

UÇUCU YAĞ ELDE ETME YÖNTEMLERİ

Ayben KILIÇ

Bartın Orman Fakültesi, Bartın

ÖZET

Kozmetik, parfümeri, farmakoloji ve gıda sanayisi gibi farklı alanlarda kullanılan uçucu yağlar, Romacılardan başlayarak günümüze kadar farklı şekillerde elde edilmiştir. Destilasyon, özellikle su destilasyonu (HD), ekstraksiyon ve presleme yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE), mikrodalga ekstraksiyonu (MWE) ve katı-faz mikroekstraksiyonu (SPME) vb. ise son yıllarda uygulanan modern yöntemlerdir. Bu çalışmada, uçucu yağ eldesin de kullanılan yöntemler genel olarak ele alınmış, avantaj ve dezavantajları ortaya konmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Uçucu yağ, Destilasyon, Ekstraksiyon, HD, SFE.

METHODS OF ESSENTIAL OIL PRODUCTION

ABSTRACT

Since ancient Rome till today essential oils, which are used in cosmetics, perfumes, pharmacy and food industry, were produced with different methods. Distillation especially hydrodistillation (HD), extraction and pressing are the more common methods used. In the last years supercritical fluid extraction (SFE), microwave extraction (MWE) and solidphase microextraction (SPME) are used as modern methods in essential oil production. In this study, the common methods the advantages and disadvantages used in essential oil production are shortly reviewed.

Keywords: Essential oil, Volatile oil, Distillation, Extraction, HD, SFE.

1.GİRİŞ

Uçucu yağ, bitkilerin yaprak, meyve, kabuk veya kök kısımlarından elde edilen, oda sıcaklığında sıvı halde olan, kolaylıkla kristalleşebilen genellikle renksiz veya açık sarı renkli, uçucu, kuvvetli kokulu, doğal bir üründür. Güzel kokulu olmasından dolayı esans ya da eterik yağda denilmektedir. Su ile karışmadıkları için yağ olarak tanımlansalar da sabit yağlardan farklıdır (Ceylan, 1983).

Kimyasal yapılarında en büyük grubu terpenler oluşturmaktadır. Bununla birlikte az miktarda alkoller, aldehitler, esterler, fenoller, azot ve kükürt içeren bileşiklerde bulunmaktadır. Terpenlerin oksitlenmesi ile meydana gelen oksijenli türevler koku, tat ve terapik özellikteki maddelerdir (Linskens and Jackson, 1997a). Sudan hafif olan uçucu yağların kırılma indeksleri genellikle yüksek olup, optikçe aktif özelliktedirler. Işık ve oksijenin etkisi ile reçineleştikleri için uzun süreli saklamalarda koyu renkli şişelerde ağzı kapalı olarak muhafaza edilmelidirler.

Roma, Yunan ve özellikle Mısır medeniyetlerinde uçucu yağlar yaygın olarak kullanılmıştır. Son yıllarda alternatif tıbbın bir dalı olarak görülen aromaterapiye karşı duyulan ilgi, uçucu yağ kullanımını da artırmıştır. Eterik yağlar, terapilerde uygulanan masajlarda ya da rahatlatıcı banyolarda kullanılmaktadır. Bunun dışında uçucu yağlar yaygın olarak parfüm, kozmetik, gıda ve içecek sanayilerinde, ev temizlik ürünlerinde kullanılmaktadır. Bazı yağlar (örn. sedir ve lavanta) ise böcek kovucu özelliğe ile dikkati çekmektedir.

Uçucu yağ eldesi için 1300'li yılların başında İspanya ve Fransa'da destilasyon metodu geliştirilmiş, 1550'li yıllara gelindiğinde farmakoloji gibi farklı dalların ihtiyacına cevap verebilmek amacıyla yeni teknikler uygulanmaya başlanmıştır (Rangahau, 2001). Bugün klasik destilasyon yöntemlerinin yanı sıra ileri teknolojiyi kullanan modern yöntemlerde uygulanmaktadır. Bu çalışmada, uçucu yağ elde etme yöntemleri genel olarak sınıflandırılmış, klasik yöntemler ile modern yöntemler farklı açılardan karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde su destilasyonu, çözücü ekstraksiyonu gibi klasik yöntemlerle mikrodalga ekstraksiyonu ve katı-faz mikroekstraksiyonu gibi modern yöntemler genel olarak ele alınmış, avantaj ve dezavantajları ortaya konulmaya çalışılmıştır.

2.1 Destilasyon Yöntemi

Bilindiği gibi destilasyon, sıvıların kaynama noktalarındaki farklardan yararlanılarak gerçekleştirilen bir ayırma işlemidir. Bu yöntem ile elde edilen uçucu yağlar:

- Yüksek oranda kaynama noktası düşük bileşikler,
- Az miktarda kaynama noktası yüksek ve suda çözünen bileşikler içermektedir.

