

## LAVANTA BİTKİSİ ÇİÇEKLERİNDEN SÜPERKRİTİK CO<sub>2</sub> İLE UÇUCU YAĞLARIN EKSTRAKSİYONUNA BASINCIN ETKİSİ

Ahmet BİÇER, Göksel ÖZKAN\*

Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,  
06570 Maltepe, Ankara, TÜRKİYE, gozkan@gazi.edu.tr

Aysel ERGEN

MTA Genel Müdürlüğü, Kömür Teknolojisi Birimi, 06520 Balgat, Ankara, TÜRKİYE

### ÖZET

Bu çalışmada lavanta bitkisinin uçucu yağ ürünlerinin CO<sub>2</sub> akışkanı kullanılarak süperkritik şartlar altında ekstraksiyonunda (P<sub>c</sub>=72 bar ve T<sub>c</sub>=31,1°C) ürün verimi üzerine basıncın etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 188 cm<sup>3</sup> hacime sahip yüksek basınca dayanıklı bir ekstraktör ile karbondioksit akışkanı kullanılarak sürekli bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyon deneylerinde sıcaklık ve akış hızı sabit tutulup sistem basıncının, uçucu yağ verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneyler 8L/dakika arasında değişen CO<sub>2</sub> akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SAE) ile elde edilen ürün miktarları buhar distilasyonu sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. SAE'ü deneylerinde 95 bar ve 3,5 saat'te 52,24 g uçucu yağ/kg numune ile maksimum ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. Geleneksel bir yöntem olan buhar distilasyonu deneyleri sonucunda elde edilen uçucu yağ verimi ise 27,9 g uçucu yağ/kg numune olarak bulunmuştur.

*Anahtar Kelimeler: Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, karbondioksit, uçucu yağlar, lavanta çiçeği*

## THE EFFECT OF PRESSURE ON THE EXTRACTION OF ESSENTIAL OIL FROM FLOWERS OF LAVENDER PLANTS WITH SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>

### ABSTRACT

In this study, essential oil of products of lavender plant were studied to effects of pressure under supercritical conditions (P<sub>c</sub>=72 bar and T<sub>c</sub>=31.1 °C) using fluid of CO<sub>2</sub> on the product yield. Extraction experiments were carried out in a continuous system using fluid of carbon dioxide with a high pressure extraction system which had 188 cm<sup>3</sup> vessel volume. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction experiments were examined to effect of pressure on the essential oil yield if temperature and flow rate were fixed, but also system pressure was changed. Experiments were carried out in the ranges of 85 to 115 bar pressures, 35 °C temperature, and in the ranges of 0.86 to 0.92 mL/min CO<sub>2</sub> flow rate. Data of supercritical fluid extraction (SAE) was compared to steam distillation. Experiments of SAE maximum extraction yield was reached with 52.24 g essential

oil/kg sample at 95 bar and 3.5 hour. Essential oil yield was found to be 27.9 g essential oil/kg sample as a result of steam distillation experiments which is traditional method.

*Key Words: Supercritical fluid extraction, carbon dioxide, essential oils, lavender flowers*

