

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YAĞ GÜLÜ (*ROSA DAMASCENA* MILL.)'NDEN FARKLI ÇÖZÜCÜ
EKSTRAKSİYONLARI İLE ELDE EDİLEN KONKRET VE
ABSOLÜTÜN VERİMLİLİK VE KOKU ANALİZLERİ**

Melek AKDAŞ

**Danışman
Prof. Dr. Hasan BAYDAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
TARLA BİTKİLERİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2018**



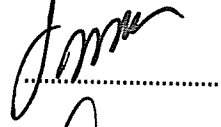
© 2018 [Melek AKDAŞ]

TEZ ONAYI

Melek AKDAŞ tarafından hazırlanan "Yağ Gülü (*Rosa damascena* Mill.)' n den Farklı Çözücü Ekstraksiyonları ile Elde Edilen Konkret ve Absolütün Verimlilik ve Koku Analizleri" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

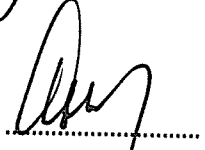
Danışman

Prof. Dr. Hasan BAYDAR
Süleyman Demirel Üniversitesi



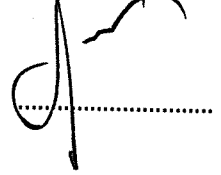
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Soner KAZAZ
Ankara Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Sabri ERBAŞ
Süleyman Demirel Üniversitesi



Enstitü Müdürü Prof. Dr. Yasin TUNCER

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Melek AKDAŞ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1. Materyal.....	15
3.1.1. Bitkisel materyal.....	15
3.1.2. Çözücüler (solventler).....	15
3.2. Yöntem.....	16
3.2.1. Distilasyon.....	16
3.2.2. Ekstraksiyon.....	16
3.2.3. GC/MS analizleri.....	18
3.2.4. İstatistiksel analiz.....	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	20
4.1. Uçucu Yağ Oranı ve Randımanı.....	20
4.2. Konkret Verimi ve Randımanı.....	23
4.3. Absolüt Verimi ve Randımanı.....	27
4.4. Konkret ve Absolüt Uçucu Yağ Bileşenleri ve Kompozisyonu.....	31
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	40
ÖZGEÇMİŞ.....	45

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YAĞ GÜLÜ (*Rosa damascena* Mill.)'NDEN FARKLI ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONLARI İLE ELDE EDİLEN KONKRET VE ABSOLÜTÜN VERİMLİLİK VE KOKU ANALİZLERİ

Melek AKDAŞ

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tarla Bitkileri Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan BAYDAR

Yağ gülü (*Rosa damascena* Mill.), parfüm ve kozmetik endüstrisinin en önemli kokulu gül türüdür. Bu araştırmada, yağ gülü çiçeklerinden yüksek verimlilikle ve kalitede konkret ve absolüt elde etmek için ekstraksiyon yapımında yaygın olarak kullanılan *n*-hekzan ile birlikte alternatif olarak etil asetat ve dietil eter gibi organik solventler denenmiştir. Bu amaçla çiçeklenme sezonu başında, ortasında ve sonunda olmak üzere üç farklı hasat döneminde solvent ekstraksiyonu ile konkret ve konkretten de etil alkol ekstraksiyonu ile absolüt elde edilmiştir. Elde edilen gül ürünlerinin uçucu yağ bileşenleri GC/MS cihazı ile analiz edilmiştir. En yüksek konkret verimi % 1.83 ile çiçeklenme sezonu sonunda etil asetat ekstraksiyonu ile, en yüksek absolüt verimi ise % 88.07 ile çiçeklenme sezonu sonunda dietil eter ekstraksiyonu ile elde 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. Kısmen polar bir çözücü olan etil asetatın *n*-hekzan ve dietil eter gibi apolar çözücülere göre yağ gülü çiçeklerindeki aromatik maddeleri daha iyi çözdüğü ve 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 olsa da, temel koku bileşeni olan feniletal alkol bakımından etil asetat ve dietil eter konkretlerinin (sırasıyla % 56.32 ve % 49.11) ve absolütlerinin (sırasıyla % 43.26 ve % 45.57) daha zengin oldukları anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yağ gülü, *Rosa damascena* Mill., distilasyon ve ekstraksiyon, konkret ve absolüt, verimlilik ve kalite.

2018, 45 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PRODUCTIVITY AND SCENT ANALYSIS OF CONCRETE AND ABSOLUTE OBTAINED FROM DIFFERENT SOLVENT EXTRACTIONS IN OIL-BEARING ROSE (*Rosa damascena* Mill.)

Melek AKDAŞ

Suleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Field Crops

Supervisor: Prof. Dr. Hasan BAYDAR

Oil-bearing rose (*Rosa damascena* Mill.) is the most important rose species used in the fragrance and cosmetic industries. In this research, it was used different organic solvents as n-hexane (it is traditionally used in rose concrete production), diethyl ether and ethyl acetate as alternatives to produce concrete and absolute with higher yield and quality from the flowers of oil-bearing rose. After harvesting of the oil-bearing rose flowers in the beginning, middle and end of the flowering season, concrete was extracted from the rose flowers using the solvents, and absolute was produced from the concrete with ethyl alcohol extraction. The compounds in the volatile oils of rose products were analyzed by GC/MS. While the highest concrete yield (1.83 %) was obtained from ethyl acetate extraction, the highest absolute yield (88.07 %) was obtained from the concrete produced from diethyl ether extraction of the rose flowers harvested at the end of flowering season. Considering the overall average of the harvest season, the highest concrete and absolute productivities were obtained with commercial value from the extractions of flowers at the end of the season. Compared with the n-hexane and diethyl ether as both apolar solvents, ethyl acetate as the partial polar solvent gave the highest concrete yield by extracting better the aromatic compounds of the flowers, and also provided more flowers saving in concrete and absolute production. Concretes and absolutes of ethyl acetate and diethyl ether were rich in phenylethyl alcohol which was the main scent molecule compared with n-hexane including more volatile oil compounds.