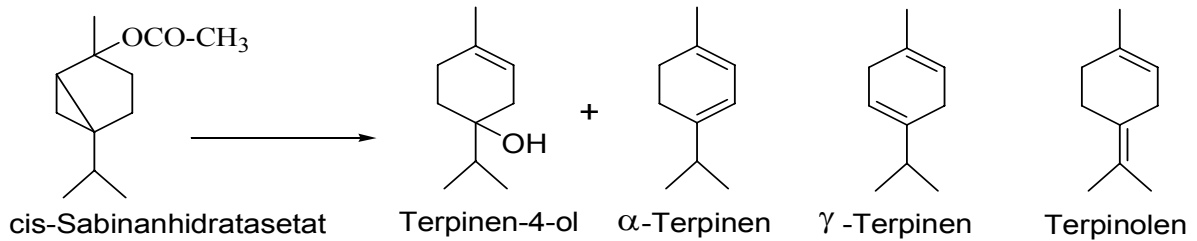
Destilasyon yöntemleri, su destilasyonu, buhar destilasyonu ve vakum destilasyonu olmak üzere 3'e ayrılmaktadır:

2.1.1 Su Destilasyonu (Hydrodistillation - HD)

Uçucu bileşiklerin eldesinde yaygın olarak kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Küçük ölçekli üretimlerde Clevenger tipi bir aparatla yapılan destilasyon işlemi endüstriyel uygulamalarda büyük destilasyon kazanlarında (İmbik) gerçekleştirilmektedir.

Yöntemin esası; soğutucu ile irtibatlandırılan bir cam balon içerisinde su ve bitki materyalinin 2-8 saat süre ile kaynatılarak, su buharı ile birlikte hareket eden yağ moleküllerinin soğutucuda yoğunlaştırılıp sudan ayrıştırılmasına dayanmaktadır. Elde edilen uçucu yağ miktarı volumetrik olarak ifade edilir. Su destilasyonu en iyi toz halindeki materyallerde (örneğin; kök ya da odun unu) sonuç vermektedir (Linskens and Jackson, 1997b).

Elde edilen yağ miktarı çok olmakla birlikte suyun kaynatılması esnasında uygulanan yüksek sıcaklık, termal bazı reaksiyonlara neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak artfak oluşumu, hidroliz ve isomerizasyon olayları meydana gelmektedir. Şekil 1'de sıcaklık etkisi ile meydana gelen ve destilasyon yöntemlerinde sıkça rastlanılan bir termal degradasyon görülmektedir. Uçucu yağların bileşimi pH'a bağlı olarak değişse de su destilasyonu yönteminde genellikle sıvının pH değeri kontrol edilmemektedir (Fakhari et al., 2005).



Şekil 1. Sabinanhidratasetat'ta meydana gelen termal degradasyon (Rowe, 1989).

2.1.2 Buhar Destilasyonu (Steam Distillation)

Buhar destilasyonu yönteminde cam kap içerisine yerleştirilen taze bitki materyaline basınç yardımıyla uygulanan buhar, yağ damlacıklarını da beraberinde sürükleyerek toplama kabına getirmekte ve yağ burada yoğunlaştırılarak sudan ayrıştırılmaktadır (Linskens and Jackson, 1997b).

2.1.3 Vakum Destilasyonu (Vacuum Distillation-VD)

Bazı bileşiklerin kaynama noktaları oldukça yüksektir. Bu bileşikleri elde etmek amacıyla sıcaklığı artırmak yerine basıncı düşürmek daha etkilidir. Basınç bir kez bileşiğin buhar basıncının altına indirilirse, kaynama ve destilasyon işlemi başlamaktadır.

2.2 Ekstraksiyon Yöntemi

Bir başka ayrıştırma yöntemi de ekstraksiyondur. Ekstraksiyon işlemi geleneksel ve yeni metotlar olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Sokselet ekstraksiyonu ve maserasyon işlemi geleneksel yöntemle arasında olup işlem süresi uzundur ve büyük miktarlarda çevreyi kirletici çözücüler kullanılmaktadır. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyonu ise son yıllarda geliştirilen hızlı, etkin ve modern yöntemler arasındadır (Moyler,1993). Etkin bir ekstraksiyon için sıcaklık önemli bir faktördür. Uçucu ve yarı uçucu bileşiklerin oluştuğu sıcaklık değerleri sırası ile 40-60 °C ve 80-100 °C arasındadır. Sıcaklığın artması artıfak oluşumlarına neden olmaktadır.

