



Tarım Bilimleri Dergisi
Tar. Bil. Der.

Dergi web sayfası:
www.agri.ankara.edu.tr/dergi

Journal of Agricultural Sciences

Journal homepage:
www.agri.ankara.edu.tr/journal

Yağ Güllü (*Rosa damascena* Mill.)'nde Distilasyon Ürünlerinin Uçucu Yağ ve Fenolik Madde İçerikleri ile Antiradikal ve Antioksidan Aktiviteleri

Hasan BAYDAR^a, Nilgün GÖKTÜRK BAYDAR^b

^aSüleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Isparta, TÜRKİYE

^bSüleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, Isparta, TÜRKİYE

ESER BİLGİSİ

Araştırma Makalesi

Sorumlu Yazar: Hasan BAYDAR, E-posta: hasanbaydar@sdu.edu.tr, Tel: +90 (246) 211 85 50

Geliş Tarihi: 17 Aralık 2014, Düzeltmelerin Gelişi: 05 Kasım 2015, Kabul: 05 Kasım 2015

ÖZET

Yağ güllü (*Rosa damascena* Mill.), sahip olduğu yüksek kalitedeki aromatik bileşenler nedeniyle parfüm ve kozmetik endüstrisinde değerlendirilen en önemli kokulu gül türüdür. Yağ güllünde doğal ve sağlıklı ürün çeşitliliğinin artırılması, kullanım alanlarının genişletilmesi ve damıtma atıklarının değerlendirilmesi amacıyla yürütülen bu çalışmada, taze yağ güllü çiçeklerinin damıtılma sürecinde elde edilen gül yağı ve gül suyu gibi temel ve posa suyu gibi atık damıtma ürünlerinin uçucu yağ ve fenolik madde içerikleri ile antiradikal ve antioksidan aktiviteleri belirlenmiştir. Süleyman Demirel Üniversitesi Gül ve Gül Ürünleri Araştırma ve Uygulama Merkezine (GÜLAR) ait yağ güllü (*Rosa damascena* Mill.) araştırma bahçesinden gül toplama ve damıtma sezonunda (Mayıs ve Haziran) sabah erken saatlerde toplanan taze yağ güllü çiçekleri Clevenger hidro-distilasyon cihazında damıtılarak gül yağı, gül suyu ve posa suyu elde edilmiş ve bu ürünlerde uçucu yağ bileşenleri gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen bu distilasyon ürünlerinde fenolik madde ekstraksiyonları da yapılarak, toplam fenolik madde, toplam flavanol ve toplam flavonol içerikleri spektrofotometrik yöntemlerle, fenolik bileşik içerikleri de yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile belirlenmiştir. Ekstraktların antioksidan ve antiradikal aktivitelerini belirlemek için de sırasıyla demir indirgeme gücü (FRAP) yöntemi ile 1,1-difenil-2-pikril-hidrazil (DPPH) yöntemi kullanılmıştır. Araştırma sonucunda, gül yağında sitronellol (% 35,27), gül suyu ve posa suyunda ise feniletıl alkolün (sırasıyla % 60,71 ve % 90,32) en önemli uçucu yağ bileşeni olduğu tespit edilmiştir. Fenolik madde içerikleri bakımından bir değerlendirme yapıldığında ise gül yağının zengin bir içeriğe sahip olduğu, posa suyunun da gül suyuna göre daha fazla fenolik bileşik içerdiği belirlenmiştir. Genel olarak gül ürünlerinin yüksek antiradikal ve antioksidan aktiviteye sahip olduğu, ancak distilasyon ürünleri arasında gül yağı ve posa suyunun gül suyuna göre daha yüksek antiradikal ve antioksidan etkiler gösterdiği saptanmıştır. Araştırma sonucunda özellikle distilasyon sürecinde atık ürün olarak elde edilen posa suyunun doğal antioksidan kaynağı olarak ekonomiye kazandırılabilceği öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Yağ güllü; Distilasyon ürünleri; Fenolik bileşikler; Antiradikal ve antioksidan aktivite

Essential Oils and Phenolic Compounds, Antiradical and Antioxidant Activities of Distillation Products in Oil-bearing Rose (*Rosa damascena* Mill.)

ARTICLE INFO

Research Article

Corresponding Author: Hasan BAYDAR, E-mail: hasanbaydar@sdu.edu.tr, Tel: +90 (246) 211 85 50

Received: 17 December 2014, Received in Revised Form: 05 November 2015, Accepted: 05 November 2015

