

## ISPARTA BÖLGESİNDEKİ GÜL YAĞININ KİMYASAL İÇERİĞİNİN GC-MS VE FTIR SPEKTROSKOPİSİ TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

**Belgin BARDAKÇI, Hale SEÇİLMİŞ**

Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi,  
Süleyman Demirel Üniversitesi, Batı Kampüsü, Isparta,  
e-mail: bbelgin@sdu.edu.tr, secilmis@sdu.edu.tr  
Alınış: 14 Temmuz 2006, Kabul: 13 Eylül 2006

**Özet:** Bu çalışmada, Isparta'dan toplanan gül yapraklarından özütlenen örnekler GC-MS cihazında kimyasal kompozisyonu belirlendi. Titreşim Spektroskopisi için FTIR Spektrometresi kullanılarak gül yağına ait karakteristik frekanslar belirlenmiştir.  $3332\text{ cm}^{-1}$  de görülen band gül yağı bileşenlerinden fenole ait olan hidroksil grubudur. Gül yağı bileşenlerine ait diğer alt gruplar metil ve metilen grupları başat olan frekans bandları olarak kırmızı altı spektrumda gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Gül, FTIR, GC-MS

### INVESTIGATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF ROSE OIL FROM ISPARTA REGION BY GC-MS AND FTIR SPECTROSCOPY TECHNIQUE

**Abstract:** In this study, collected leaves of roses from Isparta were extracted and then Chemical composition of rose oil obtained by GC-MS. Vibrational spectroscopy is used to identify characteristic frequencies of rose oil by FTIR Spectrometer. The band at  $3322\text{ cm}^{-1}$  assigned to hydroxyl group which belongs to phenol compounds of essential rose oil and methyl and methylene groups which are other functional groups of components in essential rose oil are observed as dominant frequencies by IR spectrometer.

**Keywords:** Rose, FTIR, GC-MS

## GİRİŞ

Isparta gülü ile ünlenmiş bir şehirdir, dünya pazarındaki yeri ile de bugün bu ünü ülkemiz sınırlarına taşımıştır. Tucker'e göre gül yağı üretiminde kullanılan 4 tip gül vardır, bunlar; *R. damascena* Mill., *R. gallica* L., *R. moshata* Herrm. ve *R. centrifolia* L. şeklindedir (TUCKER vd. 1988). Türkiye'de yetişen gül çeşitleri ve bölgelere göre farklı gül türlerin dağılımı Ercisli'nin çalışması ile ortaya konmuştur (ERCİSLİ 2005). Bu çalışmaya göre Isparta'da yetişen tür *R. damascena* Mill' dir. İran ve Bulgaristan'da yetişen güllerin genotipleri incelendiğinde, *R. Damascena* Mill olduğu sonucuna varılmıştır (EIKANI vd. 2005, RUSANOV vd. 2005). Isparta'da gül yağı kalitesini etkileyen faktörler önceden incelenmiştir (BAYDAR vd. 2005). Kalite, ihracat yapmak

isteyen şirketlerin vazgeçilmezidir. Türkiye bugün gül üretiminde pazar payının büyük bir bölümünü elinde tutmaktadır (AĞAOĞLU 2005). Gül yağı bugün sadece parfüm sektöründe değil, aynı zamanda, tıbbi tedavi amaçlı çalışmalarda; antidepresan (ZARGHAMI vd. 2005) ve antistres özellikleri (KAMEI vd. 2005) araştırılmaktadır. Avrupa ile ticarete, bazı standartlar, günümüz şartlarında ihracatçıların çoğunun teknolojiyi kullanarak, satışı yapılan ürünün bu standartlara uygunluğunu laboratuvarlarda incelemeye zorunlu kılmıştır. Gül yağı, parfüm sektöründeki yeriyle, belli içerikleri uygun miktarlarda barındırmak zorundadır. Bu noktada, ihtiyaç duyulan inceleme GC-MS ile yapılabilirken, gül yağına ait yapısal analiz bugüne kadar hiçbir yerde FT-IR Spektroskopisi yöntemiyle incelenmemiştir. Titreşim spektroskopisi ile yapılan analizler, kalite kontrolde kullanılabildiği gibi, her bir maddenin optik izomerler dışındaki kırmızı altı spektrumu diğerinden farklı olması sebebiyle (özgünlük) karakterizasyon içinde kullanılabilir. Bu bağlamda, çalışmamız Isparta gül yağını, karakterize edecek, özelliklerini ortaya koyacak bir çalışmadır. GC-MS gayet pahalı olan standart kimyasallar satın almayı ve daha uzun bir sürede analiz işlemlerini gerçekleştirirken, aynı kalitedeki üründen (gül yağından) elde edildiğinden emin olmanın en kısa ve en ucuz yolu kırmızıaltı spektrumlarını incelemek olacaktır.

