

Yağ Gülü (*Rosa damascena* Mill.)'nden Farklı Çözücü Ekstraksiyonları ile Elde Edilen Konkret ve Absolütün Verimlilik ve Koku Analizleri

Melek AKDAŞ¹, Hasan BAYDAR*¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 32260, Isparta

(Alınış / Received: 07.02.2018, Kabul / Accepted: 30.04.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 25.05.2018)

Anahtar Kelimeler

Rosa damascena Mill.,
Ekstraksiyon,
Solvent,
Konkret,
Absolüt

Özet: Bu çalışmada, yağ gülü çiçeklerinden yüksek verimlilikte ve kalitede konkret ve absolüt elde etmek için ekstraksiyonda yaygın olarak kullanılan *n*-hekzan'a alternatif olarak etil asetat ve dietil eter gibi organik çözücüler denenmiştir. Bu amaçla çiçeklenme sezonu başında, ortasında ve sonunda olmak üzere üç farklı hasat döneminde toplanmış yağ gülü çiçeklerinin çözücü ekstraksiyonu ile konkret ve konkretten de etil alkol ekstraksiyonu ile absolüt elde edilmiştir. Elde edilen bu gül ürünlerinin uçucu yağ bileşenleri GC/MS cihazı ile analiz edilmiştir. Hasat dönemlerine ait genel ortalamalar dikkate alındığında, hem konkret hem de absolüt üretiminde çiçeklenme sezonu sonunda yapılan ekstraksiyonlar ticari olarak daha iyi randıman değerleri vermiştir. En yüksek konkret verimi %1.83 olarak çiçeklenme sezonu sonunda etil asetat ekstraksiyonu ile, en yüksek absolüt verimi ise %88.07 olarak çiçeklenme sezonu sonunda dietil eter ekstraksiyonu ile elde edilmiştir. Kısmen polar bir çözücü olan etil asetatın *n*-hekzan ve dietil eter gibi apolar çözücülere göre yağ gülü çiçeklerindeki aromatik maddeleri daha iyi çözdüğü, hem konkret hem de absolüt üretiminde daha fazla çiçek tasarrufu sağladığı belirlenmiştir. Ekstrakt kalitesi yönüyle ele alındığında, her ne kadar *n*-hekzan ürünleri daha fazla sayıda koku bileşeni içeriyor olsalar da, temel koku bileşeni olan feniletıl alkol bakımından etil asetat ve dietil eter konkretlerinin ve absolütlerinin daha zengin oldukları anlaşılmıştır.

Productivity and Scent Analysis of Concrete and Absolute Obtained by Different Solvent Extractions of Oil-Bearing Rose (*Rosa damascena* Mill.) Flowers

Keywords

Rosa damascena Mill.,
Ekstraktion,
Solvent,
Concrete,
Absolute

Abstract: In this study, oil-bearing rose flowers were extracted with different organic solvents such as *n*-hexane which is traditionally used in rose concrete production, and the alternative solvents diethyl ether and ethyl acetate to produce concrete and absolute in higher yield and quality. After harvesting of oil-bearing rose flowers in the beginning, middle and end of the flowering season, concrete was extracted from the flowers using the solvents, and absolute was produced from the concrete with ethyl alcohol extraction. The compounds in the volatile oils of the rose products were analyzed by GC/MS. Considering the overall average of the harvest season, the highest commercial concrete and absolute productivity values were obtained at the extraction of the flowers harvested at the end of the flowering season. While the highest concrete yield (1.83%) was obtained from rose flowers harvested at the end of flowering season by ethyl acetate extraction, the highest absolute yield was found as 88.07% with the concrete extracted from the same season flowers by diethyl ether extraction. Comparing with the apolar solvents of *n*-hexane and diethyl ether, it was observed that ethyl acetate being the partial polar solvent dissolved more aromatic compounds from the flowers and resulted more flower savings in the concrete and absolute production. Although concrete and absolute products obtained by *n*-hexane contained more volatile oil compounds, concretes and absolutes obtained with ethyl acetate and diethyl ether solvents were rich in phenylethyl alcohol which is the main scent molecule.

1. Giriş

Yağ güllü (*Rosa damascena* Mill.), kendine özgü floral kokusu ile parfüm ve kozmetik endüstrisi için gül yağı ve gül suyu gibi aromatik distilatlarından, konkret ve absolüt gibi aromatik ekstraktlarından faydalanılan en önemli kokulu gül türüdür [1-3]. Dünyada gül yağı üretiminde yağ güllünden başka ayrıca *Rosa gallica*, *Rosa centifolia*, *Rosa moschata* ve *Rosa alba* gibi diğer bazı türlerden de faydalanılmaktadır. Ancak ticari değeri en yüksek olanı "Pembe yağ güllü", "Damask güllü", "Şam güllü", "Isparta güllü", "Kazanlık güllü" ve "Muhammedi güllü" olarak da adlandırılan *R. damascena*'dır [4].