ABSTRACT

Oil-bearing rose (*Rosa damascena* Mill.) is one of the most strongly scented rose species, producing a high-value aromatic oil, which is used in the fragrance and cosmetic industries. In this research, developing the usage of natural and healthy products of oil-bearing rose and evaluating waste of distillation products were aimed. From this point of view, the main target in the study was to determine the essential oil and phenolic compounds, antiradical and antioxidant activities of rose oil and rose water as basic products, and also residue water as a waste product obtained in the distillation process of fresh oil-bearing flowers. Oil-bearing rose flowers were collected early in the morning hours of the days during the harvesting and processing season (May and June) from the research garden of the Rose and Rose Products Research Application Center (GULAR) at Süleyman Demirel University and then rose oil, rose water and residue water were obtained from the fresh rose flowers by using Clevenger type hydro-distillation apparatus. Essential oil compounds were analysed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). After phenolic extractions in the distillation products, total phenolics, flavanol and flavonol contents were analysed by spectrophotometric methods and phenolic compounds were determined by high performance liquid chromatography (HPLC). Antioxidant capacity was assessed by ferric reducing antioxidant power (FRAP) method, and antiradical activity was made by 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) method. Appreciation of the total results, citronellol in rose oil (35.27%) and phenylethyl alcohol in rose water and residue water (60.71% and 90.32%, respectively) were the main essential oil compounds. Rose oil had a rich content phenolics. On the other hand rose water contained more phenolic compounds according to the residue water. Antiradical and antioxidant activity were found high in the distillation products of oil-bearing rose. Rose oil and residue water among the distillation products had a higher antiradical and antioxidant activity when compared with rose water. As a conclusion, the results indicate that residue water as a large scale waste product during the hydro-distillation, can be evaluated for natural antioxidant sources to obtain economical gain.

Keywords: Oil rose; Distillation products; Phenolic compounds; Antiradical and antioxidant activity

© Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi

1. Giriş

Dünyada 150 kadar gül (*Rosa* sp.) türü bulunmasına karşın, bunlardan çok azı koku endüstrisinde değerlendirilmektedir. Özellikle kokulu gül türleri arasında ekonomik değeri en yüksek olan ülkemizde “Isparta gülü” olarak adlandırılan *Rosa damascena* Mill. (Damask gülü) türüdür. Son 125 yılda dünyanın en önemli yağ gülü ve gül ürünleri üretim merkezlerinden birisi haline gelen Isparta yöresinde, yağ gülünün taze çiçeklerinden su distilasyonu ile gül yağı ve gül suyu, *n*-hekzan ekstraksiyonu ile konkret ve konkretten de etil alkol ekstraksiyonu ile absolüt elde edilmektedir (Kürkçüoğlu & Başer 2003; Baydar 2006). Gül çiçeklerinden damıtılması ve ekstraksiyonu ile elde edilen bu ürünler; ilaç, gıda, parfüm ve kozmetik endüstrisinin en değerli hammaddeleri arasında yer almaktadırlar. Her yıl Göller yöresinde yaklaşık 25 bin da yağ gülü plantasyon sahasından ortalama 10 bin ton yağ gülü çiçeği üretilmekte, yörede faaliyet gösteren 20 kadar damıtma ve ekstraksiyon tesisinde

yılda 1.5 ton kadar gül yağı, 2 ton kadar absolüt, 5 ton kadar konkret ve 500 ton kadar konsantre gül suyu ile yaklaşık 30 bin tona yakın atık posa suyu elde edilmektedir (Baydar & Kazaz 2013).

Son yıllarda özellikle tıbbi ve aromatik bitkilerden elde edilen ekstraktların antiradikal ve antioksidan aktiviteleri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Çünkü normal metabolizma faaliyetleri sürecinde oksidasyon sonucunda meydana gelen serbest radikaller, hücrelere ve bağışıklık sistemine zarar vererek, özellikle de hücre zarlarının yapısında bulunan lipidlerin peroksidasyonuna neden olmaktadır. İşte enzimatik olan (glutathion peroksidaz, katalaz ve superoksit dismutaz gibi pirmer, glutathion reduktaz ve glukoz-6-fosfat dehidrogenaz gibi sekonder enzimatik defans sistemleri) veya enzimatik olmayan (A, E ve C vitaminleri, kofaktör Q10, selenyum ve çinko gibi mineraller, glutatyon gibi peptidler, flavonol, flavanol ve antosiyanin gibi flavonoidler, karoten ve likopen gibi karotenoidler, gallik asit gibi fenolik asitler ve kateşin ve epikateşin

gibi fenolik maddeler) antioksidanlar, serbest radikalleri kendilerine bağlayıp onları etkisiz hale getirerek, olası doku zararlanmalarını en aza indirmekte, böylece yaşlanmayı geciktirerek (*anti-aging*), olası kalp-damar ve kanser hastalıklarının oluşumunu engellemektedirler (Shebis et al 2013).

Bitkiler aleminde özellikle tıbbi ve aromatik bitkilerde yoğun olarak sentezlenen savunma mollekülleri olarak fenolik maddelerin ve terpenoidlerin güçlü antioksidan etkileri olduğu bilinmektedir (Guimarães et al 2010). Bu nedenle bu tür bitkilerden elde edilen distilasyon ve ekstraksiyon ürünlerinin doğal antioksidan kaynakları olarak aromaterapik ve fitoterapik sağlık ürünlerinde kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Bitkilerin antioksidan kapasitesi ve serbest radikal tutma aktivitesi en başta taşıdıkları fenolik madde miktarına ve kompozisyonuna göre değişmektedir (Dimitrios 2006; Göktürk Baydar et al 2007; Siger et al 2008). Yağ gülü dahil bazı gül türlerinde ekstrakt ürünlerinin antioksidan etkileri üzerine bazı araştırmalar yapılmıştır (Biolley et al 1994; Özkan et al 2004; Vinokur et al 2006; Wei & Shibamoto 2007; Ulusoy et al 2009; Yassa et al 2009; Göktürk Baydar & Baydar 2013).

