

Karabaş Otu'nun Süperkritik Ekstrasyonu (*Lavandula Stoechas* spp.)

Goto, M.¹, Otles, S.², Askin, R.²

¹ Kumamoto University, Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Kumamoto, Japan

² Ege University, Engineering Faculty, Food Engineering Department, Izmir, Turkey

Özet:

Çalışmanın amacı, pilot ölçekli uygulamalarda olduğu gibi, laboratuvar aparatlarında da karabaş otundan süperkritik karbon dioksit (SCCO₂) ekstraksiyon metodu ile esansiyel yağ elde etmektir. Elde edilen ekstraktların ayırımı için bir seperasyon prosedürü kullanılmıştır. En iyi ekstraksiyon ve seperasyon koşullarını elde etmek için elde edilen ürünlerin GC-MS analizleri gerçekleştirilmiş ve yarı sürekli akış gösteren ekstraktör kullanılmıştır. Ekstraksiyon hızı basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüş ve hızın artan CO₂ hızıyla doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Karabaş otunun ekstraksiyonunda basınç ve sıcaklığın etkisi, bizleri çözünürlüğünün daha büyük olduğu ve bu nedenle de yağın solventte çözünürlük kazandığı 40 °C- 45 °C sıcaklık aralığı ve 15-20 Mpa basınç değerlerini kullanmaya sevk etmiştir. Ekstrakte edilen yağın ana bileşenleri kamfor, fenkon, ökaliptol, kamfol, fenkol, kamfen, timol, mirtenol, furfural alkol ve daha birçok uçucu bileşenler olarak tanımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: süperkritik akışkan, süperkritik CO₂ ekstraksiyonu, esansiyel yağ, karabaş otu, proses parametreleri, GC-MS, *Lavandula stoechas* spp.

1. Giriş:

Karabaş otu (*Lavandula stoechas*), bir çeşit çalılık adıdır. *Lavandula stoechas*, tüm Akdeniz Bölgesinin endemik, çok grnış bir alana yayılmış olan bir bitki sınıfıdır [1]. Karabaş otunun yaşam koşulları 7 °C ile 211 °C arasındaki sıcaklıklar, 0,3 - 1,3 metreye kadar yağış miktarı ve 5,8'den 8,3'e varan pH değerine sahip toprak koşulları olarak bildirilmiştir. Karabaş otu; bol güneşli, iyice süzülüş ve kuru kalkerli topraklarda bulunmaktadır. Bitkinin çekirdeği doğrudan çıkarılabilir ya da kesilen bitkiden başka bir yere dikilebilir. Gelişimi çok yavaştır, ekinin tamamen gelişimi birkaç yılı alabilir. Karabaş otunun yaprakları ve çiçekleri yetiştirildikleri yerlerde salatalara tat verici ve salata sosu olarak, meyve salatalarında, peltelerde ve saraplarda kullanılmaktadır. Ayrıca lavanta keselerinde, odalara hoş koku vermek için hazırlanan bitki karışımlarında ve kurutulmuş demetlerde de kullanımları vardır. Bunun haricinde bitki ve yağı bitki çaylarında siyah çaylarla karıştırıldığında tat verici olarak da tüketilmektedir. Bitki, parfüm ve hoş kokulu tütün üretiminde de kullanımı bulunmaktadır. Karabaşotu bitkisinin arıları toplamada ve yağının parfümeri, kozmetik sahalarında uygulamaları vardır.

Tıbbi bitki olarak karabaşotunun geleneksel anlamda karın ağrısını geçiren ilaç, antispazmatik, diüretik, sinirleri yatıştırıcı, uyarıcı olarak ve toniklerde kullanımı üzerinde durulmaktadır. Antibakteriyel ve panel sititoksik faaliyetlerde kullanımına ek olarak, sancı ve baş ağrılarında karşı halk ilacı olarak tüketilmektedir. Karabaşotunun esansiyel yağının antiseptik, karın ağrısını giderici ve spazmolitik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Üstelik, bir yandan içeriğindeki fencon ve mrytenyl asetatın böceklere karşı çekici diğer yandan da cineole ve camphorun böceklere karşı savunucu özellikleri bizlere bu maddelerin olası ekolojik rollerini göstermektedir.