## 1. GİRİŞ

Bitkilerden elde edilen uçucu yağlar ve türevleri şeklindeki organik bileşikler gıda, kozmetik, tarım ve diğer pek çok endüstriler tarafından önemli miktarlarda kullanılmaktadır. Bitkilerin kendisi, yaprakları, tohumları veya meyvalarından çoğunlukla uygun çözücüler eşliğinde organik yağların alındığı geleneksel ekstraksiyon metodlarının (sıvı-sıvı, sıvı-katı) pek çok olumsuzlukları bilinmektedir. Bitkilerin yapısında bulunan bu uçucu yağlar, bitki maddelerinden bazı ekstraksiyon metodları ile alınmaktadır. Bu amaç için sıkça kullanılan metodlardan biri su buharı distilasyonudur. Bu klasik metotta duyarlı bitki maddeleri nispeten yüksek sıcaklıkla karşı karşıyadırlar ve bu durum ısıya-duyarlı bileşenlerden oluşan uçucu yağların bozunmasına neden olmaktadır. Diğer bir yöntem olan, geleneksel çözücü ekstraksiyon metodunda (katı-sıvı ekstraksiyon), sıvı çözücülerin kullanımı son uçucu yağ ürününden, bunların tekrar uzaklaştırılması problemlerine yol açmaktadır. Yüksek miktarlarda uçucu yağlar için geleneksel metodların bu yetersizlikleri istenmeyen bir durumdur ve bu olayın sonucunda, bitkilerden uçucu yağların ekstraksiyonu için süperkritik akışkan teknolojisinin araştırma çalışmalarına önemli ilgi ve teşvik başlamıştır (1). Bütün bu olumsuzluklar, uçucu yağların eldesinde verimi ve özellikle toksikolojik etkileri azaltıcı yönde yeni metodların araştırılmasına yol açmıştır. Son yıllarda süperkritik akışkan (SAE) tekniği ile bitkisel yağların ekstraksiyonu konusunda araştırma ve teknoloji geliştirme çabalarının yoğunlaştığı gözlenmiştir (2). Bu yöntemin özellikle yüksek kütle transferi, yüksek çözünürlük ve inert gaz kullanımı (CO<sub>2</sub>, Ar gibi) ile yüksek saflıkta ürün eldesine izin vermesi gibi pekçok avantajları araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (1,2,3). Araştırmaların çoğu, CO<sub>2</sub> akışkanıyla yapılan süperkritik ekstraksiyon tekniği ile ürün kalitesi ve saflığının önemli oranda artırılabilceğini göstermiştir.

Uçucu yağlar (esanslar, eterik yağlar, uçan yağlar, oleum, aetheroleum) oda sıcaklığında sıvı veya yarı katı halde bulunabilen, suyla karışmayan, uçucu özelliğe sahip, kokulu uçucu madde karışımlarıdır (4). Açıkta bırakıldıklarında, oda sıcaklığında bile buharlaşabildiklerinden 'uçucu yağ', 'eterik yağ', güzel kokulu olduklarından 'esans' gibi isimlerle anılırlar (5).

Lavantanın (*Lavandula officinalis*, Labiatae) taze çiçekli dal uçlarından subuharı distilasyonu ile elde edilen bir uçucu yağdır. Bir Orta Avrupa bitkisi olan lavantanın Fransa, İspanya ve İtalya'da kültürü yapılmaktadır. Türkiye'de yabani olarak yetişmeyen bu bitki İstanbul civarında yetiştirilmekte ise de uçucu yağ elde etmek amacıyla geniş ölçüde kültürü yapılmamaktadır. Su buharı distilasyonu ile bitkiden % 0,5-0,8 kadar uçucu yağ elde edilmektedir. Bu yağın % 30-40'ı linalol ve % 35-55'i linil asetattır. Uçucu yağda geraniol gibi asiklik, ökaliptol gibi monosiklik ve borneol gibi bisiklik başka terpenik maddeler de bulunmaktadır. Lavanta esansı (*Oleum Lavandulae*) tıpta da ilaç katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bugün daha çok linalol ve linil asetattan dolayı, parfümeri ve kozmetikte kullanılmaktadır (5).