Bu araştırmada, daha önce yapılan araştırmalardan farklı olarak, gül yağı ve gül suyu gibi temel damıtma ürünleri ile birlikte ayrıca önemli bir damıtma yan ürünü olan ancak ekonomik olarak değerlendirilmediği için doğaya salınan posa suyunun uçucu yağ ve fenolik madde içerikleri ile antioksidan ve antiradikal aktivitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Bu araştırmada, bitkisel materyal olarak gül işleme sezonunda (2009 yılı 25 Mayıs tarihinde), Süleyman Demirel Üniversitesi Gül ve Gül Ürünleri Araştırma ve Uygulama Merkezine (GÜLAR) ait gül bahçesinden sabahın erken saatlerinde (saat 7:00-8:00 arasında) toplanan yağ gülü (*Rosa damascena* Mill.) çiçekleri kullanıldı.

2.2. Yöntem

2.2.1. Distilasyon ve uçucu yağ bileşenlerinin belirlenmesi

500 g taze gül çiçeği, Clevenger hidro-distilasyon ünitesinin 4 L'lik balonuna doldurulmuş ve üzerine 1.5 L saf su ilave edilmiştir. Damıtma balonundaki suyun kaynamaya başlamasından itibaren 3 saat süreyle damıtma yapılmıştır. Damıtma sonunda su üstünde biriken gül yağı ve yağ altında biriken gül suyu toplanmıştır. Ayrıca hidro-distilasyon balonunda kalan posa sıkılarak posa suyu elde edilmiştir. 100 µL gülyacağı 1 mL n-hekzan içinde çözülmüş ve bundan alınan 1 µL örnek GC/MS cihazına enjekte edilmiştir. Diğer yandan 25 mL gül suyu ve 25 mL posa suyu 1'er mL n-hexan ile 1 gece boyunca sıvı-sıvı ekstraksiyonuna bırakılmış ve uçucu yağları taşıyan üst fazlardan alınan 1 µL örnek GC/MS cihazına enjekte edilmiştir.

Elde edilen gül yağı, gül suyu ve posa suyunun uçucu yağ bileşenleri SDÜ Deneysel ve Gözlemsel Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan GC/MS (Gas chromatography/Mass spectrometry) cihazında (QP-5050 GC/MS, Quadrapole detektörlü) belirlenmiştir. Kapılar kolon olarak CP-Wax 52 CB (50 m x 0.32 mm, 0.25 µm)'nin kullanıldığı analizlerde, fırın sıcaklık programı dakikada 10 °C artırılarak 60 °C'den 220 °C'ye ulaştırılmış ve 220 °C'de 10 dakika kadar bekleme şeklinde yapılmıştır. Toplam koşuturma süresinin 60 dakika, enjektör sıcaklığının 240 °C ve detektör sıcaklığının 250 °C olarak ayarlandığı bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak helyum (20 mL dak⁻¹) gazı kullanılmıştır. Uçucu yağ bileşenlerinin tanımlanmasında NIST kütüphanesinden yararlanılmıştır (Stein 1990).

2.2.2. Distilasyon ürünlerinde fenolik madde ekstraksiyonu

Gül yağında fenolik madde ekstraksiyonu için 1 mL gül yağı alınarak 2 mL hekzan içinde iyice çözülene kadar karıştırılmış ve üzerine su:metanol (60:40) karışımından 2 mL eklenmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan su:metanol fazı başka bir kapta toplanarak hekzanlı kısım 2 kez daha aynı şekilde ekstrakte edilmiştir. Toplanan ekstraktlardan

su ve metanol, rotary evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmış ve elde edilen katı ekstrakt saf metanolde çözüldükten sonra filtre edilerek analizlerde kullanılmıştır. Gül suyu ve posa suyunda fenolik madde ekstraksiyonu ise Tassoni et al (2005) tarafından uygulanan yöntemle yapılmıştır. 60 mL gül suyu ve 60 mL posa suyu ayrı ayrı 30 mL % 5'lik sodyum bikarbonat ve 60 mL etil asetat ile 2 dakika süreyle vortekste karıştırılmış, etil asetatlı faz ayrıldıktan sonra rotary evaporatörde etil asetat uçurulmuştur. Kalıntı saf metanolde çözüldükten sonra filtre edilerek analizlerde kullanılmıştır.

2.2.3. Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi

Toplam fenolik madde analizleri Singleton & Rossi (1965) tarafından açıklanan Folin-Ciocalteu reagent (FCR) metodu yardımıyla yapılmıştır. Örneklerin absorbans değerleri PG Instruments (T70 Plus Dual Beam/Arlington, USA) marka spektrofotometre ile 765 nm dalga boyunda okunmuştur. Analizler 5 tekerrürlü olarak, toplam fenolik madde miktarları gallik asit eşdeğeri olarak (GAE) 1 mL gül yağı, gül suyu ve posa suyunda mg olarak (mg mL^{-1}) hesaplanmıştır.

2.2.4. Toplam flavanol ve flavonol miktarlarının belirlenmesi

Gül yağı, gül suyu ve posa suyu ekstraktlarında toplam flavanoller, Arnous et al (2001) tarafından açıklanan DMAC (dimetilaminosinnamaldehit) yöntemi ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Buna göre 200 μL ekstrakt 1 mL DMAC çözeltisi ile karıştırılmış ve oda sıcaklığında 10 dakika bekletildikten sonra 640 nm'de okunmuştur. Daha sonra kateşin standartı kullanılarak oluşturulan kurve yardımıyla toplam flavanol miktarı kateşin eşdeğeri (KE) olarak 1 mL gül yağı, gül suyu ve posa suyunda μg ($\mu\text{g mL}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır.

