A., (2016). Diken ardıç (*Juniperus oxycedrus* L. subsp. *oxycedrus*) kozalaklarının uçucu yağ özellikleri ve çevresel faktörlerle ilişkileri. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 17(2), 142-152.
- Hou, D., Guan, Y. ve Di, X., (2001). Temperature-induced ionic liquids dispersive liquid-liquid microextraction of tetracycline antibiotics in environmental water samples assisted by complexation. *Chromatographia*, 73 (11-12), 1057-1064.

- Ho, T. D., Yu, H., Cole W. T. S. ve Anderson, J. L., (2012). Ultraviolet photoinitiated on-fiber copolymerization of ionic liquid sorbent coatings for headspace and direct immersion solid-phase microextraction. *Analytical Chemistry*. 84, 9520-9528.
- Huang, M.J., Tai, C., Zhou Q.F. ve Jiang, G.B., (2004). Preparation of polyaniline coating on a stainless-steel wire using electroplating and its application to the determination of six aromatic amines using headspace solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography.A* 1048 257-62.
- Janick, J. ve Whipkey A. (Ed.) (2007). *Issues in new crops and new uses*. Alexandria: American Society for Horticultural Science.
- Joshi M.D., Ho T.D., Cole W.T.S., Anderson JL (2014). Determination of polychlorinated biphenyls in ocean water and bovine milk using crosslinked polymeric ionic liquid sorbent coatings by solid-phase microextraction. *Talanta*, 118, 172-179.
- Kataoka H., (2011). Current developments and future trends in solid-phase microextraction techniques for pharmaceutical and biomedical analyses. *Analytical Scient.* 27, 893–905.
- Kataoka, H., Lord, H. L. ve Pawliszyn, J., (2000). Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *Journal Chromatography A*, 880, 35-62.
- Kılıç, A., (2008). Uçucu yağ elde etme yöntemleri. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi* 10(13), 37-45.
- Kıvançlı, J., Elmacı Y., (2014). Türk kahvesinin lezzetini oluşturan uçucu bileşenlerin belirlenmesinde uygun yöntemin seçilmesi. *Academic Food Journal*, 12 (3), 6- 15.

- La Nieve, H. L. (2006). Cellulose acetate and triacetate fibers. *Handbook of Fiber Chemistry*, 3, 773–808.
- Lee, J ve Scagel, C. F., (2010). Cichoric acid levels in commercial basil (*Ocimum basilicum*) and *Echinacea purpurea* products. *Journal of Functional Foods*, 2, 77-84.
- Lee T.,T., Li Chen C., Shieh, Z. H., Lin J. C. ve Yu. B., (2009). Study on antioxidant activity of *Echinacea purpurea* L. extracts and its impact on cell viability. *African Journal of Biotechnology* 8 (19), 5097-5105.
- Letchamo, W., L.V. Polydeonny, N.O. Gladisheva, T.J. Arnason, J. Livesey, ve D.V.C. Awang., (2002). Factors affecting *Echinacea* quality. In J. Janick and A. Whipkey (Ed.). *Trends in new crops and new uses* (514-521). Alexandria: ASHS Press.
- Lindman, B., Karlström, G., ve Stigsson, L. (2010). Journal of molecular liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 156(1), 76–81.
- Linskens, H.F. ve Jackson, J. F. (Ed.) (1997). *Modern Methods of Plant Analysis*. Berlin: Springer Press.
- Maikhunthod, B., Marriott, P.J. (2013). Aroma-impact compounds in dried spice as a quality index using SPME with olfactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Food Chemistry* 141, 4324-4332.
- Mat, A., (2002). *Echinacea* türleri. 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler, 29-31 Mayıs. Eskişehir.
- Mazza, G., ve Cottrell, T., (1999). Volatile components of roots, stems, leaves, and flowers of *Echinacea* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3081-3085.

- Merdivan, M., Pinob, V. ve Anderson J. L., (2016). Determination of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in waters using headspace solid-phase microextraction with a benzyl-functionalized crosslinked polymeric ionic liquid coating. *Environmental Technology*, 38 (15), 1897-1904.
- Mester, Z. ve Sturgeon, R., (2005). Trace element speciation using solid phase microextraction. *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 1243–1269.
- Mirjalili, M. H., Salehi, P., Badi, H. N. Ve Sonboli A., (2006). Volatile constituents of the flowerheads of three *Echinacea* species cultivated in Iran. *Flavour and Fragrance Journal*, 21, 355-358.
- Mistrikova, I. ve Vaverkova, S. (2007). Morphology and anatomy of *Echinacea purpurea*, *E. angustifolia* *E. pallida*, and *Parthenium integrifolium*. *Biologia*, 62, 2-5.
- Mohammadi, A., Yamini, Y. ve Alizadeh, N., (2005). Dodecylsulfate-doped polypyrrole film prepared by electrochemical fiber coating technique for headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons *Journal Chromatography*, 1063, 1-8.
- Moyler, D. A., (1993) Extraction of essential oils with carbon dioxide. *Flavour and Fragrance Journal*, 8, 235-247.
- Muntean, L.S., Varban, D., Muntean, S., Tamas, M. ve Varban, R. (1998). *Echinacea* species of medicinal use. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 28 (1), 27-30.
- Nyalambisa, M., Oyemitan, I.A., Matewu, R., Oyedeji, O. O., Oluwafemi, O. S., Songca S.P., Nkeh-Chungag B. N. ve Oyedeji A.O., (2016). Volatile constituents and biological activities of the leaf and root of *Echinacea* species from South Africa. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 25 (3), 381-386.