Akgün ve arkadaşları (6), süperkritik CO<sub>2</sub> ile lavanta çiçeklerinden (Aydın, Çine) uçucu yağların ekstraksiyonunu yarı sürekli bir sistemde gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında çözücü akış hızının, sıcaklığın, basıncın ve ekstraksiyon zamanının ekstraksiyon hızına olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarının bir kısmında 323 K ve 1,456 10<sup>-3</sup> kg/dakika akış hızında ekstraksiyon verimi üzerine basıncın etkilerini incelemişlerdir. 80, 120 ve 140 Bar arasında değişen basınç değerlerinde, basıncın artmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığını söylemişlerdir. Goto ve arkadaşları (7), çalışmalarında süperkritik karbondioksit ile nane yapraklarından uçucu yağın ekstraksiyonunu yarı sürekli bir akış ekstraksiyon düzeneğinde gerçekleştirmişlerdir. Çıkış konsantrasyonu diğer bir deyişle ekstraksiyon hızının, düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak CO<sub>2</sub> çözücüsünün sürekli olarak sistemden geçirilmesi ve farklı bir yöreye (Isparta yöresi) ait olan lavanta bitkisi çiçeğinden uçucu yağların ekstraksiyonunun hem süperkritik hem de geleneksel bir yöntem olan buhar distilasyonu yöntemleriyle gerçekleştirilmesi incelenmiştir. Uçucu yağların ekstraksiyon hızı sabit sıcaklık ve akış hızında basıncın bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır.

## 2. MATERYAL ve METOT

Lavanta bitkisinden uçucu yağlarının ayrılması amacıyla yürütülen bu çalışma süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu ve geleneksel su buharı distilasyon sistemlerinde iki farklı deneysel çalışmayla gerçekleştirilmiştir.

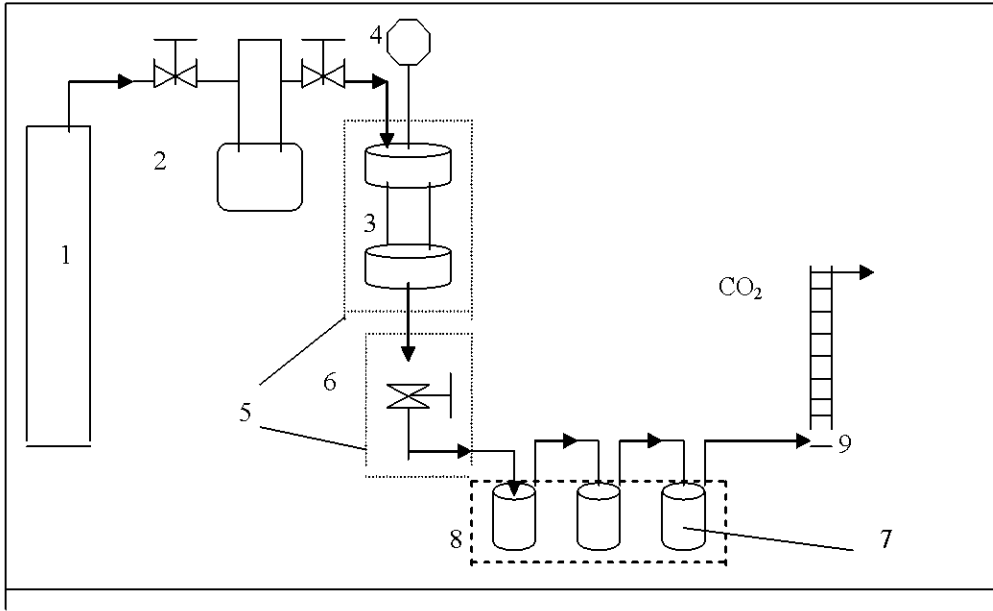
### 2.1. Materyal

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemi ile uçucu yağ elde etmek için, hammadde olarak lavanta bitkisi çiçeği kullanılmıştır. Lavanta çiçeği aktarlardan alınmış olup Isparta yöresine aittir. Doğal ortamdan kuru halde getirilen çiçekler oda sıcaklığında cam kavanozlarda muhafaza edilmiştir. Lavanta çiçekleri porselen havanda istenilen boyuta gelmesi için elle ezilmiştir. Deneylerde %99,9 saflıkta (Habaş) sıvı CO<sub>2</sub> kullanılmıştır.