Yağ güllünün dünyada Türkiye, Bulgaristan, İran, Hindistan ve Fas başta olmak üzere birçok ülkede kültürü yapılmaktadır. Türkiye'de Göller yöresi olarak adlandırılan Isparta, Burdur, Afyonkarahisar ve Denizli illeri yağ güllü tarımının ve endüstrisinin en fazla gelişme gösterdiği bölgedir [4]. 2016 yılında Göller yöresinde 29.753 da alanda 12.267 ton kadar gül çiçeği üretimi yapılmış ve dekar başına yaklaşık 420 kg verimle taze gül çiçeği elde edilmiştir [5]. Göller yöresinde yağ güllü üretim alanının %77.3'ü Isparta il sınırları içerisinde yer almaktadır.

Göller yöresinde, rakıma bağlı olarak, mayıs ayının ilk haftasında başlayan ve temmuz ayının ilk haftasına kadar devam eden yaklaşık iki aylık çiçeklenme sezonu yaşanmaktadır. Çiçeklenme sezonunda faaliyet gösteren 20'den fazla distilasyon ve ekstraksiyon tesislerinde gül yağı, gül suyu, gül konkreti (katı gül yağı) ve gül absolütü elde edilmektedir [6]. Isparta Sanayi ve Ticaret Odası'ndan elde edilen bilgilere göre, 2017 yılında 1.5 ton kadar gül yağı, 10 tonun üzerinde konkret ve 2.5 tona yakın absolüt üretimi gerçekleştirilmiş, 1 kg gül yağı ortalama 9.500 Euro, 1 kg konkret ortalama 1.150 Euro ve 1 kg absolüt ortalama 2.250 Euro değerinde ihraç edilmiştir.

Sabah çok erken saatlerde toplanan taze gül çiçeklerinden suyla distilasyon yapılarak "gül yağı" ve yan ürün olarak "gül suyu" elde edilmektedir [7-9]. Taze toplanmış ve bir süre gölgede bekletilerek dinlendirilmiş gül çiçeklerinin *n*-hekzan ekstraksiyonu ile "konkret", konkretten de etil alkol ekstraksiyonu ile "absolüt" elde edilmektedir [10-12]. Normal koşullarda, 3 ton taze gül çiçeğinin damıtılmasıyla 1 kg gül yağı (ortalama uçucu yağ verimi % 0.03), 300 kg taze gül çiçeğinin *n*-hekzan ekstraksiyonu ile 1 kg konkret (ortalama konkret verimi % 0.30) ve 1 kg konkretten de etil alkol ekstraksiyonu ile 0.5-0.6 kg absolüt (ortalama absolüt verimi % 55) elde edilmektedir [4].

Başta Isparta ili olmak üzere Göller yöresinin tarımı, ekonomisi, tarihi ve kültürel yaşantısında son derece önemli bir ürün olan yağ güllü üzerinde bilimsel araştırmalar büyük önem taşımaktadır. Yörede yağ güllü çiçeğini işleyen çok sayıda distilasyon ve

ekstraksiyon tesisi bulunmakla birlikte Araştırma-Geliştirme (AR-GE) faaliyetlerine gereken önem verilmemektedir. Örneğin dünya parfüm ve kozmetik sektörünün en temel ürünleri olan gül konkreti ve gül absolütünün verimliliğini ve kalitesini iyileştirmeye dönük araştırmalar son derece kısıtlıdır.

Bu araştırmada, yüksek verimlilikte ve kalitede konkret ve absolüt elde etmek için ekstraksiyon tesislerinde çözücü olarak kullanılan *n*-hekzan'a alternatif olabilecek organik çözücülerin (apolar olarak dietil eter ve polar olarak etil asetat) çiçeklenme sezonunun başında, ortasında ve sonunda olmak üzere farklı dönemde konkret ve absolüt verimliliği ve koku kompozisyonu üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu araştırmada bitkisel materyal olarak Isparta yöresinde kültürü yapılan yağ güllünün (*Rosa damascena* Mill.) taze çiçekleri kullanılmıştır. Toplanan yağ güllü çiçeklerinde distilasyon için saf su (H₂O); konkret ekstraksiyonu için *n*-hekzan (Apolar; C₆H₁₄; Sigma-Aldrich), dietil eter (C₄H₁₀O; Apolar) ve etil asetat (C₄H₈O₂; Polar; Sigma-Aldrich), absolüt ekstraksiyonu için ise etil alkol (C₂H₅OH; Polar; Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

2.2. Metot

Süleyman Demirel Üniversitesi Gül ve Gül Ürünleri Araştırma ve Uygulama Merkezi (GÜLAR)'ne ait olan yağ güllü deneme bahçesinden 2012 yılında çiçeklenme döneminde sezon başı (7 Haziran), sezon ortası (14 Haziran) ve sezon sonu (21 Haziran) olmak üzere üç farklı tarihte sabah saatlerinde (7.30-8.30) toplanan taze gül çiçekleri distilasyon ve ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmıştır. Aynı gün içinde yapılan tekrarlar nedeniyle çiçekler fermente olmaması için kilitli plastik poşetlerde buzdolabında 4 °C'de muhafaza edilmişlerdir [13].