## MATERYAL VE METOT

Su buharı destilasyonu ile elde edilmiş uçucu yağ halindeki gül yağı örnekleri 1:1000 seyrelme oranı kullanılarak heksan içinde sisteme enjekte edilerek GC-MS sonuçları elde edilmiştir. Verilen kromatogramda piklerin ayrımı sağlandıktan sonra Kütle spektrumları WILEY, NIST, TUTOR kütüphanelerinden (kütüphaneler, cihaza bağlı bilgisayarda lisanslı olarak mevcuttur) teyit edilmiştir. Deneysel Shimadzu QP5050 marka GC-MS kullanılmıştır. Gül yağı örneklerinde 20 µl ATR (Attenued Total Reflectance) üzerine damlatılarak kırmızı altı spektrumları elde edilmiştir. 4000-600 cm<sup>-1</sup> aralıkta, oda sıcaklığında ve 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte, geçirgenlik modunda çalışılmıştır. Bu çalışmada FTIR Perkin Elmer BX spektrometresi ve ZnSe kristalinden yapılmış ATR aparatı kullanılmıştır.

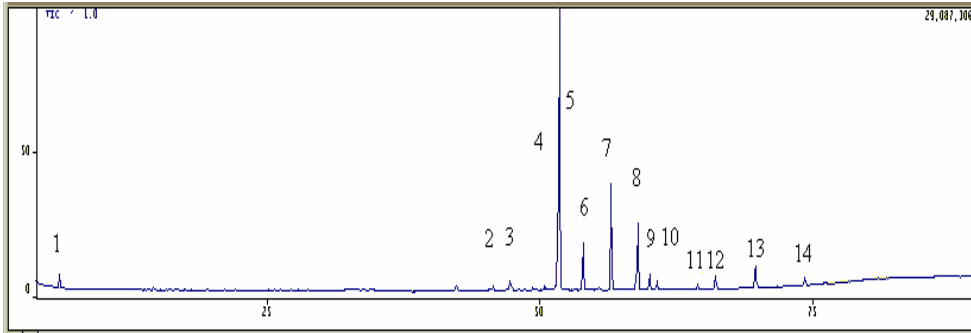
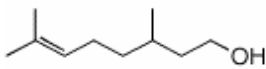
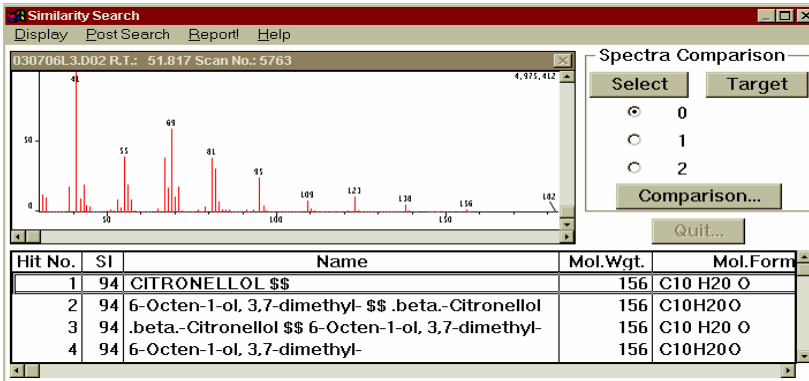
## BULGULAR