Gül yağı, gül suyu ve posa suyu ekstraktlarında toplam flavonoller ise Dai et al (1995) tarafından açıklanan yöntemle Neu solusyonu kullanılarak yapılmıştır. Buna göre 100 μL ekstrakt, 900 μL 2-aminoetilfenilborinat solusyonuna ilave edilip iyice karıştırılmış ve 410 nm'deki absorbans

değerleri tespit edilmiştir. Daha sonra rutin standardı ile oluşturulan kurveden yararlanılarak toplam flavonollerin miktarı rutin eşdeğeri (RE) olarak 1 mL gül yağı, gül suyu ve posa suyunda μg ($\mu\text{g mL}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır. Toplam flavanol ve flavonol analizleri 5 tekerrürlü olarak yapılmıştır.

2.2.5. Fenolik bileşiklerin belirlenmesi

Fenolik bileşikler, Shimadzu marka yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile Caponio et al (1999) tarafından açıklanan yöntemle göre analiz edilmiştir. Araştırmada 19 adet fenolik madde standardı (gallik asit, kateşin, klorogenik asit, kafeik asit, epikateşin, siringik asit, *p*-kumarik asit, ferulik asit, viteksin, rutin, hesperidin, apigenin-7-glukozit, rosmarinik asit, eriodiktol, kuersetin, naringin, luteolin, apigenin ve asasetin) ve ekstraktlar 0.45 μm 'lik membran filtreden süzülükten sonra analizlerde kullanılmıştır. HPLC çalışma koşulları ve gradient programı Göktürk Baydar et al (2011) tarafından belirtilen yöntemle göre yapılmıştır. Veriler Shimadzu Class-VP Chromatography Laboratory Automated Software sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. 3 tekerrürlü olarak yapılan analizlerde, fenolik madde miktarları 1 mL gül yağı, gül suyu ve posa suyunda μg olarak ($\mu\text{g mL}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır.

2.2.6. Demir indirgeme gücünün belirlenmesi

Demir indirgeme gücü (FRAP), Oyaizu (1986) tarafından açıklanan yöntemle göre belirlenmiştir. Gül yağı için 10 ve 50 μL gül yağına, gül suyu ve posa suyu için 1 ve 5 mL gül suyu ve posa suyuna denk gelecek miktarlarda ekstrakt içeren 2.5 mL hacmindeki örneklerin üzerine 2.5 mL 200 mM sodyum fosfat tampon çözeltisi (pH 6.6) ile 2.5 mL % 1'lik potasyum ferrisiyanidin ilave edilip karıştırılmıştır. 50 °C'de 20 dakika bekletildikten sonra üzerlerine 2.5 mL % 10'luk trikloroasetik asit ilave edilerek 10 dakika süreyle santrifüj edilmiştir. Üst fazdan 5 mL alınıp, üzerine 5 mL deiyonize su ile 1 mL % 0.1'lik demir klorür eklenmiştir. Analizler 5 tekerrürlü olarak yapılmış ve spektrofotometrede 700 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülerek demir indirgeme gücü saptanmıştır.

2.2.7. Antiradikal aktivitenin belirlenmesi

Antiradikal aktivite, Shimata et al (1992) tarafından açıklanan 1,1-difenil-2-pikril-hidrazil (DPPH) yöntemine göre belirlenmiştir. Gül yağı için 10 ve 50 µL gül yağına; gül suyu ve posa suyu içinde 1 ve 5 ml gül ya da posa suyuna eşit miktarlarda ekstrakt içeren örneklerden 1 mL alınarak, üzerlerine 1 mL 0.2 mM DPPH katılmıştır. Karışımlar vorteksle iyice karıştırıldıktan sonra karanlık ortamda ve oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir. Analizler 5 tekerrürlü olarak yapılmıştır. Daha sonra spektrofotometrede 517 nm’de okumalar yapılarak antiradikal aktiviteleri Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır.

Antiradikal aktivite (%)= [(kontrolün absorbans değeri-örneğin absorbans değeri)/(kontrolün absorbans değeri)]x100 (1)

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Distilasyon ürünlerinin uçucu yağ bileşenleri

Bu çalışmada elde edilen gül yağı, gül suyu ve posa suyu örneklerinin uçucu yağ bileşenleri Çizelge 1’de verilmiştir. GC/MS analizlerine göre gül yağının en önemli koku bileşenlerinin; linalool (% 1.15), sitronellol (% 35.27), nerol (% 8.69) ve geraniol (% 21.55) gibi monoterpenik alkoller, nonadesan (% 12.77), 9-nonadesan (% 3.38), eikosan (% 1.58) ve heneikosan (% 6.96) gibi uzun zincirli hidrokarbonlar, metil öjenol (% 2.43) gibi oksit ve eterler, geranil asetat (% 1.89) gibi ester ve aldehitler ile öjenol (% 0.61) gibi fenoller olduğu saptanmıştır. Türk gül yağlarının bileşenleri üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda da bulgularımızı destekler nitelikte gül yağını oluşturan en önemli bileşenlerin monoterpen alkoller (geraniol, sitronellol, nerol, linalool), parafinik hidrokarbonlar (nonadesan, 9-nonadesan, eikosan ve heneikosan gibi), fenoller (öjenol gibi), oksit ve eterler (metil öjenol gibi) ile esterler (geranil asetat ve sitronellil asetat gibi) olduğu tespit edilmiştir (Anaç 1984; Başer 1992; Bayrak & Akgül 1994).