2.2.1 Çözücü Ekstraksiyonu (Solvent Extraction)

Geleneksel ekstraksiyon yöntemi olup bitki materyali, direkt olarak oda sıcaklığında çözücünün içerisine batırılabilceği gibi bir sokselet içerisinde organik çözücü ile kaynatılmaktadır. Endüstriyel çalışmalarda organik çözücü olarak hekzan ve etanol; analitik laboratuvar çalışmalarında ise eter ve pentan-diklormetan (2:1) kullanılmaktadır. Ekstraksiyon sonunda, organik çözücü destilasyon ile ortamdan uzaklaştırılarak geri kazanılmaktadır. Kalan yağsı kısım içerisinde ise uçucu bileşikler bulunmaktadır.

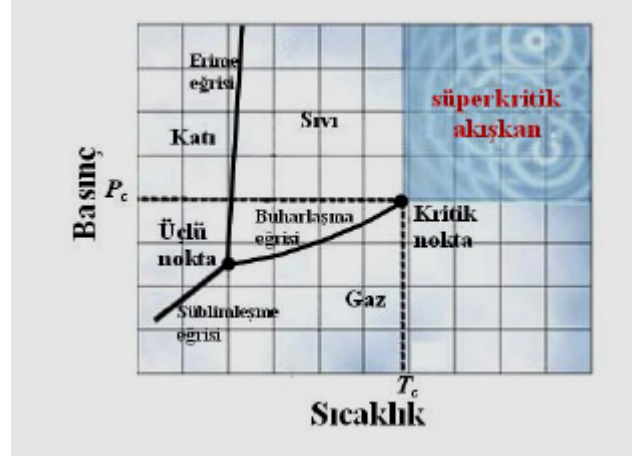
Bu yöntemin buhar destilasyonuna göre avantajı, ekstraksiyon sırasında düşük sıcaklık kullanılmasıdır. Genellikle sıcaklık, sokselet cihazında 60°C'den az ve daldırma yönteminde ise 5-25 °C arasındadır. Düşük sıcaklık, elde edilen uçucu yağın buhar destilasyonuna göre daha doğal bir içerik oluşturmasını sağlamaktadır (Linskens and Jackson, 1997b).

Çözücü ekstraksiyonunun iki dezavantajı vardır. Bunlardan birincisi ekstraksiyon sonrası yoğunlaştırma işlemi sırasında molekül ağırlığı düşük uçucu bileşiklerin kaybı ve artıfakların oluşumu ikincisi ise ekstraksiyon sonrası geri kalan çözücüdür. Bu problem hem ekonomik açıdan hem de çevre kirliliği (toksik özellikleri) bakımından önemlidir. Saf ve kaliteli çözücüler pahalı ve büyük miktarlarda kullanıldığında maddi bir yük getirmektedir.

2.2.2 Süperkritik Sıvı Ekstraksiyonu (Supercritical fluid extraction-SFE)

Doğal ürünlerin organik çözücülerle muamele edilmesi gerek çevresel gerekse sağlık açısından son yıllarda pek istenmeyen bir olgu haline gelmiştir. Bu noktada daha az çözücü harcayan, ekstraksiyon süresi daha kısa olan ve normal koşullarda yüksek sıcaklıkta çözünen bileşikleri ayrıştırma özelliği ile süperkritik sıvı ekstraksiyonu giderek büyük ilgi çekmektedir (Yamani et al., 2008).

Süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE), aslında bir çözücü ekstraksiyonudur. Organik çözücüler yerine, süperkritik sıvı özelliği gösteren maddeler çözücü olarak kullanılmaktadır. Şekil 2'de görüldüğü üzere bir madde, kritik sıcaklık (Tc) ve kritik basınç (Pc) noktasının üzerinde süperkritik sıvı özelliği göstermektedir. Bu noktada, süperkritik sıvı termodinamik özellikleri bakımından sıvı ve gaz arasındadır. Sıvı çözücülerin sahip olduğu çözme gücü ile birçok maddeyi çözebilirken aynı zamanda gazlara yakın difüzyon katsayısı özelliğiyle de çözünen maddeyi hızlı bir şekilde yaymaktadır (Linskens and Jackson, 1997b).



Şekil 2 Faz diyagramı (Dinçer vd., 2007).

Süperkritik sıvıların düşük vizkoziteleri, sıvıların yüksek difüzyon katsayıları ile birleşince bitkiler için ideal bir ekstraksiyon maddesi oluşmaktadır. Süperkritik sıvı ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler arasında kolayca bulunabilmesi, maliyetinin düşük ve saflık oranının yüksek olması kullanımının kolay ve çevre etkisinin minimum olması nedeniyle karbondioksit (CO_2) başta gelmektedir (Porta,1999).