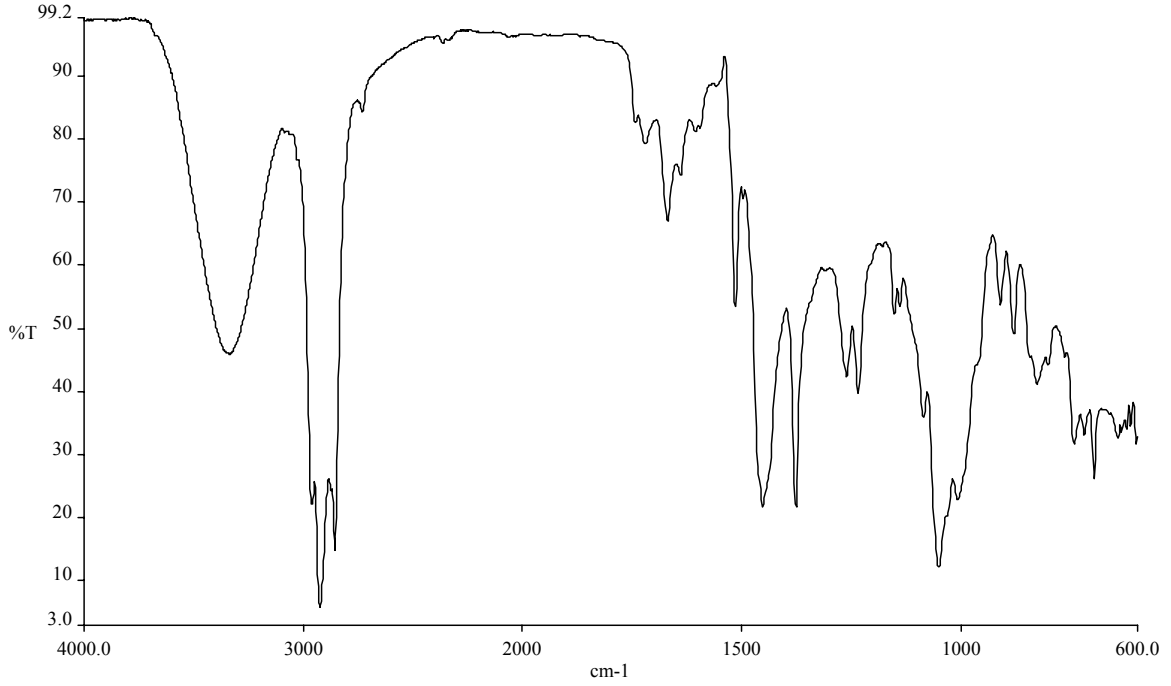
GC-MS analiz sonucunda elde edilen bileşiklerin kütleli yüzde oranları Tablo 1' de verilmiştir. Ayrıca bu tabloda mevcut olan pik numaraları Şekil 1'deki kromatogramda da gösterilmiştir.

Şekil 1'deki kromatogramda x eksenini alıkonma zamanını, y eksenini ise bolluğu temsil etmektedir. Bu kromatogramda da görülen en büyük pik değeri, 5 nolu piktir. 5 nolu pikin Sitronellole ait olduğu MS kütüphanesinden taranarak bulunmuştur. Sitronellole ait molekül yapısı Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 3' te bu kütüphane taraması görülmektedir. Kütle spektrumları WILEY, NIST, TUTOR kütüphanelerinden teyit edilmiştir. Bu kütüphaneler, Deneysel ve Gözlemsel Araştırma ve Uygulama Merkezindeki GC-MS cihazında mevcuttur. Ürün kodu: 225-03465-91 şeklindedir. Aynı gül yağının kırmızı altı spektrumu Şekil 4'te verilmektedir.