Keywords: Oil-bearing rose, *Rosa damascena* Mill., distillation and extraction, concrete and absolute, productivity and quality.

2018, 45 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları aşmamda bilgi ve tecrübesi ile yardımcı olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hasan BAYDAR'a teŐekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını benden esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Sabri ERBAŞ'a teşekkür ederim.

3509-YL-13 no'lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Melek AKDAŞ
ISPARTA, 2018



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Yağ gülünden elde edilen damıtma ve ekstraksiyon ürünleri.....	3
Şekil 3.1. Yağ gülü çiçeklerinden solvent ekstraksiyonu ile konkret elde edilmesi	17
Şekil 3.2. Yağ gülü çiçeklerinden elde edilen konkretten etil alkol ekstraksiyonu ile absöüt elde edilmesi	18
Şekil 3.3. Clevenger düzeneği ile yağ gülü çiçeklerinin damıtılması (solda) ve GC/MS cihazında uçcu yağ bileşenlerinin analizi (sağda)	19
Şekil 4.1. Yağ gülünde farklı çiçek toplama dönemlerinde uçcu yağ oranları ...	21
Şekil 4.2. Yağ gülünde farklı çiçek toplama dönemlerinde farklı solvent ekstraksiyonlarından elde edilen konkret verimleri	25
Şekil 4.3. Yağ gülünde farklı çiçek toplama dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absöüt verimleri	29

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Ekstraksiyon için seçilen solventlerin bazı kimyasal özellikleri	15
Çizelge 4.1. Farklı hasat dönemlerinde toplanan yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağ oranlarına ilişkin varyans analiz tablosu.....	20
Çizelge 4.2. Farklı hasat dönemlerinde toplanan yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağ randımanına ilişkin varyans analiz tablosu.....	20
Çizelge 4.3. Farklı hasat dönemlerinde toplanan yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağ oranına ve randımanına ilişkin ortalama değerler ve oluşan LSD (%5) grupları	21
Çizelge 4.4. Farklı hasat dönemlerinde farklı solventlerden elde edilen konkret verim değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu.....	23
Çizelge 4.5. Farklı solventlerden elde edilen konkret verim değerlerine ilişkin ortalama değerler (%) ve oluşan LSD (%1) önemlilik grupları.....	25
Çizelge 4.6. Farklı hasat dönemlerinde farklı solventlerden elde edilen konkret randıman değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu.....	26
Çizelge 4.7. Farklı hasat dönemlerinde farklı solventlerden elde edilen konkret randıman değerlerine ilişkin ortalama değerler ve oluşan LSD (%1) önemlilik grupları	27
Çizelge 4.8. Farklı hasat dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absolüt verim değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu	27
Çizelge 4.9. Farklı hasat dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absolüt verim değerlerine ilişkin ortalama değerler (%) ve oluşan LSD(%1) önemlilik grupları.....	28
Çizelge 4.10. Farklı hasat dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absolüt randıman değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu	29
Çizelge 4.11. Farklı hasat dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absolüt randıman değerlerine ilişkin ortalama değerler (kg) ve oluşan LSD (%1) önemlilik grupları	30
Çizelge 4.12. Yağ gülü çiçeklerinden elde edilen konkret ve absolüt uçucu yağ bileşenleri (%)	33

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

cm	Santimetre
Da	Dekar
Dak.	Dakika
F	F değeri
g	Gram
GC/MS	Gaz Kromatografi/ Kütle Spektrometri
Kg	Kilogram
L	Litre
m	Metre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
t	Ton
V.K	Varyasyon kaynağı
w/w	Hacimde ağırlıkça yüzde
μ	Mikro
μg	Mikrogram
°	Derece
°C	Santigrat derece
%	Yüzde

1. GİRİŞ

Dünyada yayılış gösteren 150 kadar gül (*Rosa sp.*) türü arasında kendine özgü kokusu ile yağ gülü (*Rosa damascena* Mill.), parfüm ve kozmetik endüstrisinde uçucu yağından faydalanılan en önemli kokulu gül türüdür (Guenther, 1952; Lawrence, 1991). Dünyada uçucu yağ üretiminde yağ gülünden başka ayrıca *Rosa gallica*, *Rosa centifolia*, *Rosa moschata* ve *Rosa alba* başta olmak üzere diğer bazı türlerden de ticari olarak faydalanılmaktadır (Tucker ve Macaarello, 1988; Weiss, 1997). Kuşkusuz ticari değeri en yüksek olanı “Yağ gülü”, “Damask gülü”, “Şam gülü”, “Isparta gülü”, “Kazanlık gülü” ve “Muhammedi gülü” olarak da adlandırılan *R. damascena*’dır (Baydar, 2016).