2.2.1. Distilasyon

Çiçeklenme sezonunu temsil eden üç farklı tarihte toplanan taze yağ güllü çiçekleri Tarla Bitkileri Bölümü Endüstri Bitkileri Laboratuvarında bulunan Clevenger tipi su distilasyon apareyinde distile edilerek çözücü ekstraksiyonunda kullanılacak olan çiçeklerin uçucu yağ oranları tespit edilmiştir. Clevenger apareyinin 5 L'lik balonuna 500 g gül çiçeği doldurulmuş ve üzerine 1.5 L saf su ilave edildikten sonra 3 saat süreyle distilasyon yapılmıştır [14]. Distilasyon sonunda elde edilen gül yağının miktarı (mL) ölçülerek % olarak uçucu yağ oranı (v/w) belirlenmiştir. Her bir uygulama 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

2.2.2. Ekstraksiyon

Konkret elde edilmesi: Çiçeklenme sezonunu temsil eden üç farklı tarihte toplanan taze yağ güllü çiçeklerinden gül konkreti (katı gül yağı) elde etmek amacıyla *n*-hekzan, dietil eter ve etil asetat ile çözücü (solvent) ekstraksiyonu yapılmıştır. 50 g yağ güllü çiçeği 0.5 L çözücü ile üç defa arka arkaya (3 x 150 mL) oda sıcaklığında ekstrakte edilmiş (ilk ekstraksiyon 30 dakika, ikinci ekstraksiyon 20 dakika ve son ekstraksiyon 15 dakika) ve her bir ekstraksiyondan kazanılan ekstraktlar toplanmıştır. Daha sonra bu ekstraktlar vakum altında döner buharlaştırıcıda (<50 °C) tutularak çözücülerden arındırılmıştır. Elde edilen yarı katı ve mumsu ekstrakt tartılarak % olarak konkret verimi (w/w) belirlenmiştir [6]. Her bir uygulama 3 tekrarlı olarak yürütülmüştür. Konkret örnekleri GC-MS analizine kadar 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

Absolüt elde edilmesi: Farklı çözücü ekstraksiyonları ile elde edilen gül konkretlerinden absolüt üretmek üzere etil alkol ekstraksiyonu yapılmıştır. 0.5 g konkret 50 mL (2 x 25 mL) %96'lık etil alkol ile ekstrakte edilmiş, her bir ekstraksiyondan gelen etil alkol ekstresi bir balonda toplanmış ve 8 saat süreyle -17 °C'de tutulmuştur. Daha sonra alkol ekstresi filtreden geçirilerek parafin gibi mumsu maddeler ile yağ ve yağ asitleri gibi aromatik olmayan maddeler ayrıştırılmış ve vakum altında döner buharlaştırıcıda (55 °C'de) etil alkol uçurularak absolüt elde edilmiştir [6]. Elde edilen renkli sıvı ekstrakt ölçülerek % olarak absolüt verimi (v/w) belirlenmiştir. Her bir uygulama 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Absolüt örnekleri GC-MS analizine kadar 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

2.2.3. GC/MS analizleri

Çiçeklenmenin en fazla olduğu sezon ortasında (14 Haziran 2012) toplanan yağ güllü çiçeklerinden farklı çözücüler kullanılarak elde edilen konkret ve absolüt örnekleri uygun bir GC grade çözücülerde çözülüp uygun konsantrasyona getirildikten sonra GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometry; QP Shimadzu 2010 Plus) cihazına yüklenerek koku bileşenleri analiz edilmiştir. Kolon olarak CP-Wax 52 CB (50 m x 0.32 mm; 0.25 µm) kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı programı: 60 °C'den 220 °C'ye dakikada 10 °C'de artırılarak çıkartılmış ve 220 °C'de 10 dakika bekletilmiştir. Enjeksiyon portu sıcaklığı 240 °C, dedektör sıcaklığı 250 °C ve dedektör enerji akışı 70 eV olarak ayarlanmıştır. Hareketli faz olarak helyum gazı (20 mL/dak.) kullanılmıştır. Bileşenlerin tanınmasında Wiley, Nist ve Tutor kütüphanelerinden temin edilmiş verilerden yararlanılmıştır.