Bundan dolayı, esansiyel yağ içeriği özelliklerinden ötürü karabaşotu, tüm Akdeniz Bölgesi'nde birçok tıbbi amaç için kullandığımız iyi bilinen bir bitki çeşididir. Aynı zamanda süs olarak ve parfümeride de kullanılmak için de yetiştirilmektedir.

Karabaşotu yağı, bitkinin tam çiçek açtığı dönemde hasat edilen çiçeklerin direkt buhar distilasyonu ya da süperkritik karbon dioksit (SCCO₂) ekstraksiyonunda olduğu gibi solvent ekstraksiyonu ile de elde edilmektedir [2, 3]. Esansiyel yağ, kamfor, fenkon, ökaliptol, kamfol, fenkol, kamfen, timol, mirtenol, furfural alkol ve birçok uçucu bileşenleri içermektedir.

Çiçek ve yapraklardan esansiyel yağın ekstraksiyonu, doğal hoş kokuyu oluşturan orjinal kompozisyonu bozmadan bu karışımı izole etme eğilimi yönündedir [2]. Ne yazık ki, buhar distilasyonu ve solvent ekstraksiyonu gibi benimsenen teknikler, doğal hoş koku kompozisyonunun korunması ve ekstrakte edimesindeki sınırlamalardan yoksundurlar. Bu gibi teknikler solventin kontaminasyonuna ve ısıya dayanıklı olmayan bileşenlerin degradasyonuna neden olabilirler. Üstelik buhar distilasyonu hoş kokudan sorumlu olan bileşenlerin yersiz toplanmasına yol açabilirler. Bu yüzden, düşük buhar basıncına sahip olan bileşenler, bu teknikle tamamen ekstrakte edilemeyebilirler [4, 5, 6].

Bundan dolayı, süperkritik ekstraksiyon (SFE); çevreye karşı tehlikeli olmayan akışkanların kullanımı, oksijensiz ekstraksiyon ortamı sağlama, ısıya dayanıksız bileşenlerin temel degradasyonunu minimize ederek kaynama notası yüksek bileşenleri düşük sıcaklıkta ekstrakte edebilme ve daha kısa sürede ekstraksiyon işlemi sağlayabilme özelliklerinden dolayı bilinen sıvı ekstraksiyonuna karşı etkili bir alternatif olmuştur. [4, 5, 6, 7]. Süperkritik ekstraksiyonda kullanılan CO₂ ucuz olması ve kontaminant içermemesi, kullanımdan sonra atılımının daha az masraf gerektirmesi ve organik solventlerden daha güvenli olması gibi birçok avantaja sahiptir. Hem de, toksik değildir, yanıcı değildir, düşük kritik sıcaklıklarda (31,2 °C) kimyasal atık problemi yaratmadan işlenebilir (Table 1). Bu nedenlerden dolayı, süperkritik akışkan olan CO₂ birçok materyali ekstrakte etmede kullanılan bir ayıraçtır.

Akışkan	Kritik Sıcaklık (K)	Kritik Basınç (bar)
Karbon dioksit	304.1	73.8
Etan	305.4	48.8
Etilen	282.4	50.4
Propan	369.8	42.5
Propilen	364.9	46.0
Triflorometan	299.3	48.6
Klorotriflorometan	302.0	38.7
Trikloroflorometan	471.2	44.1
Amonyak	405.5	113.5
Su	647.3	221.2
Siklohegzan	553.5	40.7
n-Pentan	469.7	33.7
Toluen	591.8	41.0

Tablo 1. Çeşitli süperkritik akışkanlar için kritik koşullar

Süperkritik akışkanların kendilerine has özellikleri onlara kimyasal seperasyon proseslerinde belirgin avantajlar getirmektedir [4, 6, 8].

Bazı uygulamaları tamamen geliştirilmiş ve farklı ticari alanlarda kullanılır hale gelmiştir. Bunlardan bazıları gıda ve tatlandırma, eczacılık endüstrileri, çevre koruma ve uçucu ve yağda çözünen bileşenler için kullanım, yüksek kaliteli yağların ekstraksiyonu, ham maddelerin saflaştırılması, şerbetçiotu reçinelerinin ekstraksiyonu, tütündeki nikotinin azaltılması, çay ve kahvenin dekafeinizasyonu, balık, et, meyve vb.'den aromaların geri alımıdır.