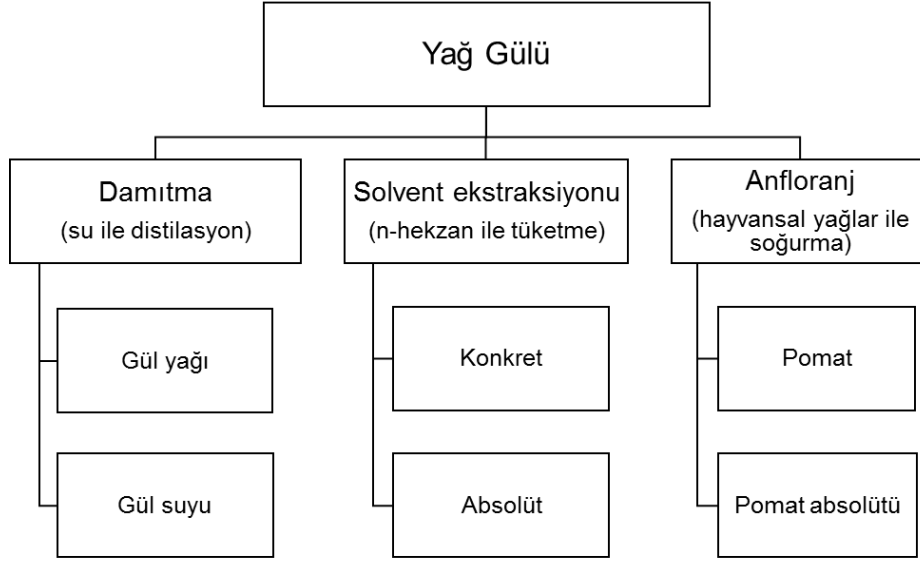
Yağ gülünün dünyada birçok ülkede kültürü yapılmakla birlikte, en fazla Türkiye (Isparta, Burdur, Denizli ve Afyon), Bulgaristan (Kazanlık, Plovdiv, Stara Zagora ve Sliven) ve İran (Şiraz, Isfahan, Kerman ve Tebriz)’da tarımı yapılmakta ve taze gül çiçeklerinden “Türk gül yağı”, “Bulgar gül yağı” ve “İran gül suyu” damıtılmaktadır (Baydar, 2016). Isparta yöresinde ilk gül tarımının başlangıç yılı olarak kabul edilen 1888’den bu yana yağ gülcülüğü sürekli gelişme göstermiş, geçen 130 yıl içerisinde dünyanın en önemli yağ gülü ve gül ürünleri (gül yağı, gül suyu, konkret ve absolüt) üretim merkezlerinden birisi haline gelmiştir. 2016 yılında Göller yöresinde 29.753 da alanda 12.267 ton kadar gül çiçeği üretimi yapılmış ve dekar başına ortalama 419 kg taze gül çiçeği verimi elde edilmiştir (Anonim, 2016).

Göller yöresinde Isparta, Burdur ve Afyon illerinde faaliyet gösteren özel sektöre ait 20’den fazla gül yağı fabrikası bulunmaktadır. Firmalardan 2 tanesi (Robertet ve Biolandes) Fransız sermayeli olup, 2 tanesi Kooperatif (Gülbirlik ve Baş-Koop) ve diğerleri (Aksakal, Aprikus, Aydın, Doğan, Erçetin, İnan, Gürkan, Kahveci, Karakiraz, Nu-Ka, Sebat ve Yıldız gibi) yerli sermaye tarafından kurulmuştur. Tesislerde toplam 170 adet gül yağı damıtma kazanı, 27 adet katı gül yağı (konkret) ünitesi ve 10 adet absolüt ünitesi bulunmaktadır (Erçetin, 2015). Bu tesisleri ile Isparta, sektörün dünyadaki en büyük gül ürünleri üretim kapasitesine sahiptir. Tesislerde gül yağı başta olmak üzere, katı gül yağı

(konkret), gül absöütü ve gül suyu elde edilmektedir. Her yıl 1.5 tona yakın gül yağı, 10 tonun üzerinde konkret ve 2.5 tona yakın absöüt elde edilmektedir. 2017 yılında 1 kg gül yağı ortalama 9500 Euro, 1 kg konkret ortalama 1150 Euro ve 1 kg absöüt ortalama 2250 Euro değerinde ihraç edilmiştir (Sebat Gül Yağı Ltd. Sektör Raporu, 2017).

Göller yöresinde, rakıma bağlı olarak mayıs ayının ilk haftasında başlayan ve temmuz ayının ilk haftasına kadar devam eden yaklaşık iki aylık çiçeklenme sezonu yaşanmaktadır. Yörede 800-1500 m rakımlar arasında yayılış gösteren yağ gülü bahçelerinde, her 100 m rakım artışında çiçeklenme 2-3 gün gecikmektedir. Çiçeklenme sezonu süresince gül çiçekleri günün çok erken saatlerinden başlanarak elle tek tek yumurtalığın altından koparılarak toplanmakta ve çuvallara konarak damıtılmak üzere gül yağı fabrikalarına taşınmaktadır. Genel olarak 5 da büyüklüğünde bir gül bahçesinden bir çiçeklenme sezonunda yaklaşık 3.5 ton kadar çiçek toplanmakta ve toplanan bu çiçekler taze olarak damıtıldığında sadece 1 kg gül yağı üretilmektedir (Baydar, 2016).

Yağ gülü çiçeklerinden elde edilen en önemli distilasyon ve ekstraksiyon ürünleri gül yağı, gül suyu, konkret ve absöütüdür (Aydınlı ve Tutaş, 2003; Kürkçüoğlu ve Başer, 2003; Aycı vd., 2005). Isparta ve çevresinde yağ gülü işleyen tesislerde damıtma ile gül yağı ve gül suyu üretilirken, bazılarında ayrıca ekstraksiyon ile konkret ve absöüt üretilmektedir (Şekil 1.1). Sabah çok erken saatlerde toplanmış taze gül çiçeklerinden suyla damıtma yapılarak "gül yağı" elde edilmektedir. Damıtma sonunda yağ altında biriken aromatik su "gül suyu" olarak ayrılmaktadır. Taze toplanmış ve bir süre gölgede bekletilerek dinlendirilmiş gül çiçeklerinin *n*-hekzan ekstraksiyonu ile "konkret", konkretin de etil alkol ile tüketilmesiyle "absöüt" elde edilmektedir. 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 absöüt (ortalama absöüt verimi % 55) elde edilmektedir (Baydar, 2016).



Şekil 1.1. Yağ gülünden elde edilen damıtma ve ekstraksiyon ürünleri (Baydar, 2016)

Türk gül yağı dünya parfümeri endüstrisinde yerini almış, standartlarını yerleştirmiştir. Türk gül yağlarında yapılan GC/FID ve GC/MS analizlerine göre gül yağının en önemli uçucu bileşenlerinin linalool, sitronellol, nerol ve geraniol gibi monoterpenik alkoller olduğu, ayrıca nonadesan, nonadesen, eikosan, heneikosan ve trikosan gibi uzun zincirli hidrokarbonlar, humulen ve geranial gibi ester ve aldehitler ile öjenol gibi oksit ve eterler, geranil asetat ve geranial gibi ester ve aldehitler ile öjenol gibi fenoller olduğu tespit edilmiştir (Anaç, 1984; Başer, 1992; Bayrak ve Akgül, 1994; Başer vd., 2003).