Karbondioksite ait süperkritik nokta, 1869 yılında Andrews tarafından keşfedilmiştir. Çözücü olarak ilk ciddi kullanımı ise 1960'larda Rusya ve Amerika'da olmuştur. 1993 yılında CO_2 ile ticari olarak 42 farklı yağ elde edilmiştir. Güvenli, yanıcı olmayan, ucuz ve az bir kokusu ya da tadı olan CO_2 , düşük vizkozitesi sayesinde bitkilere kolayca nüfuz edebilmekte ve düşük sıcaklığı ile herhangi bir atık bırakmadan kolayca buharlaşabilmektedir. Süperkritik CO_2 , normal şartlar altında 200-300 bar ve 40-50 $^\circ\text{C}$ 'de bitki ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. Ekstraksiyon sırasında değişen sıcaklık ve basınç ile uçucu yağlara özgü belli bileşikler ayrıştırılmaktadır. Tablo 1'de sıvı CO_2 'de çözünebilir madde grupları verilmiştir (Moyler,1993; Congiu et al. 2002; Pourmortazavi, 2004).

Tablo 1 Süperkritik sıvı CO_2 'de çözünebilir madde grupları (Moyler,1993).

Kolay çözünenler	Az çözünenler	Hiç çözünmeyenler
<ul style="list-style-type: none"> Düşük molekül ağırlığa sahip organikler, Tiyoller, Tiyazoller, Pirazoller Asetik asit, Benzaldehit, Hexanol ve gliserol asetatlar Molekül ağırlığı 250'ye kadar olan bileşikler 	<ul style="list-style-type: none"> Yüksek molekül ağırlıktaki organikler, Su, oleikasit, gliserol, decanol Doymuş yağlar Molekül ağırlığı 400'e kadar olan bileşikler 	<ul style="list-style-type: none"> Şekerler, proteinler Tanenler, vakslar Klorofil, karatenoidler, sitrik ve malik asitler Amino asitler, nitratlar, pestisitler, insektisitler Molekül ağırlığı 400'ün üzerinde olan bileşikler

2.2.3 Mikrodalgayla Ekstraksiyonu (Microwave-assisted Extraction)

İkinci dünya savaşından beri kullanılan mikrodalga teknolojisinin, analitik laboratuvarında kullanımı 1970'lerin sonunda olmuştur. Mikrodalgalar 0.3-300 GHz aralığında değişen elektromanyetik radyasyonlardır ve genellikle doğal ürünlerde 2.5-75 GHz'de ekstraksiyon gerçekleştirilmektedir. Mikrodalga enerjisinin etkinliği büyük oranda çözücünün içeriğine, bitki materyaline ve uygulanan mikrodalga gücüne bağlı olmaktadır. Polar moleküller ve iyonik türlerin bulunduğu durumlarda daha hızlı bir enerji yayılması gerçekleşmektedir. Mikrodalga ısıtmasının avantajı moleküllerin kutuplarındaki yükseltgenen zayıf hidrojen bağlarının bozunmasıdır. Klasik temas yoluyla ısı iletimi yöntemlerinin aksine, mikrodalgalar örneğin tamamını aynı anda ısıtılmaktadır. Mikrodalga yardımıyla ekstraksiyon iki farklı sistemle gerçekleştirilmektedir. En yaygın sistem,

sıcaklık ve basınç kontrol edilebilen kapalı bir kap içerisinde yapılan kapalı sistem ekstraksiyonudur. Diğer yöntem ise atmosferik basınç altında açık kap içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin avantajı, ekstraksiyon süresinin ve kullanılan çözücü miktarının büyük oranda az olmasıdır. Mikrodalga ekstraksiyon yöntemiyle bitkilerdeki polifenoller ve lignanlar ayrıştırılabilmektedir (Kaufmann and Christen 2002; Kaufmann et al., 2007; Beejmohun et al., 2007).

2.2.4 Sıkıştırılmış Çözücü Ekstraksiyonu (Pressurised Solvent- Extraction)

Klasik ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen bir yöntemdir. Ekstraksiyon süresi, çözücü tüketimi, verim ve tekrarlanabilirlik gibi avantajları bulunmaktadır. Yöntemin etkinliğini artırmak amacıyla yüksek basınç ve sıcaklıkta organik çözücüler kullanılmaktadır. Sıcaklığın artması, ekstraksiyonun kinetiğini hızlandırırken, yükseltelen basınç çözücüyü sıvı halde tutarak güvenli ve hızlı bir ekstraksiyon sağlamaktadır. Ayrıca yüksek basınç, çözücünün, deney materyalinin iç kısımlarına kadar nüfuz etmesine imkân sağlamaktadır. Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu (accelerated solvent extraction-ASE) bu yöntemin bir şeklidir.