Yapılan bu çalışmada, karabaşotundan uçucu yağların süperkritik CO₂ ekstraksiyonu ve süperkritik akışkan kromatografisi metodları üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca, basınç, sıcaklık gibi deneysel koşulların ekstraksiyon verimi ve esansiyel yağ kompozisyonu üzerine etkileri gözden geçirilmesi hedeflenmiştir.

2. Deneysel:

2.1. Materyal ve yöntem

2.1.1. Ham madde

Kurutulmuş Lavandula stoechas bitkisi temin edildikten sonra, bıçaklı öğütücü ile öğütülene kadar oda sıcaklığında depolanır. Sonra hiçbir solvent kullanılmadan daha küçük yaprak partikülleri elde etmek için kesilir. En küçük yaprak boyutunu ayarlamak için eleme yöntemi

kullanılmamıştır. Süperkritik CO₂ ekstraksiyonu uygulaması, karabaşotunun uçucu yağ içeriğini elde etmek için tatbik edilmiştir. Keza ekstraksiyon verimi çeşitli deneysel koşullarda farklı ekstraksiyon zamanlarında ölçülmüştür.

2.1.2. Solvent

Lavandula stoechas bitlisinin süperkritik ekstraksiyonunda, süperkritik akışkan olarak CO₂ kullanılmıştır. Diğer solvent çeşitleri ise analitik saptamalarda kullanılacaktır.