Yağ gülü gibi aromatik bitkilerden ekstrakt elde edilmesinde en yaygın yöntem "katı-sıvı ekstraksiyon" prosesinin etkin şekilde uygulandığı solvent ekstraksiyonudur. Solvent ekstraksiyonu ile yağ gülü çiçeklerinden (katı) uygun bir solvent (sıvı) yardımıyla aromatik uçucu maddeler izole edilebilmektedir. Yağ gülü çiçeklerinden koku moleküllerini çözüp alacak uygun bir çözücüye (solvent) ihtiyaç vardır. Yaygın olarak kullanılan çözücüler organik (karbon içeren) yapıları olduklarından bunlara "organik çözücüler" denilmektedir. Organik çözücülerden bir kısmı apolar (*n*-hekzan, siklo-hekzan, pentan, benzen, toluen, kloroform, dietil eter ve diklorometan gibi), bir kısmı da polar (diklorometan, tetrahidrofuran, etil asetat, aseton, etanol, metanol, *n*-propanol, asetik asit ve su gibi) karakterlidir. Fitokimyasalların polaritesine uygun olarak apolar olanlar

için apolar çözücüler, polar olanlar için polar çözücüler kullanılmaktadır. Örneğin uçucu yağlar gibi terpenoit yapısındaki apolar moleküller için yaygın olarak apolar (non-polar) solventler tercih edilmektedir (Handa vd., 2008). Ekstraksiyonda kullanılan solvent; saf olmalı, suda çözünmemeli, ekstrakt ile kimyasal reaksiyona girmemeli, patlama tehlikesi olmamalı, kaynama derecesi ve viskozitesi düşük olmalı, ekstraktan kolayca ayrılabilmesi, geri dönüşümlü olmalı, ucuz ve kolay elde edilebilir olmalıdır (Tandon ve Rane, 2008).

Isparta ekonomisi, tarihi ve kültürel yaşantısında son derece önemli olan yağ gülü üzerinde bilimsel araştırmalar büyük önem taşımaktadır. Isparta'da çok sayıda distilasyon ve ekstraksiyon tesisi bulunmakla birlikte Araştırma-Geliştirme (AR-GE) faaliyetlerine gereken önem verilmemektedir. Örneğin konkret ve absolüt dünya parfüm ve kozmetik sektörünün en temel ürünleri olmasına karşın bu ürünlerin verimliliğini ve kalitesini daha da iyileştirmeye dönük araştırmalar son derece kısıtlıdır. Nihayet, Süleyman Demirel Üniversitesi'nde 2012 yılında başlatılan "Yağ Gülü (Rosa damascena Mill.)' nden Farklı Çözücü Ekstraksiyonları ile Elde Edilen Konkret ve Absolütün Verimlilik ve Koku Analizleri" başlıklı SDÜ BAP 3509-YL1-13 nolu proje kapsamında, yağ gülü çiçeklerinden yüksek verimlilikte ve kalitede konkret üretmek için apolar bir çözücü olan *n*-hekzan'a alternatif olarak dietil eter, petrol eteri, siklo-hekzan ve kloroform gibi apolar solventler denenerek konkret ve absolüt verimlilikleri ve kaliteleri kıyaslanmış, en yüksek konkret verimi ve en yüksek absolüt randımanı dietil eter ekstraksiyonundan elde edilmiştir (Erbaş ve Baydar, 2016).

Isparta yöresinde faaliyet gösteren ekstraksiyon tesislerinde solvent olarak konkret üretiminde *n*-hekzan ve absolüt üretiminde etil alkol kullanılmaktadır. Yüksek lisans tez çalışmamızda, yüksek verimlilikte ve kalitede konkret ve absolüt elde etmek için ekstraksiyon tesislerinde çözücü olarak kullanılan *n*-hekzan'a alternatif olabilecek 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 etkisi araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Rosa L. (Gül), *Rosaceae* (Gülgiller) familyasından hoş kokulu güzel görünümlü bitkilerin cinsidir ve bu cinse ait 150 kadar tür bulunmaktadır. Dünyada özellikle 18. ve 19. yüzyıllarda, gül ıslahçıları tarafından Batı gülleri (*Rosa gallica*, *R. phoenicia*, *R. centifolia*, *R. multiflora*, *Rosa moschata*, *R. foetida*, *R. canina*, *R. rugosa*, *R. alba*, *R. wichuraina* ve *R. damascena*) ile Doğu gülleri (*Rosa chinensis* var. *Old Blush*, *R. indica*, *R. gigantea* ve *R. odorata*) melezlenerek bugünkü modern bahçe gülleri elde edilmiştir (Nakamura, 1987).

Türkiye’de doğal olarak yetişen 25 gül türünden birisi olan yağ gülünün orijini Asya kıtası olmakla birlikte zamanla Avrupa’ya ve diğer kıtalara yayılmıştır. *Rosa damascena*’nın *versicolor* Weston, *trigintipetala* (Dieck) Keller ve *semperflorens* (Loisel. Et Michel) Rowley olmak üzere 3 varyetesi kayıtlıdır (Roberts vd., 2003). Türkiye’nin en önemli ticari gülü olan ve Göller yöresinde kültürü yapılan yağ gülü *R. damascena* var. *trigintipetala* (Dieck) Keller olarak literatüre geçmiştir (Baytop, 2001).

Yabancı tozlaşan ve döllenmiş yağ gülü (*Rosa x damascena* Mill.), *Rosa gallica* L. ve *Rosa phoenicia* Boiss. türlerinin doğal bir melezidir (bir görüşe göre *Rosa gallica* L. x *Rosa moschata* Herrm. Melezidir) ve $2n=4x=28$ kromozomlu tetraploid bir türdür (Huxley, 1992; Gudin, 2000). Farklı gül türlerinin doğal bir hibridi olan *R. damascena* türü genotipik olarak heterozigot allellere sahip olmakla birlikte, sürekli olarak vejetatif çoğaltıldığı için genotipik bir stabilite kazanmış ve her klonal bitki diğeri ile genetik olarak aynı kalmıştır. Yağ gülü, allotetraploid genoma ($4x=28$) sahip olması ve yüksek oranda kendine uyumsuzluk ve sterilit nedeniyle generasyon ilerletecek sayıda ve canlılıkta tohum üretememektedir. Nihayetinde tohumla çoğalma fırsatı bulunduğu mayotik döllenme sonucu heterozigot alleller açılma göstererek genetik olarak beyazdan kırmızıya değişen çiçek (petal) renklerine ve 5’ten 115’e kadar değişen petal sayılarına sahip güller ortaya çıkabilmektedir (Baydar vd., 2016).