Bu yöntem de, çelik bir kap içerisine yerleştirilen katı yada yarı-katı örneğin çözücü ile bir fırın içerisinde 50-200 °C arasında değişen sıcaklıklarda ısıtılması ile başlar ve ısıtma sırasında fırına 500-3000 psi değerleri arasında basınç uygulanır. Ekstraksiyonun 5-10. dakikalarında ortama yeni çözücü pompalanarak örneğin ve kabın yıkanması sağlanmaktadır. Sistem içerisindeki bütün çözücü genellikle nitrojen gazı kullanılarak bir şişe içerisinde toplanmaktadır (Kaufmann and Christen, 2002).

2.2.5 Katı-Faz mikroekstraksiyon (Solid Phase Microextraction-SPME)

Analitik yöntemler genel olarak örnek toplama, örnek hazırlama, ayrıştırma, tespit ve sonuçların yorumlanmasını içermektedir. Yapılan çalışmalar analiz süresinin % 80'nin örnek toplama ve hazırlamaya harcadığını göstermektedir. Bu aşamalarda yapılacak hata bütün bir çalışmanın çöpe atılması anlamına gelmektedir.

1989 yılında Pawliszyn ve arkadaşları tarafından bulunan katı-faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi, örnek hazırlama kademesine oldukça başarılı yeni bir yaklaşım getirmiştir. SPME, örnek hazırlama, ekstraksiyon ve yoğunlaştırma aşamalarını çözücü içermeyen tek bir aşamada birleştirmiştir. Bu yöntemle işlem süresi ve maliyetlerde önemli kazançlar sağlanırken, teşhiste de iyileşmeler görülmüştür. SPME, GC veya GC-MS ile birlikte özellikle çevre, biyoloji ve gıda örneklerindeki uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. Ayrıca, yüksek-performanslı sıvı kromatografisinde de (HPLC) uygulanmaktadır. (Vas and Vekey, 2004).

Çok basit bir cihaz olan SPME, modifiye edilmiş bir şırıngaya benzemektedir. İç kısmında bir lif tutucu ve lif grubu bulunmaktadır. Sondaki lif, 1-2 cm uzunluğunda ileri geri hareket edebilen bir SPME lifidir. SPME lifi ince polimer film kaplı eritilmiş silika optik bir lifdir. SPME uygulaması gaz (headspace) yada çözelti halindeki örneğe uygulanabilmektedir. Her iki durumda da SPME iğnesi kapalı ortama sokulur, lifi koruyan kısım geri çekilir ve lifin ortamla temas etmesi sağlanır. Lif üzerindeki polimer kaplama tıpkı bir sünger gibi absorpsiyon/adsorpsiyon yöntemiyle örneği alır ve daha sonra koruma amaçlı olarak lif, metal iğnenin içerisine geri çekilir. Bir sonraki aşama lif üzerindeki örneğin GC veya GC-MS'e termal desorpsiyon ile aktarılarak analiz edilmesidir (Galipo et al., 2002).

SPME yönteminin etkinliğini etkileyen en önemli faktör lifi kaplayan materyalin tipi ve kalınlığıdır. PDMS-DVB [poly(dimethylsiloxane)-divinilbenzene] tipi lifler terpenler gibi önemli uçucu bileşiklerin tutulmasında kullanılmaktadır. Diğer faktörler ise sırasıyla ekstraksiyon işlemi, desorpsiyonun optimizasyonu, türev hazırlama ve nicelik yönünden incelenmesidir. SPME ekstraksiyonunun süresi 1-20 dak. arasında değişmektedir. Sürenin kısa olması hekzenal gibi uçucu bileşiklerde yeterli olabilmekte ancak daha az uçucu bileşikler için daha uzun sürelere ihtiyaç duyulmaktadır. Basit, düşük maliyetli, temiz ve konsantrasyon ekstre elde edilmesini sağlamak için ideal bir yöntemdir (Araujo et al., 2007)

2.3 Çok Yönlü ekstraksiyon Yöntemleri (Simultaneous destilasyon ekstraksiyon (SDE))

1964 yılında Likens ve Nickerson tarafından ortaya konulan bu yöntemde hem zaman hem de harcanan kimyasal miktarı bakımından ciddi azalmalar söz konusudur. Yöntemin çalışma prensibine göre örnek, SDE aparatının sol tarafına su dolu cam balonun içerisine konularak kaynatılmaktadır. Uçucular, buharla destile olarak sol kolondan yukarıya doğru hareket ederken aynı zamanda SDE aparatının sağ tarafındaki çözücüde buharlaştırılmaktadır. Ekstraksiyon işlemi aparatın üst kısmında yer alan soğutucunun cidarlarında su ve çözücü buharının yoğunlaşmasıyla gerçekleşmektedir. Yoğunlaşan su ve çözücü tekrar buldukları cam balonlara dönmekte, su ve çözücü kısmı ayrı ayrı yoğunlaştırılarak uçucu bileşikler elde edilmektedir.