Gül suyu ve posa suyunda feniletil alkolün (sırasıyla % 60.71 ve % 90.32) en önemli uçucu yağ bileşeni olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 1). Taze

gül çiçeklerinin en belirgin koku molekülü olan feniletil alkol damıtma ürünü gül yağında sadece % 0.69 oranında tespit edilebilmiştir (Çizelge 1). Çünkü damıtma sırasında feniletil alkolün önemli bir kısmı posa suyuna ve gül suyuna geçmektedir. Bu nedenle posa suyundan ve gül suyundan izole edilen gül yağlarının temel koku bileşeni fenil etil alkolüdür (Kürkçüoğlu & Başer 2003; Agarwal et al 2005; Göktürk Baydar & Baydar 2005; Baydar & Kazaz 2013).

Çizelge 1- Distilasyon ürünlerinin uçucu yağ bileşenleri ve oranları

Table 1- Essential oil compounds and ratios of distillation products

Bileşenler	Geliş zamanı (dakika)	Gül yağı (%)	Gül suyu (%)	Posa suyu (%)
Etanol	8.1	-	1.04	-
Linalool	30.6	1.15	0.98	0.25
Geranil asetat	43.4	1.89	-	-
Sitronellol	43.7	35.27	12.55	3.21
Nerol	45.8	8.69	4.67	-
Feniletil asetat	46.9	0.35	-	-
Geraniol	48.3	21.55	9.22	3.19
Nonadesan	51.7	12.77	0.68	0.13
9-nonadesan	52.1	3.38	0.14	-
Feniletil alkol	52.2	0.69	60.71	90.32
Eikosan	57.0	1.58	-	0.76
Metil öjenol	57.7	2.43	2.27	0.29
Heneikosan	57.8	6.96	-	-
Öjenol	67.8	0.61	3.29	1.85
Trikosan	81.1	1.46	4.45	-
Farnesol	83.7	1.22	-	-

3.2. Distilasyon ürünlerinin toplam fenolik madde içerikleri

Gül yağı, gül suyu ve posa suyunun Folin-Ciocalteu reagent (FCR) metodu ile gallik asit eşdeğeri olarak hesaplanan toplam fenolik madde miktarları Çizelge 2’de sunulmuştur. Toplam fenolik madde içeriği gül yağında 2.923 mg mL⁻¹ olarak bulunurken, gül suyunda 0.054 mg mL⁻¹, posa suyunda ise 0.098 mg mL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Posa suyunun gül suyuna göre toplam fenolik madde miktarının daha yüksek

olması, fenolik maddelerin önemli bir miktarının damıtma sırasında posa olarak ayrılan haşlanmış gül çiçeklerinde kaldığını göstermektedir. Nitekim distilasyon sonrası ortaya çıkan posadan elde edilen ekstraktların taze gül çiçeklerinden elde edilen ekstraktların sahip olduğu fenolik maddelerin yaklaşık % 83'ünü koruduğu tespit edilmiştir (Göktürk Baydar et al 2013).

3.3. Distilasyon ürünlerinin toplam flavanol ve flavonol içerikleri

Distilasyon ürünlerinin toplam flavanol içeriklerinin yer aldığı Çizelge 2 incelendiğinde, gül yağının 40.952 $\mu\text{g mL}^{-1}$, gül suyunun 4.491 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve posa suyunun da 37.154 $\mu\text{g mL}^{-1}$ toplam flavanol içerdikleri görülmektedir. Ayrıca distilasyon ürünlerine göre değişimle birlikte, örneklerin 4.493 ile 21.825 $\mu\text{g mL}^{-1}$ arasında değişen miktarlarda toplam flavonol içerdikleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan, genellikle hiç değerlendirilmeyen posa suyunun 1 mL'sinde bulunan toplam flavanol ve flavonol miktarının 1 mL gül suyunun içerdiği miktarların çok üstünde ve yaklaşık 1 mL gül yağının içerdiği miktara yakın olduğu anlaşılmaktadır.

Nitekim posanın taze gül çiçeklerine çok yakın miktarlarda toplam flavanol ve flavonol içerdiği, bu bileşiklerin büyük bir kısmının distilasyon sonrasında atık olarak ortaya çıkan posada kaldığı belirlenmiştir (Göktürk Baydar et al 2013).

Fenolik bileşiklerin içinde büyük bir aileye sahip olan flavanol ve flavanoller antioksidan özellikleri son derece yüksek olan bileşikler olarak tanınmaktadır (Wang et al 2000). Bu nedenle bu bileşenlerce zengin olan materyaller gıda, sağlık, kozmetik alanında çok değerli materyaller olarak önem kazanmaktadır.