Yağ gülü pembe renkli, 30 petalli (katmerli) ve kuvvetli kokulu çiçekleri olan çok yıllık, uzun ömürlü, dikenli ve çalı formunda bir gül türüdür. Bir yağ gülü çiçeğinin çapı ortalama 7.5 cm ve ağırlığı ortalama 2.5 g'dır. Ağırlıkça % 65'inin petal (ortalama 30 adet taç yaprak), % 10'unun sepal (5 adet çanak yaprak ile 1 adet hypanthium ve pedisel), % 20'sinin pistil (40 adet stigma tepesi ve borusu ile yumurtalık) ve % 5'inin stamen (ortalama 90 adet anter ve ipçiği) oluşturmaktadır. Petal yapraklar koku moleküllerinin asıl üretildiği ve salındığı yerlerdir; çiçekteki tüm uçucu yağların % 80'ini taşımaktadır (Baydar ve Erbaş, 2006).

Bir gül çiçeğinde koku oluşumundan sorumlu yüzlerce koku molekülü tespit edilmiştir. Türk gül yağlarında yapılan kromatografik analizlere göre gül yağının en önemli koku bileşenlerinin linalool, sitronellol, nerol ve geraniol gibi monoterpenik alkoller olduğu, ayrıca nonadesan, nonadesen, eikosan, heneikosan ve trikosan gibi uzun zincirli hidrokarbonlar, humulen ve murolen gibi seskiterpenler, geranil asetat ve geranial gibi ester ve aldehytler, metil öjenöl gibi oksit ve eterler ile öjenol gibi fenoller bulunduğu tespit edilmiştir (Anaç, 1984; Kovats, 1987; Kürkçüoğlu, 1988; Başer, 1992; Bayrak ve Akgül, 1994). Gül yağını meydana getiren uçucu yağ bileşenleri gül yağı standartlarını belirleyen en önemli kalite parametreleridir. Gül yağı standartları dünyada ISO 9842:2003, Bulgaristan'da BDS ISO 9842:2006 ve Türkiye'de TS 1040:1971 esas alınarak belirlenmektedir.

Yağ gülü, süs güllerinden farklı olarak gençlik kısırlık periyodu uzun (1-2 yıl), indeterminant büyüme özelliğinde ve sadece bir sezonda çiçeklenebilen bir gül türüdür. Yağ gülünde çiçeklenmenin uyarılması için vernalizasyona ve kısa güne ihtiyaç vardır. Bu nedenle yağ gülleri kış mevsiminde vernalizasyon ihtiyacı karşılandıktan sonra ve yaz mevsiminde uzun günler başlamadan önce sadece ilkbahar sonu ve yaz başında (genellikle mayıs ve haziran aylarında) çiçeklenebilmektedir. Çiçeklenme mevsiminde sabah çok erken saatlerde toplanan çiçekler damıtma veya ekstraksiyon için uçucu yağ tesislerine gönderilir. Bu tesislerde su distilasyonu ile gül yağı ve gül suyu, *n*-hekzan

ekstraksiyonu ile konkret ve konkretten etil alkol ekstraksiyonu ile absolüt elde edilir (Baydar, 2016).

Yağ gülünden gül yağı üretiminde başvurulan en yaygın yöntem su distilasyonudur. Distilasyon sırasında 100 °C'de su kaynamaya başladığında çiçeğin uçucu yağ depolayan özelleşmiş epidermis ve gland hücrelerindeki uçucu yağlar ozmosis yoluyla şişen hücre membranından dışarı çıkarak su buharıyla birlikte yoğunlaştırıcıya doğru sürüklenmektedir (Dudareva ve Pichersky, 2000). Su distilasyonu, geleneksel olarak "imbik" adı verilen kazanlarda veya fabrika tipi damıtma kazanlarında uygulanmaktadır. Su distilasyonunda suyla birlikte taze gül çiçekleri kaynatılmakta, kaynama sırasında su buharı ile sürüklenen uçucu yağlar kondenserde yoğunlaştırıldıktan sonra toplama kabında (florentin) yağ ve su fazlarına ayrılmaktadır. Yoğunluğu sudan hafif olan gül yağı üst fazda, aromatik su (gül suyu) alt fazda toplanmaktadır. Eğer ilk distilasyonda uçucu yağın büyük bir bölümü su fazında kalıyorsa "kohobasyon" olarak adlandırılan ikinci distilasyon (veronik) adımıyla sadece yağlı su damıtılarak uçucu yağın tamamı kazanılır (Kürkcüoğlu, 1988; Başer, 1992; Bayrak ve Akgül, 1994; Kürkcüoğlu ve Başer, 2003). Damıtma artığı olan gül posası biyogaz (metan gazı) üretiminde değerlendirilebileceği gibi (Tosun vd., 2002), ayrıca gül posasından ve posa suyundan antioksidan ve antibiyotik olarak da faydalanılabilir (Özkan vd, 2004; Göktürk Baydar ve Baydar, 2013).

Sabahın çok erken saatlerinde toplanan çiçeklerde % 0.04 oranında (1 kg gül yağı 2.5 ton çiçekten), akşam saatlerinde toplanan çiçeklerde ise % 0.02 oranında (1 kg gül yağı 5 ton çiçekten) uçucu yağ elde edilir. Bu nedenle gül çiçeklerinin günün çok erken saatlerinde toplanması ve fabrikada en geç 6 saat içinde damıtılması gerekir. 12 saatten fazla bekletilen çiçeklerde yağ verimi % 20 düşer, sitronellol ve parafinler 2 kat artarken, geraniol ve nerol 2 kat azalır (Baydar ve Göktürk Baydar, 2005; Baydar vd., 2007; 2008).