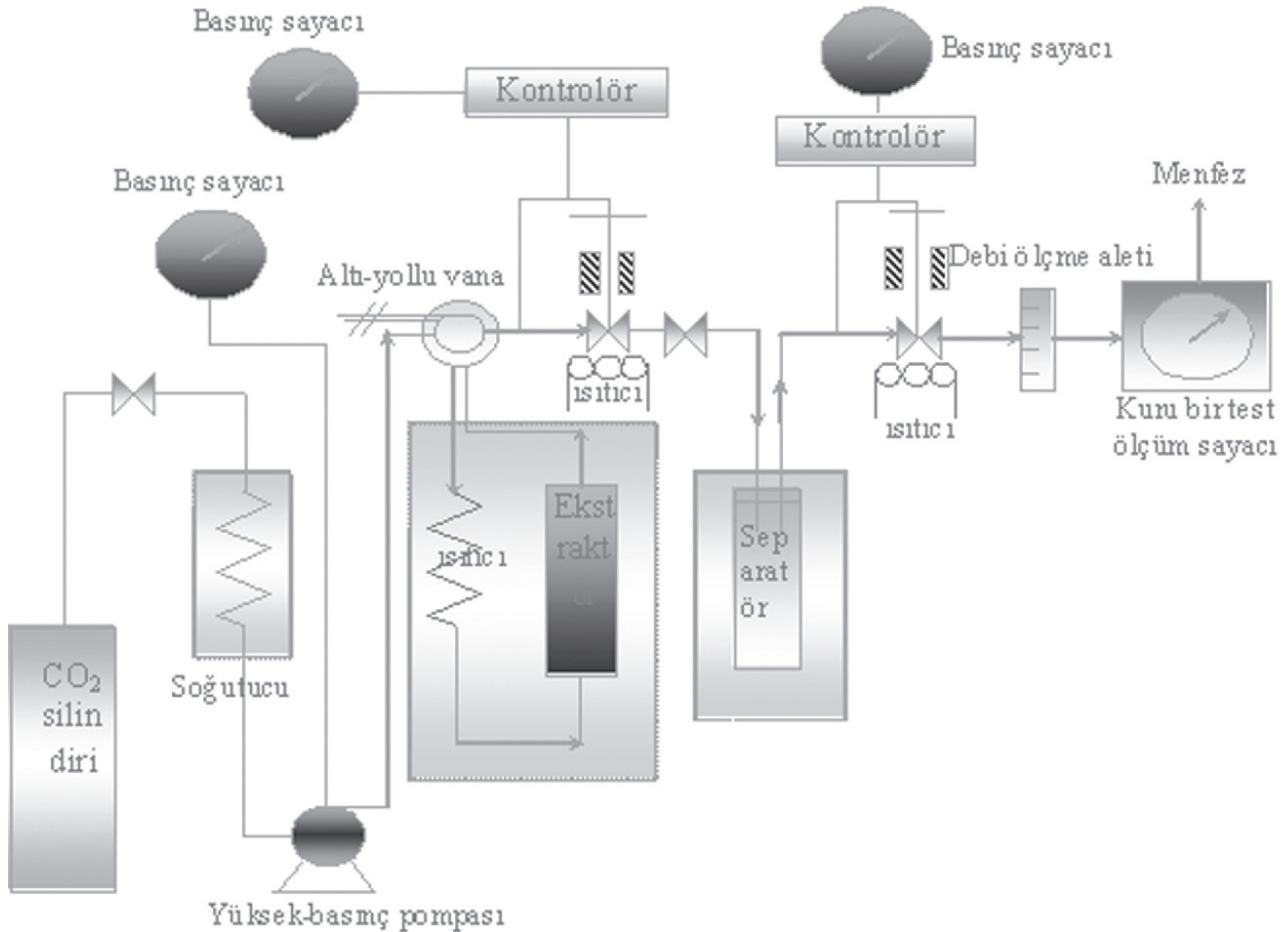
2.2. Süperkritik ekstraksiyon

2.2.1. Ekipman

Ekstraksiyon ölçümleri AKIKO firması tarafından tedarik edilen ve yarı kesikli sistemle çalışan süperkritik ekstraktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Solvent olarak süperkritik CO₂ (SCCO₂) kullanılmıştır. Ekstraksiyon denemeleri 500 ml kapasiteye sahip olan boru şeklindeki bir ekstraktör vasıtasıyla yerine getirilmiştir. Ekstraksiyon aparatının akış diagramı Şekil 1'de şematize edilmiştir.

Mevcut silindirden sağlanan sıvı CO₂, yaklaşık olarak -6 °C'deki soğuk su banyosundan geçirilir ve daha sonra havayla çalışan sıvı pompasıyla pompalanır ve ekstraksiyon sıcaklığına kadar ısı değiştirici yardımıyla ısıtılır. Basınç ise iki adet geri basınç regülasyon vanası tarafından kontrol edilir.

Fig. 1. SFE aparatının akış diagramı



Ekstrakte edilecek olan hammaddeyi içeren ekstraktör, sıcaklığı kontrol altında olan bir su banyosuna yerleştirilmiştir. Ekstraktör içindeki sıcaklık yaklaşık $\pm 0,02$ °C doğrulukta dijital kontrolör tarafından denetlenmektedir [7]. Ekstraktör çıkışındaki basınç ise 0,1-0,2 Mpa doğrulukta manometre kullanılarak ölçülmüştür. Ekstraktörden ayrıldıktan sonra CO₂ akımı ekstrakt ile yüklenir ve açma- kapama vanası ve ardından gelen basınç genişleme vanalarına doğru akış gösterir [7].

Bu yolla akışın basıncı atmosferik basınca indirgenir ve yağ içeren ekstrakt cam bir toplama kabında geri alınır. Su ve uçucu bileşenler ise ikinci bir toplama kabında toplanmıştır. Kuru bir test ölçüm sayacı (DC- I modeli), sıcaklık ve basınç koşullarını ölçerek sistem içinde dağıtılan CO₂ hacmini tespit etmiştir.

Bu deneysel aparat kullanılarak öğütülmüş Lavandula stoechas yatağından geçen esansiyel yağ kütlesi (buradan da ekstrak verimi) çalışılan her bir ekstraksiyon sistemindeki ekstraksiyon sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak saptanmıştır [9].