3.4. Distilasyon ürünlerinin antiradikal aktiviteleri ile demir bağlama güçleri

DPPH yöntemi, diğer birçok antioksidan yöntemine göre daha kolay ve kısa sürede sonuç veren bir teknik olması nedeniyle antiradikal aktivitenin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir metottur (Gülçin et al 2004). Araştırmada, distilasyon ürünleri olarak kullanılan gül yağı, gül suyu ve posa suyunun antiradikal aktiviteleri ile ilgili elde edilen veriler Çizelge 3'de sunulmuştur. Antiradikal aktivitenin belirlenmesinde kullanılan

Çizelge 2- Distilasyon ürünlerinin toplam fenolik madde, toplam flavanol ve total flavonol içerikleri

Table 2- Total phenolic, total flavanol ve total flavonol contents of distillation products

Distilasyon ürünleri	Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE mL ⁻¹)	Toplam flavanol miktarı ($\mu\text{g KE mL}^{-1}$)	Toplam flavonol miktarı ($\mu\text{g RE mL}^{-1}$)
Gül yağı	2.923±0.10*	40.952±1.12	21.825±0.00
Gül suyu	0.054±0.01	4.491±0.07	4.493±0.07
Posa suyu	0.098±0.01	37.154±2.30	14.643±2.30

*, ortalama±standart sapma

Çizelge 3- Distilasyon ürünlerinin antiradikal aktivite ve demir bağlama güçleri

Table 3- Antiradical activities and ferric reducing powers of distillation products

Distilasyon ürünleri	Konsantrasyon	Radikal bağlama aktivitesi (%)	Demir indirgeme gücü (A)
Gül yağı	10 μL	67.42±2.11*	1.12±0.02
	50 μL	72.68±2.24	1.97±0.08
Gül suyu	1 mL	53.63±2.11	1.74±0.09
	5 mL	53.78±1.14	2.71±0.03
Posa suyu	1 mL	73.87±3.41	2.78±0.20
	5 mL	82.02±2.42	2.83±0.01

*, ortalama±standart sapma

DPPH metodu ile yapılan analizler sonucunda, 10 µL gül yağının antiradikal aktivitesi % 67.42 iken, konsantrasyonun 50 µL'ye çıkması ile serbest radikallerin % 72.68'inin bağlandığı belirlenmiştir.

Benzer şekilde Wei & Shibamoto (2007), gül yağının yüksek antioksidan aktiviteye sahip uçucu yağlardan birisi olduğunu, DPPH yöntemine göre antiradikal aktivitesinin 50 µg mL⁻¹ gibi düşük konsantrasyonlarda bile % 50'nin üzerinde olduğunu tespit etmişlerdir. Yine Yassa et al (2009), yağ gülü çiçeklerinden su distilasyonu ile elde ettikleri gül yağının DPPH yöntemi ile antioksidan etkisinin BHT ve tokoferol (Vitamin E) standartları ile karşılaştırıldığında, her iki standarda göre de daha yüksek radikal tutma aktivitesi gösterdiğini, LC₅₀ değerinin BHT ve Vitamin E için sırasıyla 110.98 ve 22.72 µg mL⁻¹ iken, gül yağında 3.54 µg mL⁻¹ olarak tespit etmişlerdir.

Posa suyunda da gül yağında olduğu gibi konsantrasyon artışına bağlı olarak antiradikal aktivitenin arttığı, miktarın 1 mL'den 5 mL'ye çıkarıldığında aktivitenin de % 73.87'den % 82.02'ye çıktığı belirlenmiştir. Ancak çalışmada gül suyunda konsantrasyon artışının antiradikal aktivite üzerinde belirgin bir fark yaratmadığı da belirlenmiştir (Çizelge 3). Bitki ekstraktlarında antiradikal aktivitenin belirli bir noktaya kadar konsantrasyon artışıyla doğru olarak arttığı, ancak o noktadan sonra konsantrasyon artışının radikalleri bağlama üzerinde önemli bir etkide bulunmadığı daha önce yapılan çalışmalarla da tespit edilmiştir (Göktürk Baydar et al 2007; Ramakrishna et al 2012).

Distilasyon ürünlerinin antioksidan kapasitelerinin de belirlendiği bu çalışmada, demir bağlama gücü yöntemi ile elde edilen verilerin sunulduğu Çizelge 3 incelendiğinde, 10 µL gül yağının absorbans değeri (A) 1.12 iken, konsantrasyonun 50 µL'ye çıkmasıyla bu değer 1.97'ye çıktığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde 1 mL gül suyu ve gül posasının absorbans değerleri sırasıyla 1.74 ve 2.78 iken; miktarın 5 mL'ye çıkmasıyla absorbans değerlerinin sırasıyla 2.78 ve 2.83'e yükseldiği görülmüştür. Yüksek absorbans değerinin

yüksek antioksidan kapasiteyi gösterdiği bu yöntemde, gül posa suyunun gül suyuna göre daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu, hatta 1 mL posa suyunun 5 mL gül suyundan daha yüksek antioksidan özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Araştırmada ayrıca konsantrasyon artışının antioksidan aktiviteyi artırdığı da belirlenmiştir

3.5. Distilasyon ürünlerinin fenolik bileşik içerikleri

Distilasyon ürünlerinin içermiş oldukları fenolik bileşiklerin HPLC ile belirlendiği bu çalışmada 19 farklı fenolik bileşik standardı kullanılmıştır. Ancak bu bileşiklerden siringik asit, rutin, apigenin-7-glukosid, rosmarinik asit, luteolin, apigenin ve asasetin hiç bir örnekte tespit edilememiştir. Gül yağında gallik asit, kateşin, klorogenik asit, epikateşin, ferulik asit, hesperidin ve naringin olmak üzere 7 farklı fenolik bileşik tespit edilmiş olup, bu bileşiklerden 16.20 µg mL⁻¹ ile epikateşin ve 11.84 µg mL⁻¹ ile hesperidin en fazla bulunan bileşikler olarak belirlenmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4- Distilasyon ürünlerinin fenolik bileşik içerikleri