Ticari gül yağlarının da sitronellol oranı çoğunlukla geraniol oranından yüksektir. Çünkü endüstriyel damıtma sürecinde, gül çiçeklerinin tarladan

damıtma tesisine geç gelmesi ve tesiste aşırı yığılma nedeniyle gül çiçeklerinin çok geç saatlere kadar sıcakta beklemesi fermantasyona neden olmakta, fermantasyon sürecinde de geraniol azalırken sitronellol oranı artmaktadır (Baydar vd., 2007; 2008). Taze toplanan çiçekler çuvallar içerisinde beklerken ortaya çıkan yüksek ısıyla birlikte fermente olur ve uçucu yağı meydana getiren terpenik moleküller enzimatik olarak parçalanır veya başka moleküllere dönüşür. Sironellol/Geraniol (S/G) oranı eğer 1'in altında ise genel olarak gül yağının fermente olmadan damıtıldığına işarettir. Ayrıca gül yağında normalin üzerinde etanol bulunması, damıtmada yüksek miktarlarda fermente olmuş gllerin kullanıldığının bir göstergesidir (Başer, 1992).

Su distilasyonu ile gül yağı ve gül suyu üretimi oldukça ekonomik, pratik ve yaygın bir yöntemdir. Üstelik damıtma için petrokimyasallar kullanılmadığından, elde edilen ürünler son derece sağlıklı ve naturel olup organik ürün olarak sertifikalandırılabilir. Ancak yüksek ısı uygulaması nedeniyle stabilitesi düşük olan bir takım uçucu yağ bileşenleri damıtma sırasında kaybolmakta veya dekompoze olarak örneğin ester yapısındaki geraniol, geraniol asetat, sitronellol asetat, feniletanol asetat gibi moleküllerin yüksek sıcaklıkta suyla reaksiyona girerek geraniol, sitronellol, nerol, linalool ve borneol gibi asitlere ve alkollere dönüşmektedir (Agarwal vd., 2005). Ayrıca suda znlebilir bazı fenoller ve alkolik terpenler su distilasyonu sırasında suda znnerek uçucu yağ fazına geçmezler. renđin yağ gülü çiçeklerinin en önemli koku molekülü olan feniletanol alkol gl yağında çok düşük, gl suyunda ise yüksek oranda bulunmaktadır (Baydar ve Erbaş, 2016; Erbaş ve Baydar, 2016).

Yağ glnde ekstraksiyon yaygın olarak konkret ve absolüt elde etmek için kullanılmaktadır (Collin, 2003). Ekstraksiyon işleminde aromatik maddeleri diğerlerinden ayıran kaynama derecesi olabildiğince düşük olan seçici organik solventler kullanılır. Ekstraksiyon işlemi damıtmaya göre çok daha düşük sıcaklıklarda ve basınç altında gerçekleştirildiğinden çiçeğin doğal koku molekülleri daha iyi korunur ve bu nedenle ekstraksiyon ürünleri çiçeğin doğal kokusunu daha iyi temsil eder. Ancak ekstraksiyonda kullanılacak olan

solventler mümkün olduğunca sülfür ve azotlu maddelerden arı olmalıdır (Handa vd., 2008).

Gül koncreti (katı gül yağı); taze toplanmış ve bir süre gölgede bekletilerek dinlendirilmiş gül çiçeklerinin oda sıcaklığında *n*-hekzan, petrol eteri veya benzen gibi solventlerle ekstraksiyonu ile elde edilmektedir. Konkret üretmek için sabit veya döner ekstraktörlere çiçek miktarının üç katı kadar *n*-hekzan doldurulur ve belirli aralıklarla aynı çiçekler iki veya üç defa (ilki 25-30 dk, ikincisi 20-25 dk ve üçüncüsü 15-20 dk devam eder) taze *n*-hekzan ile yıkanır. Her bir ekstraksiyondan gelen *n*-hekzanlı ekstraktlar bir tankta biriktirilir ve oradan da filtre edildikten sonra Bull denilen evaporatöre pompalanarak vakumlu distilasyona sokulur. Burada *n*-hekzanın tamamı uçurulur ve yeniden kullanılmak üzere tanka basılır. Geride “konkret” adı verilen yarı katı, renkli ve kokulu bir ekstrakt kalır (Kürkçüoğlu ve Başer, 2003).

Gül koncreti; koyu sarı, turuncu veya koyu kahve renklerde, 45-55 °C’de eriyen mumsu ve katı bir maddedir. Konkret, uçucu yağlardan başka parafinler (C₁₇-C₂₇), yağ asitleri metil esterleri ve renk maddelerinden oluşur. Konkret, gül yağına göre daha yüksek feniletıl alkol (bazen >% 50), fakat daha düşük sironello, geraniol ve nerol ihtiva eder (Anaç, 1984; Lawrence, 1991; Ulusoy vd., 2009; Erbaş ve Baydar, 2016).

Parfüm endüstrisinde konkret, absolüt üretmek için kullanılan ara bir hammaddedir (Aycı vd., 2005). Konkret, yüksek saflıkta ve kalitede etil alkol ile yıkanır. Yıkama sayısı arttıkça absolüt verimi artar; ancak feniletıl alkol oranı azalırken, parafinlerin oranı yükselir. Kullanılan konkretin yaklaşık on katı kadar etil alkole ihtiyaç vardır. Her bir yıkamadan gelen etil alkol ekstraktları bir tankta toplanır ve orada eksi 15/20 °C gibi düşük sıcaklıkta bir gece tutulur. Parafin gibi mumsu maddeler çökerken, koku ve bazı renk maddeleri etil alkole geçer. Etil alkol vakum altında uçurulur ve geride çok değerli bir parfüm hammadresi olan “absolüt” kalır (Aydınlı ve Tutaş, 2003). Absolüt üretim aşamasında yan ürün olarak ortaya çıkan parafin ve mumsu maddeler (wax) kokulu mum, sabun ve ruj gibi kozmetik ürünlerin yapımında kullanılır. 1 kg

konkretten 520 g kadar alkolde çözülmüş absöüt elde edilebilir. Absölütte % 50-80 kadar çözülmüş mumsu maddeler ile % 20-25 kadar uçucu yağlar bulunur. Taşıdığı antosiyaninler nedeniyle açık kırmızı renkte görünen gül absölütü tipik gül kokusuna sahip olup yüksek oranda feniletil alkol ihtiva eder (Anaç, 1984).