2.2.2. Ekstraksiyon prosedürü

Verilen ekstraksiyon koşullarında belirtilen her bir ekstraksiyon verim seti saptamalarından önce, ekstraktör 25 gram öğütülmüş Lavandula stoechas bitkisi ile doldurulur ve arzu edilen ekstraksiyon basınç değerine ulaşıncaya kadar ekstraktör içerisine CO₂ pompalanır. Ekipmanda herhangi bir sızıntı olmadığına dair emin olunduktan sonra, genişleme vanaları açılır ve önceden belirlenmiş basınç ve sıcaklıklardaki öğütülmüş partiküllerin içinden solvent geçirilir. Ekstraktörden çıkan sıvı geri basınç regülatörü yardımıyla ortam basıncına genişletilir. Belirlenen ekstraksiyon periyodu sonrasında

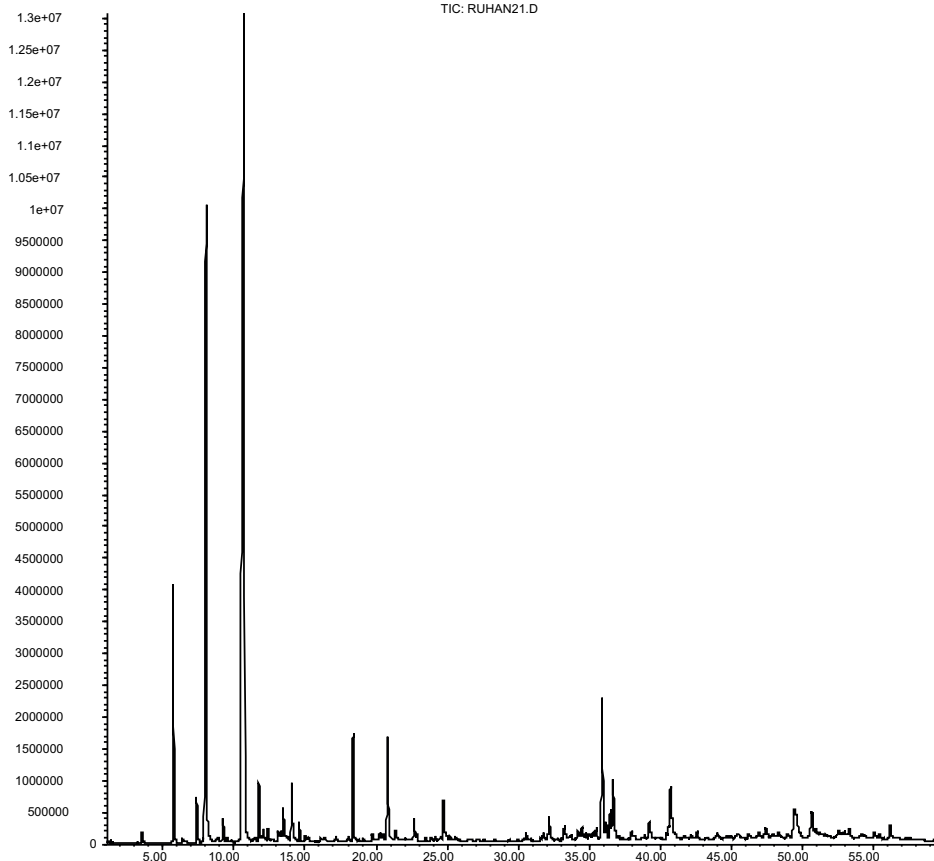
vanalar kapatılır ve cam toplama kabında toplanan ekstrakt ağırlığı tespit edilir [10].

Ekstraktörden çıkıp kollektöre bağlanan borular, bazı kısımlarında biriken ekstraktı yok etmek için etanol kullanılarak temizlenir. Yıkamadan sonra ekstraktörün vanaları açılır ve aparat boşaltılır ve sonraki aşamalara hazır hale gelmesi için etanol kullanılarak temizlenir [10].