- Olariu, R-I., Vione, D., Grinberg, N. ve Arsene, C., (2010). Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33, 1174–1207.
- Özgüven, M. ve Kırıcı, S., (1999). Farklı ekolojilerde Nane (*Mentha*) türlerinin verim ile uçucu yağ oran ve bileşenlerin araştırılması. *Traditional Journal of Agriculture and Forestry*, 23, 465-472.
- Pawliszyn, J., (1995). New directions in sample preparation for analysis of organic compounds. *Trends Analytical Chemistry*, 14, 113-122.
- Percival, S. S., (2009). Use of *Echinacea* in Medicine. *Biochemical Pharmacology*, 60, 155–158.
- Polat, Ö., ve Ötles, S., (1997). Esansiyel yağların ekstraksiyon yöntemleri. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi B*, 15,(1-2), 155-161.
- Polatçı, H., ve Tarhan, S., (2009). Farklı kurutma yöntemlerinin reyhan (*Ocimum Basilicum*) bitkisinin kuruma süresine ve kalitesine etkisi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 26 (1), 61-70.
- Rodriguez, R., Manes, J. ve Pico, Y., (2003). Off-line solid phase microextraction and capillary electrophoresis mass spectrometry to determine acidic pesticides in fruits. *Analytical Chemistry*, 75, 452–459.
- Sarafraz-Yazdi, A. ve Amiri, A., (2010). Liquid-phase microextraction. *Trends Analytical Chemistry*, 29, (1), 1–14.
- Sankarikutty, B. ve Narayanan, C.S., (1993). Essential Oils/Isolation and roduction. *Encyclopaedia of Food Science and Nutrition*, Academic Press, 2185-2189.

- Seddon, K. R., Stark, A. ve Torres, M. J., (2000). Influence of chloride, water, and orgenic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Applied Chemical*, 72 (12), 2275-2287.
- Sevinç, A. ve Merdun, B. (1995). *Türkiyede yetisen uçucu yağ içeren bitkiler ve kullanım alanları*. Bitirme ödevi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Shukla, M., Saha, S., (2013). A comparative study of piperidinium and imidazolium based ionic liquids: Thermal, spectroscopic and theoretical studies. *Ionic Liquids-New Aspects for the Future*, 6, 62.
- Supelco, (2001). Solid phase microextraction troubleshooting guide. *Bulletin* 928.
- Tanker, M., Şarer E. ve Tanker N., (1976). *Salvia triloba* bitkisinin uçucu yağı üzerinde gaz kromatografisiyle araştırmalar. *Ankara Eczacılık Fakaltesi Dergisi* 5 (1), 198.
- Tanrıkulu, N. (2015). *Tıbbi bitkileri doğru kullanma rehberi* (2. Baskı). İstanbul: Hayy Kitap.
- Thappa, R. K., Bakshi, S. K., Dhar, P. L., Agarwal, S.G., Kitchlu, S., Kaul, M. K. ve Suri, K.A., (2004). Significance of changed climatic factors on essential oil composition of *Echinacea purpurea* under subtropical conditions. *Flavour Fragrance. Journal*, 19, 452–454.
- Trujillo-Rodriguez, M.J., Yu, H., Cole, W.T.S., Ho, T.D., Pino, V., Anderson, J.L., Afonso, A.M. (2014). Polymeric ionic liquid coatings versus commercial solid-phase microextraction coatings for the determination of volatile compounds in cheeses. *Talanta*, 121, 153-162.

- Wallace, R.J., (2004). Antimicrobial properties of plant secondary metabolites. *Proceeding of the Nutrition Society*, 63, 621-629.
- Wasserscheid, P., ve Welton, T. (2008). In P. Wasserscheid, & T. Welton (Eds.), *Ionic liquids in synthesis* (2nd ed.) (223-224). American Chemical Society.
- Wu J.C., Mullett, W.M. ve Pawliszyn, J., (2002). Electrochemically controlled solid-phase microextraction based on conductive polypyrrole films. *Analytical Chemistry* 74, 4855-4859.
- Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., ve Zhang, X. (2006). Physical properties of ionic liquids: database and evaluation. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(4), 1475.
- Zhao, F., Meng, Y., Anderson, J.L., (2008). Polymeric ionic liquids as selective coatings for the extraction of esters using solid-phase microextraction. *Journal Chromatography A*, 1208, 1-9.
- Zeng J.B., Chen J. M., Wang, Y. R., Chen W. F., Chen X., ve Wang X. R., (2008). Development of relatively selective, chemically and mechanically robust solid-phase microextraction fibers based on methacrylic acid trimethylolpropanetrimethacrylate co-polymers. *Journal of Chromatography A* 1208, 34-41.
- Zeybek, U. ve Haksel, M. (2010). Türkiye’de ve Dünyada Önemli Tıbbi Bitkiler ve Kullanımları. *Argefar ve Helvacızade Sağlık Yayınları*, 2, 68-73.