Gül yağında en fazla sitronellol, geraniol, nerol gibi terpenik alkoller ile nonadesan, nonadesen, trikosan, eikosan gibi parafinik hidrokarbonlar bulunurken, gül absölütünde yüksek oranda feniletil alkol (% 50-75) ve düşük oranlarda sitronellol, geraniol ve nerol bulunur (Kürkçüoğlu ve Başer, 2003). Gül yağı, gül çiçeklerinin gerçek kokusunu temsil etmez. Çünkü damıtma sırasında önemli bir koku maddesi olan feniletil alkolün neredeyse tamamına yakını posa suyuna ve gül suyuna geçer (Agarwal vd., 2005). Oysa solvent ekstraksiyonu ile elde edilen konkret ve absölüt feniletil alkolün tamamına yakını tutulduğundan gül kokusunu daha iyi temsil ederler (Baydar vd., 2012).

Uçucu yağ molekülleri yüksek ısıya duyarlı olduklarından yüksek sıcaklıkta yapılan distilasyonlarda uçucu yağ kalitesi genellikle düşük olur. Ayrıca distilasyon sırasında saponifikasyon, transesterifikasyon, polimerasyon, kondenzasyon ve hidrolizasyon gibi bir takım kimyasal tepkimeler sonucunda uçucu yağ molekülleri dekompoze olabilir. Bu nedenle damıtma ile elde edilmiş uçucu yağlar çoğu zaman elde edildikleri aromatik bitkilerin karakteristik kokularını temsil etmezler. Uçucu yağ kalitesini ve verimini artırmak için damıtma suyunun sıcaklığını olabildiği kadar düşürmek, damıtma süresini gereğinden fazla kısa veya gereğinden fazla uzun tutmamak ve damıtılacak bitki materyalinin olabildiğince homojen dağılımını sağlamak gerekir (Handa vd., 2008).

Baydar vd. (2008), damıtma süresinin gül yağı verimini ve koku kalitesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu araştırmada, damıtma başladıktan sonra ilk 30 dakika içinde uçucu yağların % 50'sinin kazanıldığı ve en kaliteli gül yağının da bu ilk 30 dakika içinde geldiğini belirlemişlerdir. Damıtma süresi gereğinden fazla uzatıldığında, elde edilen gül yağında linalool, sitronellol ve geraniol gibi

önemli koku bileşenlerinin oranları azalırken, metil öjenol gibi alerjik ve toksik olan bileşenler ile nonadesan, nonadesen, eikosan, heneikosan ve trikosan gibi yağı çabuk donduran bileşenlerin oranı artmıştır. Sonuç olarak, zaman, enerji ve işgücünden tasarruf sağlamak için damıtma süresinin en fazla 120 dakika (normal süre 90 dakika) olması gerektiği bildirilmiştir.

Babu vd. (2002), gül yağı verimi ve koku kalitesi üzerine sadece damıtma süresinin değil damıtma kazanlarında uygulanan basıncın ve sıcaklığın da önemli etkisi olduğunu açıklamışlardır. Araştırmalarında, normal atmosfer basıncından (760 mm Hg) daha yüksek basınç uygulandığında damıtma süresinin kısaldığını ve uçucu yağların daha kolay ayrıldığını gözlemlemişlerdir. Damıtma suyunun sıcaklığı arttıkça difüzyon oranı, dolayısı ile uçucu yağ moleküllerinin çözünürlüğünün de artış gösterdiğini bildirmişlerdir. Yüksek kaynama noktası olan bileşenlerin yüksek sıcaklığa karşı kimyasal stabilitelerinin daha yüksek olduğunu, damıtma kazanında basınç ve sıcaklık artışlarında sitronellol, geraniol ve nerol gibi alkolik bileşenlerin oranında artışlar olurken steareptenler ve parafinlerin oranlarında azalışlar olduğunu ve gül yağının renginin koyulaştığını tespit etmişlerdir.

Baydar vd. (2013) tarafından yağ gülünde uçucu yağ oranı ve bileşenleri üzerine çiçek toplama saatlerinin etkisi araştırılmıştır. Sabah saatlerinden akşam saatlerine doğru gidildikçe yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağ oranı hızla azalmış, sabah 6.00'da toplanan çiçeklerin uçucu yağ oranı % 0.055 olarak (1 kg gül yağı yaklaşık 1.8 ton çiçekten), 12 saat sonra akşam saat 18.00'de toplanan çiçeklerin uçucu yağ oranı ise % 0.017 olarak (1 kg gül yağı yaklaşık 5.8 ton çiçekten) gerçekleşmiştir. Diğer yandan, çiçek toplama saati sabah 8.00'den öğleden sonra 14.00'e geciktikçe uçucu yağda sitronellol oranı % 19.4'ten % 35.8'e artarken, geraniol oranı % 30.5'ten % 3.3'e ve nerol oranı % 8.5'ten % 1.1'e düşmüştür. Ayrıca nonadesan, nonadesen, eikosan ve heneikosan gibi parafinler ve steareptenler ile metil öjenol (% 1.0'den % 4.8'e) oranlarında büyük artışlar olmuştur. Sonuç olarak, toplama saati geciktikçe sadece gül yağı verimi değil aynı zamanda gül yağı kalitesi de azaldığı rapor edilmiştir.