Table 4- Phenolic contents of distillation products

Fenolik bileşikler	Distilasyon ürünleri (µg mL ⁻¹)		
	Gül yağı	Gül suyu	Posa suyu
Gallik asit	3.72±0.28*	-	-
Kateşin	1.08±0.09	-	7.12±0.34
Klorogenik asit	8.70±0.46	-	-
Kafeik asit	-	-	0.03±0.01
Epikateşin	16.20±1.57	-	0.85±0.08
p-kumarik asit	-	-	0.04±0.01
Ferulik asit	0.60±0.04	-	-
Viteksin	-	-	0.16±0.05
Hesperidin	11.84±1.09	-	-
Eridoktiol	-	-	5.06±0.33
Kuersetin	-	-	2.04±0.20
Naringin	1.98±0.15	-	-

*; ortalama±standart sapma

Gül suyunda yapılan analizlerde incelenen fenolik bileşiklerden hiçbiri dedeksiyon limitinin üzerinde tespit edilemezken; posa suyunda kateşin, kafeik asit, epikateşin, *p*-kumarik asit, viteksin, eridiktiol ve kuersetin olmak üzere 7 farklı bileşen elde edilmiştir. Kateşin posa suyunda 7.12 µg mL⁻¹ ile en fazla bulunan bileşik olarak saptanırken; onu antioksidan özellikleri yüksek bir diğer bileşik olan eridoktiol (5.06 µg mL⁻¹) takip etmiştir (Çizelge 4). Yassa et al (2009), *Rosa damascena* çiçeklerinden elde edilen ve çoğunlukla kateşin ve kuersetin gibi flavonoidlerden meydana gelen ekstraktların yüksek antioksidan aktiviteye neden olduklarını tespit etmişlerdir.

Gül posasının gül suyuna göre daha yüksek fenolik madde içermesi ve daha yüksek antiradikal ve antioksidan aktiviteye sahip olması, diğer bazı araştırmalarda da rapor edildiği gibi (Göktürk Baydar et al 2007), bitkisel ürünlerin antioksidan ve antiradikal aktivitelerinin içerdiği fenolik hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Örneğin *Lamiaceae* familyasına ait aromatik bitkilerin, özellikle biberiye (*Rosmarinus officinalis*), adaçayı (*Salvia officinalis*), dağçayı (*Sideritis* sp.), oğulotu (*Melissa officinalis*) ve kekik türlerinin (*Origanum* sp., *Satureja* sp., *Thymbra* sp. ve *Thymus* sp.) yüksek antioksidan aktivitesi gösterdikleri, bu tür bitkilerde antioksidan kapasite ve serbest radikal tutma aktivitesinin genellikle rosmarinik asit, luteolin, karnosik asit, kateşin, kuersetin, rutin gibi fenolik ve flavanoid maddelerin varlığı ve onların serbest radikal tutma aktiviteleriyle ilişkili bulunmuştur (Baydar et al 2009).

4. Sonuçlar

Araştırmada uçucu yağ ve fenolik madde içerikleri ile antiradikal ve antioksidan aktivitelerinin incelendiği üç farklı distilasyon ürününden sadece gül yağı ve gül suyu ekonomik olarak değerlendirilmektedir. Ancak distilasyon sonrasında atık ürün olarak ortaya çıkan ve ekonomik anlamda değerlendirilmeyen posa suyunun özellikle fenolik madde içeriğinin gül suyuna oranla daha zengin olduğu, buna bağlı olarak da antiradikal ve antioksidan aktivitelerinin de daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Araştırmadan

elde edilen bu sonuçlar yüksek miktarlarda (yılda yaklaşık 30 bin ton kadar) üretilen ancak ekonomik olarak yararlanılmadığı için doğaya salınan posa suyunun doğal antioksidan kaynağı olarak ekonomiye kazandırılması gerektiğini göstermiştir.

Teşekkür

Bu araştırmanın yürütülmesinde maddi destek (1090016 nolu proje kapsamında) sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Tarım, Ormancılık ve Veterinerlik Araştırma Grubu'na (TOVAG) teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Agarwal S G, Gupta A, Kapahi B K, Thappa R K & Suri O P (2005). Chemical composition of rose water volatiles. *Journal of Essential Oil Research* **17**: 265-267
- Anaç O (1984). Gas chromatographic analysis on Turkish rose oil, absolute and concrete. *Perfumer & Flavorist* **9**: 1-14
- Arnos A, Makris D P & Kefalas P (2001). Effect of principal polyphenolic components in relation to antioxidant characteristics of aged red wines. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **49**(12): 5736-5742
- Başer K H C (1992). Turkish rose oil. *Perfumer & Flavorist* **17**: 45-52
- Baydar H (2006). Oil-bearing rose (*Rosa damascena* Mill.) cultivation and rose oil industry in Turkey. *Euro Cosmetics* **14**: 13-17
- Baydar H & Kazaz S (2013). Yağ Güllü & Isparta Gülcülüğü. Gülbirlik Yayınları, No: 1, Isparta
- Baydar H, Özkan G, Erbaş S & Altındal D (2009). Yield, chemical composition and antioxidant properties of extracts and essential oils of sage and rosemary depending on seasonal variations. *ISHS Acta Horticulturae* **826**: 383-389
- Bayrak A & Akgül A (1994). Volatile oil composition of Turkish rose (*Rosa damascena*). *Journal of the Science of Food and Agriculture* **64**: 441-448
- Biolley J P, Jay M & Viricel M R (1994). Flavanoid diversity and metabolism in 100 *Rosa x hybrida* cultivars. *Phytochemistry* **35**(2): 413-419