### 2.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Deneyleri

Bitkisel maddelerden süperkritik ekstraksiyon yöntemiyle uçucu yağları elde etmek için kurulan deneysel düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu deneylerinin gerçekleştirildiği deney sistemi temel olarak üç ana kısımdan oluşturulmuştur. Bunların ilki, maksimum basıncı 517,1 bar ve maksimum CO<sub>2</sub> akış hızı 107 mL/dakika olan yüksek basınç bir şırıngalı pompa (ISCO, model 260D şırıngalı pompa); ikincisi, mantolu, iç hacmi yaklaşık 188 cm<sup>3</sup> olan yüksek basınca dayanıklı 304 paslanmaz çelikten yapılmış bir ekstraktör (L=15 cm; D= 4 cm) ve sonuncusu ise seri olarak bağlanmış üç adet cam seperatördür.

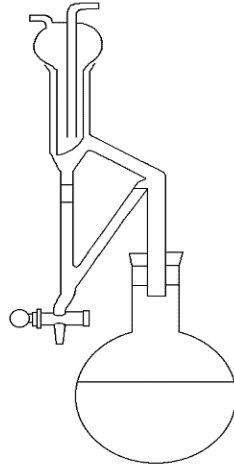
30 gram lavanta çiçekleri porselen havanda istenilen boyuta gelmesi için elle ezildikten sonra ekstraktör içerisine yerleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan CO<sub>2</sub> tüpünde karbondioksit iki faz halinde bulunmaktadır. Üst fazı gaz, alt fazı ise sıvıdır. Sıvı karbondioksiti alabilmek için CO<sub>2</sub> tüpü içerisine sifon yerleştirilmiştir. Pompa giriş vanası açılarak sıvı CO<sub>2</sub> şırıngalı pompa içerisine beslenmiştir. Sıvı-CO<sub>2</sub> istenilen basınç değerine pompa vasıtasıyla getirilmiştir. Ekstraktör ve bağlantı elemanları ısıtıcı bantlar ile istenilen sıcaklığa bir ayarlı güç kaynağı (varyak) ve termostat sistemiyle ısıtıldıktan sonra CO<sub>2</sub> ekstraktör içerisine şırıngalı pompa ile 100 mL/dakika akış hızıyla sıkıştırılmıştır. Pompa ile sıkıştırılarak istenilen basınca getirilmiş olan CO<sub>2</sub>, süperkritik sıcaklığa da ekstraktörün ısıtılmasıyla getirilmiştir. Sistemin yatışkın duruma gelmesi için yaklaşık 90 dakika beklenmiştir. Daha sonra çek vana açılarak ekstraksiyon işlemi başlatılmıştır. Pompa şartlarında CO<sub>2</sub>'in akış hızı 0,86 - 0,92 mL/dakika arasında değişen akış hızlarında tulmuştur. Çek vanada genişleme sonucu basıncı düşen CO<sub>2</sub> içeren uçucu yağ buz banyosu içerisine yerleştirilen cam seperatörlere doğru hareket etmiştir. Her 30 ve/veya 60 dakikada alınan uçucu yağ örneklerinin tartımları alınmıştır. Deney ekstraksiyon süresinin tamamlanmasıyla sona ermiştir.



**Şekil 1.** Süperkritik Ekstraksiyon Deney Sistemi: (1) CO<sub>2</sub> silindiri, (2) şırınga pompası, (3) ekstraktör, (4) manometre, (5) ısıtma sistemleri, (6) çek vana, (7) separatörler, (8) soğutma banyosu, (9) sabun akış ölçer

### 2.3. Buhar Distilasyonu Deneyleri

Uçucu yağ eldesinde yaygın olarak kullanılan geleneksel proseslerden en önemlilerinden biri olan buhar distilasyonu metodu ile aynı lavanta örneklerinin yağ ekstraksiyonları laboratuvar boyutlu, Şekil 2'de gösterilen Clevenger cihazında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 2.** Buhar distilasyonu yöntemi ile uçucu yağ miktar tayini cihazı (Clevenger Cihazı)