2.3. GC-MS analizleri

CO₂ yardımıyla ekstrakte edilen karabaşotu yağı analizleri GC-MS kullanılarak yapılmış ve daha uçucu fraksiyonların analizleri de bu yolla elde edilmiştir [1]. Bileşenlerin tanımlanması, mümkün olan zamanlarda saf bileşenlerin kütle spektrumu ve alıkonma zamanlarının elimizde bulunanlarla karşılaştırılmasına dayanmaktadır. Şu göz önünde bulundurulmalıdır ki, GC-MS analizlerinden elde edilen bileşenlerin listeleri, kullanılan farklı sıcaklık basınç kombinasyonu, ayrıca ekstraksiyon süresine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Ekstraksiyon zamanının ekstrakt kompozisyonunu belirlemede önemli bir rolü vardır, çünkü yağı oluşturan çeşitli bileşim grupları farklı difüzyon zamanları ile karakterize edilmektedirler. Bu nedenle esansiyel yağın karakterizasyonu ancak etraflı bir deney süreci sonunda elde edilen karabaşotu yağının toplam kalitesi kullanılarak yapılabilir. Bu faktörler göz önüne alınarak, iz miktarda bulunan maddeler Tablo 2'de ifade edilen bileşim tanımlamasıyla birlikte Şekil 2'de gösterilmiştir. Lavandula stoechas esansiyel yağı ana bileşenleri, camphor, fenhone, eucalyptol, camphol, fenchol, camphene, thymol, myrtenol, furfural alcohol olarak gözlemlenmiştir.

Şekil. 2. Seperatörden toplanan Lavandula stoechas ekstraktının GC kromatogramı



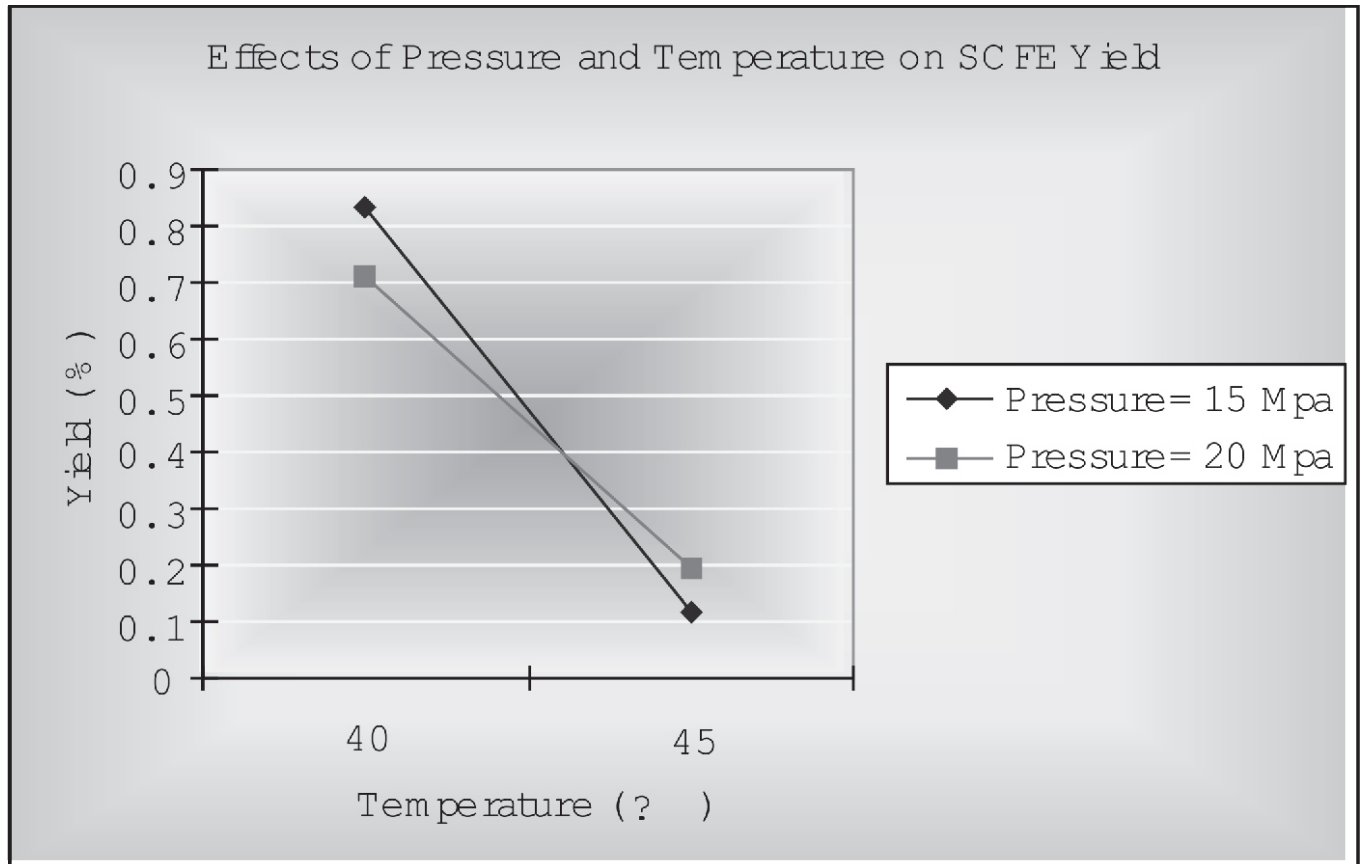
Tablo 2.