2.3. İstatistiksel analiz

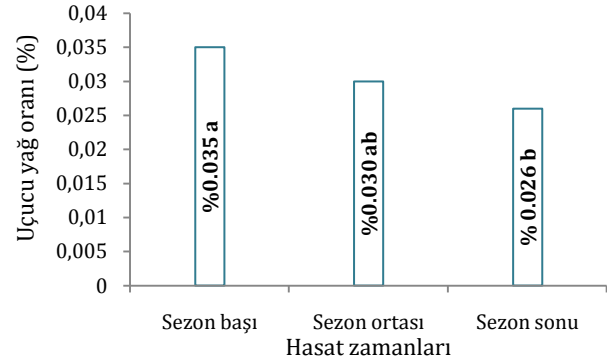
Farklı hasat dönemlerinde elde edilen uçucu yağ oranı değerleri için tesadüf parselleri deneme

desenine göre üç tekrarlı olarak ve farklı hasat dönemlerinde farklı çözücü uygulamaları ile elde edilen konkret ve absolüt verim ve randıman değerlerinde ise tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine göre üç tekrarlı olarak TotemStat (For Win9x, Version 1) istatistik programı ile varyans analizi yapılmış ve ortalamalar arasındaki farklılıkların belirlenmesinde LSD (Least Significant Difference) Testi (% 5 ve % 1) kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Uçucu yağ oranı

Yağ güllünde çiçeklenme sezonunda farklı çiçek toplama dönemlerinin uçucu yağ oranı üzerine etkisi Şekil 1'de gösterilmiştir. Farklı hasat dönemlerinin yağ güllünde uçucu yağ oranı ve randımanı üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.05$). Çiçeklenme sezonu başında toplanan yağ güllü çiçekleri %0.035, çiçeklenme sezonu ortasında toplanan yağ güllü çiçekleri %0.030 ve çiçeklenme sezonu sonunda toplanan yağ güllü çiçekleri %0.026 oranında uçucu yağ içermiştir. Çiçeklenme sezonu başından sonuna doğru gidildikçe yağ güllü çiçeklerinin uçucu yağ oranlarının düşüş gösterdiği, ancak çiçeklenme başı ile ortası arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı saptanmıştır.



Şekil 1. Yağ güllünde farklı çiçek toplama dönemlerinde uçucu yağ oranları

Baydar vd. [15] bulgularımızı destekler şekilde, yağ güllünde çiçeklenme sezonunda ilerleyen haftalarda uçucu yağ oranının düştüğünü ve aynı miktar gül yağı distile etmek için daha fazla çiçeğe ihtiyaç olduğunu kaydetmişlerdir.

3.2. Konkret ve absolüt verimleri

Yağ güllünde farklı çiçek hasat dönemlerinde farklı çözücü ekstraksiyonları ile elde edilen konkret ve absolüt verim değerlerine ilişkin veriler ve oluşan LSD önemlilik grupları Tablo 1'de sunulmuştur. Konkret verimine ilişkin varyans analizine göre solventler, dönemler ve interaksiyon (solventler x dönemler) için hesaplanan F değerleri %1 düzeyinde ($P < 0.01$) önemli bulunmuştur. Buna göre konkret verimi üzerine hem hasat dönemlerinin hem de çözücü uygulamalarının ayrı ayrı ve birlikte etkileşim

halinde istatistiksel olarak önemli etkide bulunduğu tespit edilmiştir (Tablo 1). Absolüt verimine ilişkin varyans analizine göre ise çözücüler için hesaplanan F değeri %5 düzeyinde ($P < 0.05$) önemli, dönemler ve interaksiyon (çözücüler x dönemler) için hesaplanan F değerleri ise önemsiz bulunmuştur. Buna göre istatistiksel olarak absolüt verimi üzerine çözücü uygulamalarının etkisi önemli, çiçek toplama dönemlerinin etkisi önemsiz bulunmuştur (Tablo 1).

Yağ gülünde en yüksek konkret verimi %1.83 ile çiçeklenme sezonu sonunda toplanan ve etil asetat ile ekstrakte edilen çiçeklerden, en düşük konkret verimi ise %0.33 ile çiçeklenme ortasında toplanan ve *n*-hekzan ile ekstrakte edilen çiçeklerden elde edilmiştir (Tablo 1). Hasat dönemlerine ait genel ortalamalar dikkate alındığında en yüksek konkret verimi % 1.18 ile çiçeklenme sezonu sonunda toplanan çiçeklerde ve çözücülere ait genel ortalamalar dikkate alındığında ise en yüksek konkret verimi %1.54 ile etil asetat ile yapılan ekstraksiyonda elde edilmiştir (konkret verimliliği etil asetat > dietil eter > *n*-hekzan olarak sıralanmıştır) (Tablo 1).

Bu sonuçlar, kısmen polar bir çözücü olan etil asetatın *n*-hekzan ve dietil eter gibi apolar çözücülere göre yağ gülü çiçeklerindeki aromatik maddeleri daha yüksek verimlilikte kazandırdığını göstermektedir. Diğer yandan çiçeklenme sezonu ilerledikçe ekstrakt (konkret) veriminin artması, yağ gülü çiçeklerinin fiziksel ve kimyasal yapılarındaki değişikliklerle alakalıdır. Çiçeklenme sezonu serin ve yağışlı mayıs ayından sıcak ve kuru haziran ayına doğru ilerledikçe toplanan çiçeklerde su içeriği azalmakta, böylece çözgenlerin çözücülük etkinliği ve nihayetinde ekstrakt verimliliği de artmaktadır.