Deneylerde kurutulmuş lavanta çiçekleri kullanılmıştır. Porselen havanda elle ezilmiş lavanta çiçeklerinden 100 g tartılarak Clevenger cihazının 5 L'lik balonuna yerleştirilmiştir. Üzerine 2 L saf su ve kaynama taşı ilave edilmiştir. Balonun bek alevinde ısıtılmasıyla distilasyon işlemi başlatılmıştır. Böylece su buharı ile sürüklenen yağ cihazın soğutucusunda yoğunlaşmış ve cihazın büret kısmından toplanmıştır. Yağ ile birlikte bürette toplanan suyun fazlası eğik bir boru yardımıyla balona tekrar

geri döndürülmüştür. Cihazın taksimatlı kısmında toplanan yağ seviyesi değişmeyinceye kadar deneye devam edilmiştir. Deney süresi yaklaşık 3 saat sürmüştür. Elde edilen uçucu yağ miktarı yaklaşık 27,9 g uçucu yağ/kg numune olarak bulunmuştur.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile lavanta uçucu yağının eldesine yönelik yürütülen deneysel çalışma sonucunda dört farklı sistem basıncında, 35 °C sabit sıcaklık ve 0,86-0,92 mL/dakika arasında değişen akış hızlarında belirtilen zamanlarda elde edilen toplam yağ miktarları Çizelge 1'de özetlenmiştir. Değişik sürelerde kg numune başına elde edilen yağ miktarları ise Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** 35 °C sıcaklık ve 0,86-0,92 mL/dakika arasında değişen CO<sub>2</sub> akış hızlarında toplam ekstraksiyon verimi üzerine basıncın etkileri

Basınc (bar)	Toplam g uçucu yağ	Toplam ekstraksiyon verimi, g uçucu yağ/kg numune	CO <sub>2</sub> akış hızı, ml/dakika	Süre, (dakika)
85	1,08	36,06	0,86	180
95	1,57	52,24	0,92	270
105	1,39	46,45	0,87	300
115	1,39	46,32	0,91	240

**Çizelge 2.** 35 °C sıcaklık ve 0,86-0,92 mL/dakika arasında değişen CO<sub>2</sub> akış hızlarında, değişen basınç değerlerinde, ekstraksiyon veriminin zaman ile değişimi

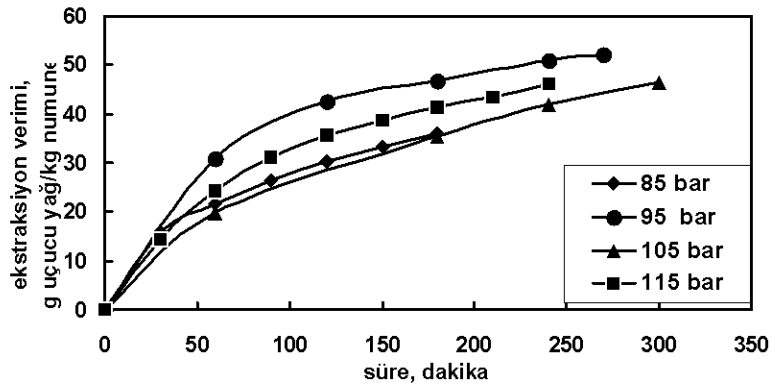
Süre, (dakika)	Ekstraksiyon verimi, g uçucu yağ/kg numune			
	85 bar	95 bar	105 bar	115 bar
30	15,80	-	-	14,36
60	21,63	30,89	19,90	24,29
90	26,46	-	-	31,23
120	30,19	42,66	-	35,84
150	33,16	-	-	38,75
180	36,06	46,88	35,27	41,37
210	-	-	-	43,63
240	-	50,93	41,97	46,32
270	-	52,24	-	-
300	-	-	46,45	-