SDE yöntemini etkileyen parametrelerin başında kullanılan çözücü türü gelmektedir. Yoğunluğu sudan ağır veya hafif farklı çözücülerle yapılan denemelerde diklormetanın en iyi çözücü olduğu görülmüştür. Diğer bir faktör ise polar çözücülerin geri kazanımını artırmak amacıyla örneğe katılan tuzlardır. Destilasyon- ekstraksiyon süresi de önemli bir parametredir. Maksimum verim çoğunlukla 30-45. dakikalarda gerçekleşmekle birlikte genel bir kural olarak işlem 1-2 saat sürmektedir (Chaintreau, 2001).

Çok fazla kullanılmamakla birlikte çok yönlü yöntemler arasında simultaneous destilasyon-adsorpsiyon ve destilasyon-membrane ekstraksiyon yöntemi yer almaktadır.

2.4 Mekanik Yöntem (Presleme (Pressing))

Limon ve portakal gibi bazı turuncgillerin kabuklarındaki uçucu bileşikle, destilasyon yöntemi uygulandığında bozunmaktadır. Bu gibi meyvelerin kabukları bez bir torbaya koyularak soğuk hidrolik preslerde sıkılarak uçucu yağlar elde edilebilmektedir (Ceylan, 1983).

3.YÖNTEMLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde çeşitli çalışmalardan elde edilen sonuçlar irdelenerek yöntemler arasında karşılaştırmalar yapılmıştır. Su destilasyonu, uçucu bileşiklerin eldesinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu nedenle değerlendirmelerde sıkça sözü edilecektir.

Adaçayı (*Salvia triloba*) ve defne (*Laurus nobilis* L.) yapraklarından klasik su destilasyonu ve mikrodalga kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada her iki yöntemde de benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Örneğin, 1,8-cineol miktarı adaçayı için HD'de %52 ve MWHD'da % 47.5 iken defnede % 46.8 (HD) ve % 54.2 (MWHD)'dir. İki yöntem arasındaki tek fark deney süreleridir. Bu çalışmada HD 3 saat, MWHD ise 45 dakikada gerçekleştirilmiştir. Benzer bir başka çalışmada *Lippia sidoides* bitkisiyle gerçekleştirilmiş, gerek kapalı sistemde gerekse açık sistemde uygulanan MWE yöntemi ile HD yöntemleri karşılaştırılmıştır. Alkaloid ve steroid grupları dikkate alındığında kalitatif ve kantitatif açıdan benzer sonuçlar elde edilmiş, ancak, özellikle kapalı sistemde ekstraksiyon süresi ve çözücü miktarında ciddi azalmalar görülmüştür (MWE: işlem süresi 45 dakika, HD: işlem süresi 60-90 dakika) (Kaufmann and Christen, 2002; Stashenko et al., 2004a; Satshenko et al., 2004b, Kosar et al., 2005).

Vakum destilasyonu, su destilasyonu ve süperkritik sıvı ekstraksiyonu yöntemlerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada elde edilen sonuçların bir kısmı Tablo 2'de verilmiştir. Bu çalışmada okalıptus yaprağından elde edilen uçucu yağ 3 ayrı yöntem ile incelenmiştir. En çarpıcı sonuç bicyclogermacrene'de gözlemlenmiştir. VD ve SFE yöntemleri benzer sonuçlar vermiştir. HD yöntemindeki düşük bicyclogermacrene oranının nedeni ise bu bileşenin nötral olmayan sulu çözeltilerde kimyasal reaksiyonlar ve isomerler oluşturmasıdır. Bu çalışmada HD yöntemindeki sulu çözeltinin pH değeri yaklaşık 4 olarak ölçülmüştür (Linskens and Jackson, 1997a).

Tablo.2 Okaliptus yaprağının kimyasal bileşimi (%) (Linskens and Jackson, 1997a).

Bileşikler	SFE	VD	HD
Bicyclogermacrene	65.0	71.3	3.0
Globulol	0.3	0.3	23.0
Viridiflorol	0.3	0.30	9.2
α -Eudesmol	0.1	0.1	3.1
β -Eudesmol	0.1	0.1	4.2
Tespit edilemeyen seskiterpen alkoller	0.5	0.1	24.2

Koedam ve Looman, hammadde olarak ardıç (*Juniperus sabina*) kullanarak destilasyon işleminde pH değerinin önemini ortaya koymuşlardır. Uçucu yağ içerisinde yüksek pH değerinde % 40 olan sabinen bileşiği, pH 2 olduğunda % 7'ye düşmüştür. Daha önce Şekil 1'de gösterildiği gibi sabinen bileşiğinin bozunmasıyla çeşitli bileşikler oluşmaktadır. HD yöntemindeki sulu çözeltinin pH değeri yöntem seçiminde dikkate alınması gereken bir faktördür.