Yağ gülünde en yüksek absolüt verimi %88.07 ile çiçeklenme sezonu sonunda toplanan ve dietil eter ile ekstrakte edilen çiçeklerden, en düşük absolüt verimi ise %68.67 ile yine çiçeklenme sezonu sonunda toplanan ancak *n*-hekzan ile ekstrakte edilen çiçeklerde elde edilmiştir (Tablo 1). Hasat dönemlerine ait genel ortalamalar dikkate alındığında en yüksek absolüt verimi %78.07 ile çiçeklenme sezonu sonunda toplanan çiçeklerde, çözücülere ait genel ortalamalar dikkate alındığında ise en yüksek absolüt verimi %83.02 ile etil asetat ile yapılan ekstraksiyonda elde edilmiştir (konkret verimliliği dietil eter > etil asetat > *n*-hekzan olarak sıralanmıştır) (Tablo 1).

Bu sonuçlara göre, apolar bir çözücü olan dietil eter diğer çözücülere göre daha yüksek verimlilikte absolüt ürettiği, konkret verimliliğinde olduğu gibi çiçeklenme sezonu ilerledikçe absolüt veriminin artış gösterdiği, ancak bu artışların istatistiksel olarak önemli olmadığı tespit edilmiştir. Kürkçüoğlu ve Başer [11] tarafından yapılan çalışmada, yağ gülü çiçeklerinden *n*-hekzan ile elde edilen konkret veriminin ortalama %0.25 (1 kg konkret için 400 kg taze çiçek) olduğu rapor edilmiştir. Erbaş ve Baydar

[6] tarafından yapılan bir çalışmada ise farklı çözücüler kullanılarak yağ gülü çiçeklerinden %0.30 ve %0.66 arasında değişen konkret verimleri elde edilmiş, en düşük konkret verimi *n*-hekzan ekstraksiyonunda (%0.30) ve en yüksek konkret verimi ise dietil eter (%0.66) ekstraksiyonunda saptanmıştır. Yağ gülünde *n*-hekzan konkretinden ise etil alkol ekstraksiyonu ile %55-68 verimlilikte absolüt elde edilebileceği rapor edilmiştir [2, 10-12]. Erbaş ve Baydar [6] ise farklı çözücüler kullanılarak elde edilen yağ gülü konkretlerinden etil alkol ekstraksiyonu ile %52.1-70.9 arasında absolüt verimleri elde etmişler, en yüksek absolüt verimi %70.9 ile *n*-hekzan ekstraksiyonunda tespit etmişlerdir.

Younis vd. [16], 4 farklı *Rosa* türünde (*R. damascena*, *R. centifolia*, *R. borboniana* ve *R. 'Gruss an Teplitz'*) *n*-hekzan ve eter ile yapılan çözücü ekstraksiyonu sonucunda en yüksek konkret ve absolüt verimlerinin *R. damascena* türünde ve *n*-hekzan ile yapılan ekstraksiyonlardan elde edildiğini saptamışlardır. Khan ve Rehman [17] ise *R. damascena* ve *R. centifolia* türlerinin taze çiçeklerinde *n*-hekzan ekstraksiyonu ile sırasıyla %0.24 ve %0.22 konkret verimleri ve konkretlerden etil alkol ekstraksiyonu ile sırasıyla %0.03 ve %0.02 absolüt verimleri tespit etmişlerdir.

3.4. Konkret ve absolüt bileşenleri

Tablo 1'de farklı çözücüler ile elde edilen konkretlerin ve bunlardan etil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen absöütlerin uçucu yağ bileşenlerinden sadece uluslararası gül yağı standartlarında (ISO 9842, 2003) adı geçen feniletal alkol, sitronello, nerol, geraniol, heptadekan ve nonadesan gibi bileşenlere ve ayrıca ilgili standartta yer almamakla birlikte gül yağı kalitesi üzerindeki etkisi çok tartışılan öjenol ve metil öjenol bileşenlerine yer verilmiştir.

Konkret ve absolüt uçucu yağ bileşenleri arasında hem bileşen sayısı hem de kompozisyon bakımından önemli farklılıklar tespit edilmiştir. Taze gül çiçeklerinden çözücü ekstraksiyonu yapılarak elde edilen konkretler arasında en fazla bileşen sayısı 58 adet ile *n*-hekzan konkretinden elde edilirken, bunu 22 adet ile etil asetat ve 19 adet ile dietil eter konkreri takip etmiştir (Tablo 1).