Harcanan toplam CO<sub>2</sub> miktarları toplam ekstraksiyon süresi boyunca harcanan karbondioksit miktarlarından birim kg numune başına hesaplanmış ve Çizelge 3'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.** 35 °C sıcaklık, 0,86-0,92 mL/dakika arasında değişen CO<sub>2</sub> akış hızlarında ve 85, 95, 105 ve 115 bar basınç değerlerinde kg numune başına harcanan karbondioksit miktarları

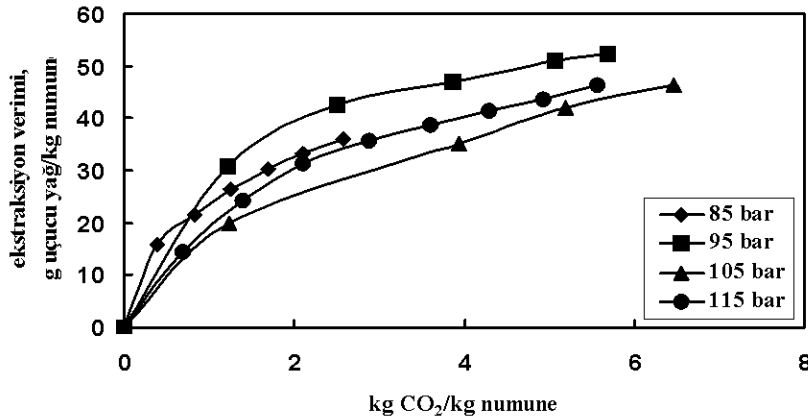
Basınc (bar)	CO <sub>2</sub> 'in yoğunluğu ρ (g/mL)	Harcanan toplam ml CO <sub>2</sub>	Harcanan toplam CO <sub>2</sub> miktarı, kg CO <sub>2</sub> /kg numune	Süre, (dakika)
85	0,497	155,1	2,57	180
95	0,690	247,2	5,68	270
105	0,741	262,0	6,47	300
115	0,768	217,4	5,57	240

Yapılan bu çalışmada süperkritik CO<sub>2</sub> ile lavanta çiçeklerinden uçucu yağ ekstrakte edilmiştir. Lavanta uçucu yağının, 35 °C sıcaklık ve 0,86-0,92 mL/dakika arasında değişen CO<sub>2</sub> akış hızlarında ekstraksiyon verimi üzerine basıncın etkileri incelenmiştir. Çizelge 1'de verilen seperatörlerdeki toplam uçucu yağların kg numune başına elde edilen yağ miktarları Şekil 3'de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 3. 35 °C sıcaklığında ve 0,86-0,92 mL/dakika arasında değişen CO<sub>2</sub> akış hızlarında toplam lavanta uçucu yağının ekstraksiyon verimi üzerine basıncın etkileri

Çizelge 2 ve Şekil 3'de görüldüğü gibi 85 ve 95 bar basınç değerlerinde basıncın artmasıyla birlikte ekstraksiyon veriminin arttığı, aynı şekilde 105 ve 115 bar basınç değerlerinde basıncın artmasıyla birlikte ekstraksiyon veriminin arttığı görülmüştür. Ekstraksiyonun 180. dakikasında, 85 ve 95 bar basınç değerlerinde ekstraksiyon verimi 36,06 ve 46,88 g uçucu yağ/kg numune iken 105 ve 115 bar basınç değerlerinde 35,27 ve 41,37 g uçucu yağ/kg numune olduğu Çizelge 2 ve Şekil 3'de görülmektedir. Basıncın artmasıyla moleküllerin katıyı çözmek için gözenekler içerisine difüzyonu oldukça zorlaştırır. 105 ve 115 bar basınç değerlerinde verimdeki azalış bu nedenden dolayı olmuş olabilir. Akgün ve arkadaşları, (2000) lavanta ile yapmış oldukları çalışmada ekstraksiyon veriminin basınçla birlikte arttığını belirtmişlerdir. Çizelge 3'de verilen kg numune başına harcanan CO<sub>2</sub> miktarlarına karşı ekstraksiyon verimi Şekil 4'de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4. 35 °C sıcaklığında ve 0,86-0,92 ml/dakika arasında değişen CO<sub>2</sub> akış hızlarında harcanan CO<sub>2</sub> başına toplam lavanta uçucu yağının ekstraksiyon verimleri