Son yıllarda giderek yaygınlaşan süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE) ve klasik su destilasyonu sık karşılaştırılan iki yöntemdir. Yapılan çalışma sonuçları yorumlandığında, HD yönteminde monoterprenhidrokarbonların oranının SFE göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum, süperkritik sıvının basıncının azaltılması aşamasında uçucu monoterprenlerin buharlaşması ile gerçekleşmiştir. Daha az uçucu olan seskiterprenhidrokarbonlar, C<15 olan hafif oksijenli bileşikler ve ağır oksijenli bileşikler ise SFE yönteminde HD'ye oranla 2 kat daha fazla tespit edilmiştir (Fadel et al., 1999; El-Grorab et al., 2004).

Değişik baharatların uçucu yağları SFE ve SDE yöntemleri uygulanarak incelenmiş ve yöntemler karşılaştırılmıştır. Uçucu yağların kimyasal bileşimleri genel olarak benzerlik gösterse de SDE yönteminde yüksek miktarda terpenhidrokarbonlar, SFE'de ise oksijenli terpenler ve kaynama noktası yüksek bileşikler elde edilmiştir (Diaz-Maroto et al., 2002; Diaz-Maroto et al., 2005).

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada klasik ve modern uçucu yağ elde etme yöntemleri genel olarak ele alınmış, yöntemlerin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmaya çalışılmıştır. Her yöntemin kendi içinde artı ve eksileri olduğu düşünüldüğünde yöntem seçiminde tamamıyla kullanıcının amaç ve imkânları doğrultusunda şekilleneceği sonucuna varılabilir. Yöntem seçilirken kullanıcının kendisine şu soruları sorması gerekir: Uçucu yağ hangi amaçla üretilecek? Kemotaksonomik amaçlı mı yoksa endüstriyel amaçlı mı? Modern yöntemler için yeterli alt yapı ve bütçe bulunmakta mı? Bu sorular daha da çeşitlendirilebilir ancak verilecek cevaplar yöntemi belirleyici olacaktır. Detaylı bir alt yapıya gerek olmayan klasik destilasyon ve ekstraksiyon yöntemleri ile nicel olarak daha fazla uçucu yağ elde edilmesine rağmen bitkinin doğal kimyasal yapısından uzaklaşıldığı yani nitelik olarak çok iyi olmayan sonuçlar elde edildiği hatırlanmalıdır. Mikrodalga ekstraksiyonu ve katı-faz mikroekstraksiyonu gibi modern yöntemler nitelik olarak tatmin edici sonuçlar vermekte ancak ekonomik açıdan daha fazla yük getirmektedir. Modern yöntemlerin, daha kısa sürede sonuç vermesi, daha az çözücü madde kullanılarak çevre sağlığına yaptığı olumlu katkı, nitelikli sonuçlar vermesi ve istenildiğinde tek bir uçucu madde üzerinde yoğunlaşabilme imkânını verebilmesi gibi avantajları ile son yıllarda daha çok ilgi çekmektedir.