Konkretlerden etil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen absöütler arasında ise en fazla bileşen sayısı 48 adet ile *n*-hekzan konkretinden elde edilirken, bunu 44 adet ile etil asetat ve 26 adet ile dietil eter konkreri takip etmiştir (Tablo 1). Bu sonuçlar *n*-hekzanın diğer çözücülere göre uçucu yağ moleküllerini daha fazla çözerek ekstraktlara kazandırdığını göstermektedir.

Farklı çözücüler kullanılarak elde edilen konkretler ve absöütlerde GC/MS analizlerinde ağırlıklı olarak feniletal alkol olmak üzere linalool, sitronello, nerol, geraniol ve benzil alkol gibi alkol yapısındaki oleoptenlerden, tri/tetradekan, tri/tetradesen, pentadekan, hegzadekan, hegzadesen, heptadekan,

oktadekan, oktodesen, nonadekan, nonodesan, nonakosan, nonan, dodesan, eikosan, siloksan gibi parafinik hidrokarbon yapısındaki stearoptenlerden meydana gelmiştir. Ayrıca seskiterpenler (aromadendren, germakren D, β -karyofillen, α -humulen, α -selinen gibi), fenoller (öjenol gibi), oksit ve eterler (metil öjenol gibi), esterler (geranil asetat ve neril asetat gibi) ve yağ asitleri metil esterleri (miristik asit ve butirik asit gibi) de saptanmıştır. Örneğin *n*-hekzan konkretinde diğerlerinden farklı olarak yüksek oranlarda miristik asit (%10.32), benzotiopiran (%6.45), *n*-tetratetrakton (%5.97), hegzadekan (%5.58), öjenol (%4.74), siklotetrasiloksan (%4.54) ve oktadekan (%3.77) bulunduğu belirlenmiştir. Yine *n*-hekzan absolütünde ve dietil eter konkretinde tetrametil heptadekan (sırasıyla % 19.59 ve % 11.20), dietil eter absolütünde *n*-oktadekan (% 13.21), etil asetat konkretinde ve absolütünde 3,5 didertbutilfenol (sırasıyla % 7.42 ve % 8.13) ve dietil eter absolütünde siklododekasiloksan (% 12.20) kayda değer oranlarda bulunmuştur.

Gül ekstraktlarında feniletil alkol oranı ile kalite arasında olumlu bir ilişki vardır; feniletil alkol oranı yükseldikçe kalite de artar. Çünkü feniletil alkol yağ güllü çiçeklerinin en önemli floral koku molekülüdür. Nitekim dalından yeni kopartılmış bir yağ güllü çiçeğinin kokusu SPME fiber ile absorbe edilip GC/MS kolonuna enjekte edilecek olursa bütün koku bileşenleri arasında en yüksek oranda bulunan feniletil alkoldür [6, 11, 18].

Genel olarak konkret uçucu yağları absolüt uçucu yağlarına göre daha fazla feniletil alkol içermiştir. En yüksek feniletil alkol oranı konkretler arasında %56.32 ile etil asetat konkretinde ve absolütler arasında %45.57 ile dietil eter absolütünde tespit edilmiştir. *n*-Hekzan konkret ve absolütü diğer iki çözücü ürünlerine göre daha düşük oranlarda (sırasıyla %27.11 ve %19.47) feniletil alkol içermişlerdir (Tablo 1).

Feniletil alkolün ana kaynağı olan 2-feniletil β -D-glukopiranosit yağ güllü çiçeklerinin uçucu yağlarında bol miktarda bulunurken damıtma sürecinde

kolaylıkla hidrolize olabilmektedir [19]. Nitekim Baydar ve Erbaş [18] damıtma sırasında feniletil alkolün tamamına yakınının posa suyuna veya gül suyuna geçtiğini, ancak solvent ekstraksiyonunda tamamına yakınının kazanıldığını bildirmişlerdir. Bizim araştırmamızda da ekstraksiyon ürünlerinden hem konkretler hem de absolütlerin temel koku molekülünün feniletil alkol olduğu (%19.47-56.32), gül yağının temel koku molekülleri olan geraniol, sitronellol ve nerolün daha düşük oranlarda (sırasıyla %2.80-9.70, %3.69-9.13 ve %1.49-3.97) bulunduğu tespit edilmiştir (Tablo 1).

Gül uçucu yağlarının kalitesi üzerinde belirleyici olan uçucu yağ bileşenlerinden birisi de metil öjenoldür. Mutagenik ve alerjik reaksiyonlara neden olduğu ileri sürülen metil öjenolün (*methyl eugenol*, $C_{11}H_{14}O_2$) gül yağında hiç veya belirli sınırlar arasında bulunması istenmektedir [20]. Gül yağındaki metil öjenolün asıl kaynağının çiçeğin petalleri haricindeki kısımlar, özellikle de stamenler (erkek organlar) olduğu tespit edilmiştir [21]. Gül çiçeklerinin bütün olarak distilasyonu ile elde edilen gül yağında % 1.26 oranında bulunan metil öjenol sadece petal yaprakların distilasyonu ile gül yağında iz düzeyde (%0.004), sadece stamenlerin distilasyonu ile elde edilen gül yağında ise yüksek düzeyde (%5.49) bulunmuştur [18].