Şekil 4'de sabit bir ekstraksiyon verimi alındığında, örneğin 30 g uçucu yağ/kg numune'de, 95 bar için yaklaşık 1,2 kg CO<sub>2</sub>/kg numune, 85 bar için yaklaşık 1,8 kg CO<sub>2</sub>/kg numune, 115 bar için yaklaşık 2,0 kg CO<sub>2</sub>/kg numune, 105 bar için yaklaşık 3,1 kg CO<sub>2</sub>/kg numune harcanmıştır. Sonuç olarak 95 bar basınç değerinde en az karbondioksit değeri harcanarak 30 g uçucu yağ/kg numune değeri bulunmuştur. Şekil 4'de görüldüğü gibi 95 bar basınç değerinde 270 dakika sonunda kg numuneden geçen karbondioksit miktarı 5,68 kg CO<sub>2</sub>/kg numune olurken elde edilen maksimum uçucu yağ verimi 52,24 g uçucu yağ/kg numune olarak bulunmuştur.

Yağ veriminin 85-95 bar ve 105-115 bar basınç aralıklarında artış görüldüğü oysa 95 bar'da ise beklenen değerlerin üzerinde olduğu görülmüştür (1,6). Bu farklılık iki şekilde yorumlanabilmektedir.

Bunlardan biri seçilen sıcaklığın literatür verilerinden farklı olarak kritik sıcaklığa oldukça yakın olması dolayısıyla çözücü etkisinin daha fazla olabileceğine ve ikinci bir neden olarak belirtilen iki basınç aralığında ekstraksiyon mekanizmasında oluşabilecek bir değişime bağlanmıştır.

DeneySEL çalışmaların ikinci kısmında ise lavanta çiçeklerinden uçucu yağlar su buharı distilasyonu ile ekstrakte edilmiş ve çalışmada 27,9 g yağ/kg numune uçucu yağ elde edilmiştir. Süperkritik CO<sub>2</sub> ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlarla buhar distilasyonu karşılaştırıldığında elde edilen verimin yaklaşık iki kat daha fazla olduğu görülmüştür. Süperkritik ekstraksiyon yönteminin geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında özellikle pahalı ve yüksek saflıktaki maddelerin üretilmesinde oldukça avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) (Proje No: 2001K120590) ve Gazi Üniversitesi (Proje No: MMF 06/2001-07) tarafından sağlanan mali destekle yürütülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. Özer, E.Ö., Platin, S., Akman, U. and Hortaçsu, Ö., "Supercritical carbon dioxide extraction of spearmint oil from mint-plant leaves", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74: 920-928 (1996).
2. Lang, Q. and Wai, C.M., "Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies- a practical review", *Talanta*, 53: 771 (2001).
3. Reverchon, E., Donsi, G. and Osseo, L.S., "Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices", *Industry Engineering Chemistry Research*, 32: 2721 (1993).
4. Başer, K.H.C., "Tıbbi ve aromatik bitkilerin ilaç ve alkollü içki sanayilerinde kullanımı", İstanbul Ticaret Odası, 1997:39 (1997).
5. Tanker, M. ve Tanker, N., "Farmakognazi", 2: 269-302 (1990).
6. Akgün, M., Akgün, A.N. and Dinçer, S., "Extraction and modeling of lavender flower essential oil using supercritical carbon dioxide", *Industry Engineering Chemistry Research*, 39: 473-477 (2000).
7. Goto, M., Sato, M. and Hirose, T., "Extraction of peppermint oil by supercritical carbon dioxide", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 26: 401-407 (1993).

Geliş Tarihi: 04.11.2002

Kabul Tarihi: 18.06.2003