Lavandula stoechas yağında tanımlanan bileşenler ve farklı alıkonma zamanlarında elde edilen ekstrakt konsantrasyonları (% pik alanı)

Bileşenlerin sayısı	Bileşen	Alıkonma zamanı(dakika)	Alan (%)
1	Kamfen	3.543	0.171
2	Ökalyptol	5.751	4.940
3	Furfural alkol	7.389	1.081
4	Fenkon	8.051	19.359
5	Fenkol	9.229	0.657
6	Kamfor	10.744	40.979
7	Kamfol	11.762	1.240
8	Timol	13.108	0.401
9	Mirtenol	13.480	1.057

3. Bulgular ve tartışmalar

Farklı proses parametrelerinin etkisi, yani ekstraksiyon basıncı ve sıcaklığın ekstraksiyon oranı üzerine etkisi incelenmiştir. Her bir deney için çalışma şartları Tablo 3'te verilmiş, aynı zamanda deneysel sonuçlar ve basınç sıcaklık değerlerine karşı çizilen ekstrakt verimi (kg ekstrakt/ kg besleme) grafiği Şekil 3'te şematize edilmiştir.



Şekil 3. Basınç ve sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerine etkisi

Söz konusu verim, ekstrakte edilen kütlenin orjinal kütleyle oranı olarak ifade edilmektedir [7]. Ekstraksiyon verimi basınç sabit tutulduğunda azalan sıcaklık ile bir artış, sabit sıcaklık değerlerinde artan basınçla bir azalma göstermiştir [7, 11, 12].

Tablo. 3. Deneysel koşullar

Deney no	T (°C)	P (Mpa)
deney 1	40	15
deney 2	40	20
deney 3	45	20
deney 4	45	15

Bazı ekstraksiyonlar 40 °C ve 45 °C sıcaklıklardaki ekstraksiyon verimleri arasındaki ilişkinin saptanması için farklı basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Bu eğrilerden ekstraksiyon veriminin artan basınçla azaldığı açıkça görülmektedir. Karabaşotu yağı için ekstraksiyon verimi üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek için sıcaklık değişimi sabit basınçta, 40 °C'den 45 °C'ye artırılmıştır. Bunun sonucunda, ekstraksiyon hızı ile sıcaklık arasında ters orantılı bir bağlantı olduğu görülmüştür. Bunun için, daha düşük sıcaklıklar, kullanılan solventte esansiyel yağ çözünürlüğünün artmasını ileri sürmektedir.

4. Sonuçlar

Karabaşotunun süperkritik ekstraksiyonu yarı kesikli sistemle çalışan süperkritik ekstraksiyon ünitesi kullanılarak incelenmiş ve prosesin ekstraksiyon verimi üzerine farklı ekstraksiyon parametrelerinin etkileri incelenmiştir [13, 14]. Lavandula stoechas'tan ekstrakt elde etmek için süperkritik CO₂ (SC CO₂) kullanılabilir. Artan basıncın ekstraksiyon oranı üzerine azaltıcı bir etki yaptığı gösterilmiştir. Diğer taraftan sıcaklık artışı ilk olarak çözünürlüğü azalttığı için ekstraksiyon verimini düşürmekte ve difüzyon rezistansını arttırmaktadır [7, 11, 15].

Fakat, bu deneysel sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için referanslara bakılarak bir kıyaslama yapıldığında, normal olarak farklı materyallerden esansiyel yağ elde etmek için süperkritik ekstraksiyon konusunda yapılan çeşitli uygulamalarda bulunmuş sonuçlar sıcaklık etkisi göz önüne alındığında benzerdir ancak farklı basınçlar için yağ komponentlerinin çözünürlüğü arttığından, artan basınç ile ekstraksiyon veriminin de arttığı sonucuna varılmıştır [7, 11, 16].