- Caponio F, Alloggio V & Gomes T (1999). Phenolic compounds of virgin olive oil: Influence of paste preparation techniques. *Food Chemistry* **64**: 203-209
- Dai G H, Andary C, Mondolot L & Boubals D (1995). Involvement of phenolic compounds in the resistance of grapevine callus to downy mildew (*Plasmopara viticola*). *European Journal of Plant Pathology* **101**: 541-547
- Dimitrios B (2006). Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science & Technology* **17**: 505-512
- Göktürk Baydar N & Baydar H (2005). Essential oil compositions of Turkish oil rose (*Rosa damascena* Mill.) products. 36th ISOE, 5-7 September 2005, Budapest-Hungary
- Göktürk Baydar N & Baydar H (2013). Phenolic compounds, antiradical activity and antioxidant capacity of oil-bearing rose (*Rosa damascena* Mill.) extracts. *Industrial Crops and Products* **41**: 375-380
- Göktürk Baydar N, Ozkan G & Yaşar S (2007). Evaluation of the antiradical and antioxidant potential of grape extracts. *Food Control* **18**(9): 1131-1136
- Göktürk Baydar N, Babalık Z, Hallaç Türk F & Çetin E S (2011). Phenolic composition and antioxidant activities of wines and extracts of some grape varieties grown in Turkey. *Tarım Bilimleri Dergisi-Journal of Agricultural Sciences* **17**: 67-76
- Guimarães R, João Sousa M & Ferreira I (2010). Contribution of essential oils and phenolics to the antioxidant properties of aromatic plants. *Industrial Crops and Products* **32**(2): 152-156
- Gülçin İ, Şat I G, Beydemir Ş, Elmastaş M & Küfrevioğlu Ö İ (2004). Comparison of antioxidant activity of clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb) buds and lavender (*Lavandula stoechas* L.). *Food Chemistry* **87**: 393-400
- Kürkçüoğlu M & Başer K H C (2003). Studies on Turkish rose concrete, absolute and hydrosol. *Chemistry of Natural Compounds* **39**(5): 457-464
- Oyaizu M (1986). Studies on products of browning reaction: Antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *Japanese Journal of Nutrition* **44**: 307-315
- Özkan G, Sağdıç O, Baydar N G & Baydar H (2004). Antioxidant and antibacterial activities of *Rosa damascena* flower extracts. *Food Science and Technology* **10**(4): 277-281
- Ramakrishna H, Sushma S M, Divya R, Mamatharani D R & Panduranga M G (2012). Hydroxy radical and DPPH scavenging activity of crude protein extract of *Leucas linifolia*. *Asian Journal of Plant Science and Research* **2**(1): 30-35
- Shebis Y, Iluz D, Kinel-Tahan Y, Dubinsky Z & Yehoshua Y (2013). Natural antioxidants: Function and sources. *Food and Nutrition Sciences* **4**: 643-649
- Shimata K, Fujikawa K, Yahara K & Nakamura T (1992). Antioxidative properties of xanthan on the autoxidation of soybean oil in cyclodextrin emulsion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **40**: 945-948
- Siger A, Nogala-Kalucka M & Lampart-Szczapa E (2008). The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. *Journal of Food Lipids* **15**(2): 137-149
- Singleton V L & Rossi J R (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolibdic-phosphothungstic acid. *American Journal of Enology and Viticulture* **16**: 144-158
- Stein S E (1990). National Institute of Standards and Technology (NIST). Mass Spectral Database and Software, Version 3.02, USA
- Tassoni A, Fornale S, Franceschetti M, Federica M, Michael A, Perry B & Bagni N (2005). Jasmonates and Na-orthovanadate promote resveratrol production in *Vitis vinifera* cv. Barbera cell cultures. *New Phytologist* **166**: 895-905
- Ulusoy S, Tınaz G & Seçilmiş-Canbay H (2009). Tocopherol, carotene, phenolic contents and antibacterial properties of rose essential oil, hydrosol and absolute. *Current Microbiology* **59**(5): 554-558
- Vinokur Y, Rodov V, Reznick N, Goldman G, Horev B, Umiel N & Frieman H (2006). Rose petal tea as an antioxidant-rich beverage: Cultivar effects. *Journal of Food Science* **71**(1): 542-547
- Wang H, Provan G J & Helliwell K (2000). Tea flavonoids: Their functions, utilisation and analysis. *Trends in Food Science and Technology* **11**: 152-160
- Wei A & Shibamoto T (2007). Antioxidant activities and volatile constituents of various essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**: 1737-1742
- Yassa N, Masoomi F, Rohani Rankouhi S E & Hadjiakhoondi A (2009). Chemical composition and antioxidant activity of the extract and essential oil of *Rosa damascena* from Iran. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences* **17**(3): 175-180