**Tablo 1.** Gül yağının % kütleli bileşenleri ve bileşenleri ait oldukları pik numaraları

Pik No	Bileşen	% Oran
1	Etanol	1.20
2	Sitronelil Asetat	0.60
3	n-heptadekan	1.40
4	Geranil Asetat	1.20
5	Sitronellol	46.25
6	Nerol	7.74
7	Geraniol	17.54
8	Nonadekan	11.35
9	9-nonadeken	2.51
10	PEA	1.40
11	Eikosan	0.65
12	Metil-Eugenol	2.19
13	Heneikosan	4.25
14	Eugenol	1.11

**Şekil 1.** Gül yağına ait GC-MS analizindeki kromatogram (pikler Tablo 1'deki gibi numaralanmıştır).**Şekil 2.** Sitronellolin moleküler yapısı**Şekil 3.** Sitronellole ait kütüphane taraması



Şekil 4. Gül yağına ait kırmızı altı spektrumu

Tablo 2. Gül yağına ait titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve atıflar

Gül Yağı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atıf
3332	O-H gerilmesi
2959	$\text{CH}_3$ - asimetric gerilme
2922	$-\text{CH}_2-$ asimetric gerilmesi
2853	$-\text{CH}_2-$ simetric gerilmesi
2727	C-H gerilmesi
1741	C=O gerilmesi
1719	Doymuş C=O gerilmesi
1668	C=O gerilmesi
1497	C=C halka gerilmesi
1452	$-\text{CH}_2-$ deformasyon
1376	OH deformasyon ve $-\text{CH}_2-$ dalgalanma
1261	C-C-O gerilmesi
1234	C-O gerilmesi fenoller için
743	Düzlem dışı C-H bükülmesi, halkaya bağlı titreşimlerde

Şekil 4'te gül yağına ait titreşim frekansları Tablo 2'de özetlenmiş ve atıfları yapılmıştır.

## TARTIŞMA VE SONUÇ

Isparta gül yağının bileşenleri daha önceki GC-MS ile yapılan çalışmalarla uyum içindedir (ÖZEL vd. 2006). Ancak bugüne kadar gül yağının uçucu analizlerinde FTIR yöntemi kullanılmamıştır. Isparta gül tipinin *R. damascena* Mill. olduğu görülmektedir. Gül yağının kalitesi, monoterpen tipi alkollerden olan geraniol, sitronellol ve nerol oranları ile belirlenir (BAYRAK vd. 1994). Isparta gül yağındaki bu bileşiklerin yüzdesi GC-MS sonuçlarında, geraniol %17.54 sitronellol % 46.25, nerol %7.74 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, örnek alınan gül yağının yüksek kalitede olduğunu göstermektedir. Burada sitronellol için diğer ülkelerdeki güllerden yapılmış yağların GC sonuçlarına baktığımızda, Çin'deki *R. damascena* Mill türündeki güllerden elde edilen yağda %37.5 olarak bulunmuştur (JIROVETZ vd. 2005). Kırmızı altı spektrumunda, 2959  $\text{cm}^{-1}$ , 2922  $\text{cm}^{-1}$  ve 2853  $\text{cm}^{-1}$  bandlar, sırasıyla;  $\text{CH}_3$  asimetrik gerilme,  $\text{CH}_2$  Asimetrik gerilme ve  $\text{CH}_2$  simetrik gerilme titreşim frekanslarına aittir (SMITH 1999). Colthup'a göre, 1452  $\text{cm}^{-1}$  deki band  $\text{CH}_2$  deformasyon titreşimini gösterir. 1376  $\text{cm}^{-1}$  deki band OH deformasyon bandıdır ve bu band,  $\text{CH}_2$  dalgalanma bandı ile bir aradadır (COLTHUP vd. 1964). 1497  $\text{cm}^{-1}$  'deki band halkaya ait karbon atomlarının C=C gerilmesidir (SILVERSTEIN vd. 1991). Şekil 4' teki kırmızı altı spektrumuna ait dalga sayıları ve bu dalga sayılarının atıfları Tablo 2'de özetlenmiştir. Gül yağının parmak izi bölgesinde karakteristik olan ancak, Tablo 2' de yer almayan bandlar şöyledir: orta şiddette 1514  $\text{cm}^{-1}$ , 1153, 1140, 1086  $\text{cm}^{-1}$  'deki zayıf şiddetli bandlar, alkol ve fenollerde C-O gerilmesi ile C-C gerilmesinin birleşmesinden kaynaklandığı önceden belirtilmiştir (SILVERSTEIN vd. 1991). 1051  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli band, 912 ve 881  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddetli bandlar gül yağı için kırmızı altı spektrumunda elde edilen karakteristik bandlardır. 827, 721, 624 ve 615  $\text{cm}^{-1}$  deki zayıf bandlar, Şekil 4' teki spektrumdan elde edilen frekanslardır. Tüm bu özellikleri gül yağının uçucu bileşenlerinin miktarı ile ilgilidir. Bugüne kadar kırmızı altı spektrumu ile ilgili olarak bu bileşenleri titreşim modları ile açıklayan hiçbir kayıt yoktur. Bu nedenle, çalışmamızın bundan sonraki araştırmacılar için iyi bir veri olacağını düşünmekteyiz.