Gül yağı gibi konkret ve absolüt de bütün olarak (sepal + petal + pistil + stamen) toplanmış taze gül çiçeklerinden üretilmektedir. Bu nedenle gül çiçeklerinin çözücü ile ekstraksiyonu sürecinde çiçeğin daha çok stamenlerinde bulunan metil öjenol konkret ve absolütün bileşimine katılmaktadır. Bu nedenle elde edilen ekstraksiyon ürünlerinde metil öjenol miktarının olabildiğince düşük olması istenmektedir. Araştırmamızda elde edilen konkret ve absolüt ürünlerinde en düşük metil öjenol oranı %0.98 ile *n*-hekzan ile elde edilmiş konkrette, en yüksek metil öjenol oranı ise %1.96 ile *n*-hekzan konkretinden elde edilmiş absolütte tespit edilmiştir. Genel olarak konkretler absolütlere göre daha düşük oranlarda metil öjenol içermişlerdir (Tablo 1).

Tablo 1. Yağ güllünde farklı çiçek hasat dönemlerinde farklı çözücü ekstraksiyonları ile elde edilen konkret ve absolüt verim değerleri ve sezon ortasındaki çiçek hasadındaki uçucu yağ bileşenleri

Verim ve kalite özellikleri		<i>n</i> -Hekzan		Etil asetat		Dietil eter	
		Konkret	Absolüt	Konkret	Absolüt	Konkret	Absolüt
Konkret ve absolüt verimleri (%)	Çiçeklenme başı	0.40 bC*	69.97 B	1.32 bA	83.87 A	0.61 aB	74.30 AB
	Çiçeklenme ortası	0.33 bC	74.83 AB	1.47 bA	72.10 B	0.67 aB	86.70 A
	Çiçeklenme sonu	0.99 aB	68.67 B	1.83 aA	77.47 AB	0.73 aC	88.07 A
Bileşenler		Rt					
Feniletil alkol (%)	23.46	27.14	19.47	56.32	43.26	49.11	45.57
Sitronellol (%)	24.31	5.43	9.12	9.13	8.41	3.69	4.12
Nerol (%)	24.41	2.52	3.97	2.31	2.55	1.69	1.49
Geraniol (%)	25.12	4.95	9.70	4.87	5.55	3.20	2.80
Metil öjenol (%)	28.42	0.98	1.96	1.32	1.38	1.10	1.25
Öjenol (%)	28.51	4.74	5.03	3.91	4.94	2.97	4.50
Heptadekan (%)	30.24	0.28	1.45	0.43	0.05	3.83	1.58
Nonadesan (%)	32.41	>0.05	1.21	1.14	1.13	>0.05	>0.05
GC/MS ile tespit edilen toplam bileşen sayısı		58	48	22	44	19	26

* Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli değildir. Rt: Pik geliş zamanı (dak).

4. Sonuç ve Öneriler

Yağ güllü çiçeklerinden yüksek verimlilikte ve kalitede konkret ve absöüt elde etmek için farklı çözücülerin denendiği bu araştırmada, kısmen polar bir çözücü olan etil asetatın *n*-hekzan ve dietil eter gibi apolar çözücülere göre çiçeklerdeki aromatik maddeleri daha iyi çözürek konkret verimini artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca dietil eter ekstraksiyonundan *n*-hekzan ve etil asetat ekstraksiyonlarına göre daha yüksek verimlilikte absöüt elde edilebildiği tespit edilmiştir.

Ekstrakt kalitesi yönüyle ele alındığında, her ne kadar *n*-hekzan ürünleri daha fazla sayıda koku molekülü içeriyor olmakla birlikte, temel koku molekülü olan feniletal alkol bakımından etil asetat ve dietil eter konkretleri ve absöütlerinin daha zengin oldukları anlaşılmıştır. Ayrıca çiçeklenme sezonu başından ortasına kadar toplanan çiçeklerin daha fazla uçucu yağ oranına, çiçeklenme sezonu ortasından sonuna kadar toplanan çiçeklerin ise daha fazla konkret ve absöüt verimliliğine sahip oldukları dikkate alınarak, çiçeklenme sezonunun ilk yarısında gül yağı üretimine, çiçeklenme sezonunun ikinci yarısında ise konkret ve absöüt üretimine öncelik verilebileceği öngörülmüştür.

Bu araştırmadan elde edilen sonuçların sadece konuyla ilgili bilimsel araştırmalara temel olması dışında ayrıca pratikte uygulanabilirliğinin ve ekonomiye katkısının yüksek olması beklenmektedir. Ancak laboratuvar koşullarında yapılan bu araştırmadan elde edilen bulguların mutlaka fabrika koşullarında standart ekstraktörler kullanılarak teyit edilmesine ihtiyaç vardır. Diğer taraftan önerilen çözücülerin patlama, toksik, alerjik ve kanserojenik olası olumsuz etkileri mutlaka göz önünde bulundurarak güvenlik önlemlerinin alınması gerekmektedir.