Sonuç olarak, deneysel sonuçlar Lavandula stoechas (karabaşotu)'in esansiyel yağ fraksiyonunun SCCO₂ ile etkili bir şekilde ekstrakte edilebileceğini göstermiştir.

Referanslar

- [1] Skoula, M., Abidi, C., Kokkalau, E., Essential oil variation of Lavandula stoechas growing wild in Crete (Greece). Biochemical Systematics and Ecology 1996, 24, 255-260.
- [2] Reverchon, E., Della Porta, G., Senatore, F., Supercritical CO₂ extraction and fractionation of Lavender essential oil and waxes. J. Agric. Food. Chem. 1995, 43, 1654-1658.
- [3] Kokkalau, E., The constituents of the essential oil from Lavandula stoechas growing wild in Greece. Planta Medica 1998, 47, 58-59.
- [4] Taylor, T., Supercritical Fluid Extraction 1996, John

Wiley and Sons, Inc.

- [5] McHugh, M.A., Krukonis, V.J., Supercritical Fluid extraction-Principles and practice, Butterworths, Boston, MA, 1986, p.10.
- [6] Rozzi, N.L., Singh, R.K., Supercritical Fluids and the Food Industry, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 2002, 1, 33-44.
- [7] Gopalan, B., Goto, M., Kodama, A., Hirose, T., Supercritical carbon dioxide extraction of Turmeric (Curcuma longa). J. Agric. Food Chem. 2000, 48, 2189-2192.
- [8] Goto, M., Roy, B.C., Hirose, T., Shrinking core leaching model for supercritical fluid extraction. J. Supercritical Fluids 1996, 9, 128-132.
- [9] Reverchon, E., Marrone, C., Modelling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils. J. Supercrit. Fluids 2001, 19, 161.
- [10] Duarte, C., Martins, M., Gouveia, A.F., Costa, S.B., Leitao, A.E., Bernardo-Gil, M.G., Supercritical fluid extraction of red pepper (Capsium frutescens L.), J. of Supercritical Fluids 2004, 30, 155-161.
- [11] Louli, V., Folas, G., Voutsas, E., Magoulas, K., Extarction of parsley seed oil by supercritical CO₂, J. of Supercritical Fluids 2004, 30, 163-174.
- [12] Goto, M., Sato, M., Hirose, T., Extraction of peppermint oil by supercritical carbon dioxide. Jpn. J. Chem. Eng. 1993, 26, 401.
- [13] Battle, K.D., Clifford, A., Hawthorne, S.B., Langenfeld, J.J., Miller, D.J., Robinson, R.A., A model for dynamic extraction using a supercritical fluid, J. Supercrit. Fluids 1990, 3, 143.
- [14] Rahmani, N.N., Hassan, M.N., Omar, A., Ibrahim, M.H., Kadir, M.O., Dehulling and its effect on supercritical extraction of palm kernel oil, Journal of Chemical Engineering of Japan 2001, 34, 407410.
- [15] Ginneken, L.V., Dutré, V., Adriansens, W., Weyten, H., Effect of liquid and supercritical carbon dioxide treatments on the leaching performance of a cement- stabilized waste form. J. of Supercritical Fluids 2004, 30, 175-178.
- [16] Sonsuzer, S., Sahin, S., Yilmaz, L., Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of Tymbr spicata oil. J. of Supercritical Fluids 2004, 30, 189-199.



ISSN 1304-7590

Temmuz-Ağustos-Eylül 2004 Yıl: 1 Sayı: 1
7.500.000 TL (KDV Dahil)

www.soidergi.com



- Turizm İşletmelerinde Rekabet
- Otel Müşterilerinin Şikayet Davranışları
- Kıyı Konaklama İşletmeleri için Alternatif Bir Örgütlenme Modeli
- Turizm İşletmelerinde İşgören Devri
- Seyahat Acentalarında Dışsal Kaynaklı Kriz
- Otel İşletmelerinde Kullanılan Satış Geliştirme Araçları