## KAYNAKLAR

- AĞAOĞLU YS, 2000. Rose oil industry and the production of oil rose (*Rosa damascena* Mill.) in Turkey, *Biotechnology & Biotechnological Equipment* ,14 (2), 8-15
- BAYDAR H, BAYDAR NG, 2005. The effects of harvest date, fermentation duration and Tween 20 treatment on essential oil content and composition of industrial oil rose (*Rosa damascena* Mill.), *Industrial Crops and Products*, 21, 251–255.
- BAYRAK A, AKGÜL A, 1994. Volatile Oil Composition of Turkish Rose (*Rosa damascena*). *J. Sci. Food Agric.* 64, 441-448
- COLTHUP NB, DALY LH, WIBERLEY SE, 1964. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, London.

- EIKANI MH, GOLMOHAMMAD F, ROWSHANZAMIR S, MIRZA M, 2005. Recovery of water-soluble constituents of rose oil using simultaneous distillation–extraction, *Flavour Fragr. J.*, 20, 555–558.
- ERCİSLİ S, 2005. Rose (*Rosa* spp.) germplasm resources of Turkey, *Genetic Resources and Crop Evolution* 52, 787–795.
- JIROVETZ L, BUCHBAUER, STOYANOVA GA, BALINOVA A, GUANGJIUN Z, XIHAN M, 2005. Solid phase microextraction/gas chromatographic and olfactory analysis of the scent and fixative properties of the essential oil of *Rosa damascena* L. from China, *Flavour Fragr. J.* 20, 7–12.
- KAMEI J, SAITOH A, KARITA T, 2005. Anxiolytic- and antistress-like effects of rose oil contained aroma tape in the elevated plus maze test and the holeboard test in mice, *Meeting Abstract of Journal Of Pharmacological Sciences*, 97, 160P-160P Suppl.
- ÖZEL MZ, GÖĞÜS F, LEWIS AC, 2006. Comparison of direct thermal desorption with water distillation and superheated water extraction for the analysis of volatile components of *Rosa damascena* Mill. using GCxGC-TOF/MS, *Analytica Chimica Acta*, 566, 172–177.
- RUSANOV K, KOVACHEVA N, VOSMAN B, ZHANG L, RAJAPAKSE S, ATANASSOV A, ATANASSOV I, 2005. Microsatellite analysis of *Rosa damascena* Mill. accessions reveals genetic similarity between genotypes used for rose oil production and old Damask rose varieties, *Theor Appl Genet*, 111, 804–809.
- SILVERSTEIN RM, BASSLER GC, MORRILL TC, 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons. Inc., New York,
- SMITH B, 1999. *Infrared Spectral Interpretation, A Systematic Approach*, CRC Press, New York.
- TUCKER AO, MACIARELLO M, 1988. A World Perspective, *Flavors and Fragrances*, Elsevier, Amsterdam
- ZARGHAMI M, FARIN D, KHALAJ L, 2005, Evaluation of antidepressant activities of rose oil and geranium oil in the mouse forced-swim test, *Meeting Abstract of Behavioural Pharmacology*, 16, S42-S42 Suppl.