Teşekkür

Bu araştırmayı, 3509-YL-13 no'lu proje olarak maddi destek sağlayan Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Guenther, E. 1952. Oil of Rose. In: The Essential oils. Vol 5. Kreiger, Florida, USA. pp. 3-48.
- [2] Garnero, J., Buil, P. 1976. Evolution of the Composition of the Rose Essential Oils and Concrete During the Production Campaign. *Aerosol*, 58, 537-540.
- [3] Lawrence, B.M. 1991. Progress in Essential Oils: Rose Oil and Extracts, *Perfumer & Flavorist*, 16, 43-77.

- [4] Baydar, H. 2016. Yağ Güllü Tarımı ve Endüstrisi. Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bilimi ve Teknolojisi (Genişletilmiş 5. Baskı). Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın No: 51, 290-325s.
- [5] Anonim, 2016. Tarım İstatistikleri. TÜİK, <http://www.tuik.gov.tr> (Erişim Tarihi: 31.01.2018)
- [6] Erbaş, S., Baydar, H. 2016. Variation in Scent Compounds of Oil-bearing Rose (*Rosa damascena* Mill.) Produced by Headspace Solid Phase Microextraction, Hydrodistillation and Solvent Extraction. *Records of Natural Products*, 10 (5), 555-565.
- [7] Anaç, O. 1984. Gas Chromatographic Analysis on Turkish Rose Oil, Absolute and Concrete. *Perfumer & Flavorist*, 9, 1-14.
- [8] Başer, K.H.C. 1992. Turkish Rose Oil. *Perfumer & Flavorist*, 17, 45-52.
- [9] Bayrak, A., Akgül, A. 1994. Volatile Oil Composition of Turkish Rose Oil (*Rosa damascena*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 64, 441-448.
- [10] Aydın, M., Tutaş, M. 2003. Production of Rose Absolute from Rose Concrete. *Flavour and Fragrance Journal*, 18, 1, 26-31.
- [11] Kürçüoğlu, M., Başer, K.H.C. 2003. Studies on Turkish Rose Concrete, Absolute and Hydrosol, *Chem. Nat. Comp.*, 39 (5), 457-464.
- [12] Aycı, F., Aydın, M., Bozdemir, O.A., Tutaş, M. 2005. Gas Chromatographic Investigation of Rose Concrete, Absolute and Solid Residue. *Flavour and Fragrance Journal*, 20, 481-486.
- [13] Kazaz, S., Erbaş, S., Baydar, H., Dilmaçınal, T., Koyuncu, M.A. 2010. Cold Storage of Oil Rose (*Rosa damascena* Mill.) Flowers. *Scientia Horticulturae*, 126, 2, 284-290.
- [14] Anonim, 1975. *European Pharmacopoeia*, Vol. 3, pp. 68, Maisonneuve SA, Sainte Ruffine, France.
- [15] Baydar, H., Kazaz, S., Erbaş, S. 2013. Yağ Güllünde (*Rosa damascena* Mill.) Morfogenetik, Ontogenetik ve Diurnal Varyabiliteler. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 8 (1), 1-11.
- [16] Younis, A., Khan, M.A. Khan, A.A., Riaz, A., Pervez, M.A. 2007. Effect of Different Extraction Methods on Yield and Quality of Essential Oil From Four *Rosa* Species. *Floriculture and Ornamental Biotechnology*, 1(1), 73-76.
- [17] Khan, M.A., Rehman, S. 2005. Extraction and Analysis of Essential Oil of *Rosa* Species. *International Journal of Agriculture & Biology*, 7 (6), 973-974.

- [18] Baydar, H., Erbaş, S. 2016. Yağ gülü (*Rosa damascena* Mill.)'nde Tepe Boşluğu Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu (HS-SPME) ve Konvansiyonel Su Distilasyonu Yöntemleri ile Elde Edilen Uçucu Bileşenlerin Karşılaştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 20 (1), 27-36.
- [19] Eikani, M.H., Golmohammad, F., Rowshanzamir, S., Mirza, M. 2005. Recovery of Water-Soluble Constituents of Rose Oil Using Simultaneous Distillation-Extraction. Flavour & Fragrance Journal, 20 (6), 555-558.
- [20] Harris, B. 2002. Methyl eugenol - The Current Bete Noir of Aromatherapy. International Journal of Aromatherapy, 12 (4), 193-201.
- [21] Rusanov, K., Kovacheva, N., Rusanova, M., Atanassov, I. 2012. Reducing Methyl Eugenol Content in *Rosa damascena* Mill. Rose Oil by Changing the Traditional Rose Flower Harvesting Practices. Journal of European Food Research and Technology, 234, 921-926.