KAYNAKLAR

- Araujo, H.C., Lacerda, M.E.G., Lopes, D., Bizzo, H.R. and Kaplan, M.A.C. 2007. *Studies On The Aroma Of Mate (Ilex paraquariensis St.Hil.) Using Headspace Solid-Phase Microextraction*. Phytochemical Analysis, 18, 469-474.
- Beejmohun, V., Fliniaux, O., Grand, E., Lamblin, F., Bensaddek, L., Christen, P., Kovensky, J., Fliniaux, M. and Mesnard, F. 2007. *Microwave-Assisted Extraction Of The Main Phenolic Compounds In Flaxseed*. Phytochemical Analysis, 18, 275-282.
- Ceylan, A. 1983. *Tıbbi Bitkiler-II. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını No:481, Bornova-İzmir*.
- Chaintreau, A. 2001. *Simultaneous Distillation-Extraction: Birth To Maturity-Review*. Flavour and Fragrance J.16:136-148.
- Congiu, R., Falconieri, D., Marongiu, B., Piras, A. and Porcedda, S. 2002. *Extraction and Isolation of Pistacia lentiscus L. Essential Oil By Supercritical CO₂*. Flavour and Fragrance J, 17, 239-244.
- Diaz-Maroto, M.C., Perez-Coello, M.S. and Cabezedo, M.D. 2002. *Supercritical Carbon Dioxide Extraction Of Volatiles From Spices Comparison With Simultaneous Distillation-Extraction*. J.of Chromatography A, 947, 23-29.
- Diaz-Maroto, M.C., Hidalgo I.J., Palomo, E.S. and Perez-Coello, M.S., 2005 *Volatile Components And Key Odorants Of Fennel And Thyme Oil Extracts Obtained By Simultaneous Distillation-Extraction And Supercritical Fluid Extraction*. J. Agric. Food Chem. 53,5385-5389.
- Dinçer, S., Acaralı, N.B., Uzun, I.N., Deniz, S., 2007 *A Second Option In Special Separation Operations: A Supercritical Fluid Process*. Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Cilt:25, Sayı:2.
- El-Ghorab, A.H., Mansour, A.F., El-Massry, K., 2004 *Effect Of Extraction Methods On The Chemical Composition And Antioxidant Activity Of Egyptian Marjoram*. Flavour and Fragrance J, 19, 54-61.
- Fadel, H., Marx, F., El-Sawy, A., 1999 *Effect Of Extraction Techniques On The Chemical Composition And Antioxidant Activity Of Eucalyptus Camaldulensis Var. Brevirostris Leaf Oils*. Z.Lebensm. Unters Forsch A, 208: 212-216.
- Fakhari, A. R., Salehi, P., Heydari, R., Ebrahimi, S. N., Haddad, P. R., 2005 *Hydrodistillation-Headspace Solvent Microextraction On, A New Method For Analysis Of The Essential Oil Components Of Lavandula angustifolia Mill*. J.of Chromatography A, 1098, 14-18.
- Galipo, R. C., Canhoto, A. J., Walla, M.D., Morgan, S. L., 2002 *Analysis Of Volatile Fragrance And Flavor Compounds By Headspace Solid Phase Microextraction Combined With Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. An instrumental analysis experiment. University of South Carolina.
- Kaufmann, B., Christen, P., 2002 *Recent Extraction Techniques For Natural Products: Microwave-Assisted Extraction And Pressurised Solvent Extraction*. Phytochemical Analysis, 13, 105-113.
- Kaufmann, B., Rudaz, S., Cherkaoui, S., Veuthey, J.L., Christen, P., 2007 *Influence Of Plant Matrix On Microwave-Assisted Extraction Process. The Case Of Diosgenin Extracted From Fenugreek*. Phytochemical Analysis. 18, 70-76.
- Kosar, M., Tunalier, Z., Özek, T., Kürkcüoğlu, M., Baser, H.C., 2005 *A Simple Method To Obtain Essential Oils From Salvia triloba L. And Laurus nobilis L. By Using Microwave-Assisted Hydrodistillation*. Z Naturforsch. 60c, 501-504.
- Linskens, H.F., Jackson, J.F, 1997a *Modern Methods of Plant Analysis, Vol. 19: Plant Volatile Analysis*, Springer, Germany.
- Linskens, H. F., Jackson, J.F, 1997b *Modern Methods of Plant Analysis, Vol. 12: Essential Oils and waxes*, Springer, Germany.
- Moyler, D. A., 1993 *Extraction Of Essential Oils With Carbon Dioxide*. Flavour and Fragrance J.Vol.8, 235-247.
- Nitz, S., 1999 *Isolation Methods Of Volatiles*. Chemie und Technologie der Lebensmittel II, Ders notu. TUM, Germany.
- Porta, G.D., Porcedda, S., Marongiu, B., Reverchon, E., 1999 *Isolation of Eucalyptus oil by Supercritical fluid extraction* Flavour and Fragrance J.14, 214-218.
- Pourmortazavi, S.M., Baghaee, P., Mirhosseini, M.A., 2004 *Extraction Of Volatile Compounds From Juniperus communis L. Leaves With Supercritical Fluid Carbon Dioxide: Comparison With Hydrodistillation*. Flavour and Fragrance J.19, 417-420.
- Rangahau, M. K., 2001 *Essential oils and their production*. Crop and Food Research, Nr. 39, October.
- Rowe, J.W., 1989. *Natural Products of Woody Plants Vol.2*, Springer, Germany.

- Stashenko, E., Jaramillo, B.E., Martinez, J.R., 2004a *Analysis Of Volatile Secondary Metabolites From Colombian Xylopia aromatica by Different Extraction And Headspace Methods And Gas Chromatography*. J.of Chromatography A,1025,105-113.
- Stashenko, E., Jaramillo, B. E., Martinez, J.R., 2004b *Compoarison Of Different Extraction Methods Fort He Analysis Of Volatile Secondary Metabolites Of Lippia alba (Mill) N.E. Brown, Grown In Colombia And Evaluation Of Its In Vito Antioxidant Activity*, J. Of Chromatography A, 1025, 93-103.
- Vas, G., Vekey, K., 2004 *Solid-Phase Microextraction: Apowerful Sample Preparation Tool Prior To Mass Spectrometric Analysis*. J.of Mass Spectrometry, 39:233-254.
- Yamani,Y., Khajeh, M., Ghasemi, E., Mirza, M., Javidnia, K., 2007 *Comparison Of Essential Oil Compositions Of Salia Mirzayanii Obtained By Supercritical Carbondioxide Extraction And Hydrodistilaltion Methods*. Food Chemistry, 108, 341-346.