Baydar vd. (2013) tarafından bir aylık çiçeklenme sezonu boyunca birer hafta aralıklarla 4 farklı tarihte toplanan taze yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağ oranları ve bileşenleri saptanmıştır. Sezonun ilk ve son haftalarında uçucu yağ oranları düşük (% 0.030 ve % 0.020), sezon ortalarında ise yüksek (% 0.045 ve % 0.040) olduğu belirlenmiştir. Haziran ayının sonuna doğru gidildikçe hava sıcaklıklarının yükselmesi ve nisbi nemin düşmesi ile yağ gülü çiçeklerinde uçucu yağ kayıplarının arttığı rapor edilmiştir.

Baydar ve Göktürk Baydar (2005) tarafından yapılan bir araştırmada çiçeklenme sezonu süresince ilerleyen haftalara doğru uçucu yağ oranının azalış gösterdiği (% 0.040'tan % 0.032'ye), bileşenler bakımından ise sitronellol oranı en fazla 15 Haziran'da (% 37.7), geraniol oranı ise en fazla 25 Mayıs'ta (% 42.4) toplanan çiçeklerden elde edildiği belirlenmiştir. Hava sıcaklıklarının daha yüksek olduğu haziran ayının ikinci yarısında sitronellol oranının, hava sıcaklıklarının daha düşük olduğu mayıs ayının ikinci yarısında ise geraniol ve nerol oranlarının daha yüksek olduğu kaydedilmiştir. Genel olarak çiçeklenme sezonunda ilerleyen haftalara doğru monoterpen alkol oranlarında azalışlar (% 72.5'ten % 55.1'e), başta nonadesan ve heneikosan olmak üzere parafinler ve stearoptenlerde ise artışlar (% 27.1'den % 44.8'e) olduğu tespit edilmiştir.

Mihailova vd. (1977) tarafından yapılan bir araştırmada; yağ gülü çiçeklerinde iç petal yapraklarda sitronellol ve nerol oranlarının, dış petal yapraklarda ise geraniol ve feniletıl alkol oranlarının ve üreme organlarında ise metil öjenol ve stearopten oranlarının daha fazla olduğu saptanmıştır. Chen vd. (2015), *Rosa x hybrida* türünde feniletıl alkol salınımının çiçek tomurcuğu oluşumundan tam çiçek teşekkülüne kadar artarak (yaklaşık 30 kat) devam ettiğini, dış petal yapraklarından iç petal yapraklara doğru ve dış organlardan iç üreme organlarına doğru gidildikçe feniletıl alkol sentezinden sorumlu olan feniasetalaldehit redüktaz (PAR) miktarında ve buna bağlı olarak feniletıl alkol miktarında hızlı bir azalış olduğunu tespit etmişlerdir. Yağ gülü çiçeklerinin farklı kısımlarında farklı uçucu yağ bileşenleri sentezlenmesi, her bir uçucu yağ bileşenin farklı antimikrobiyal, antioksidan, allelopatik, otoburlara ve böceklerle

karşı itici (repellent) ve tozlayıcı böcekler için çekici (atraktif) etkiler göstermesi ile ilgili olduğu rapor edilmiştir.

Baydar ve Erbaş (2016), tarafından yapılan bir araştırmada, taze yağ gülü çiçeklerinin sepal (çanak yaprak), petal (taç yaprak), stamen (erkek organ) ve pistil (dişi organ) olarak ayrılan kısımlarının uçucu bileşenleri gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC-MS) ile kombine edilmiş Tepe Boşluğu-Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (HS-SPME) tekniği ile tespit edilmiştir. Sonuç olarak, taze gül çiçeğinin en önemli bileşeni olan feniletıl alkol çiçeğin en fazla pembe renkli petallerinde (taç yapraklarında), toksik, alerjik ve kanserojenik etkileri nedeniyle gül yağında varlığı istenmeyen metil öjenol ise çiçeğin en fazla stamenlerinde (erkek organlarında) bulunduğu belirlenmiştir.

Baydar vd. (2013) tarafından yapılan bir araştırmada, yağ gülünde tomurcuk büyüme ve gelişme devreleri süresince uçucu yağ içeriği ve koku bileşenlerinin değişimi belirlenmiştir. Bu araştırmada, uçucu yağ oranı petal yaprakların kupa şeklinde açıldığı ve anterlerin açık sarı renkte olduğu 4. gruba kadar artış göstermiş (% 0.008'den % 0.045'e çıkmış), petal yapraklar tam olarak açıldığı ve anterlerin koyu sarı-kahve renge döndüğü devrede (5. grup) ise bu artış durmuştur. Çiçekler açılmadan önceki tomurcuklanma devresinden (1. grup) çiçeklerin tam olarak açıldığı son devreye (5. grup) doğru gidildikçe uzun zincirli hidrokarbonlar (parafinler ve steoptenler) toplamı % 93.6'dan % 24.6'ya doğru sürekli azalırken, monoterpen alkoller (oleoptenler) toplamı ise 4. gruba kadar artış (% 6.4'ten % 76.2'ye) göstermiştir. Örneğin monoterpen alkollerden sitronellol 4. gruba kadar % 43.5'e, geraniol ve nerol 5. gruba kadar sırasıyla % 33.6 ve % 14.3'e kadar yükselmiştir. Metil öjenol ise tomurcuklanmadan çiçeklenme sonuna doğru artış eğilimi (% 0.1'den % 1.2'ye) göstermiştir. Staikov vd. (1975), yağ gülünde en yüksek uçucu yağ oranının ve uluslararası gül yağı standartlarına (ISO 9842, 2003) göre en uygun sitronellol, geraniol ve nerol oranlarının 6. ve 7. gelişme devrelerinde toplanan çiçeklerden elde edildiğini tespit etmişlerdir.

Picone vd. (2004), tarafından *Rosa damascena semperflorens* cv. Quatre Saisons üzerine yapılan bir araştırmada floral koku moleküllerin günlük (diurnal) varyabilite gösterdiği, toplanan floral koku yoğunluğunun ilerleyen çiçeklenme devrelerine doğru arttığı, ışık ortamında çiçeklerdeki floral koku moleküllerinin daha fazla salındığı, monoterpenlerden nerol ve geranioln ilk çiçeklenme devrelerinde, sitronelloln ise ilerleyen devrelere doğru daha fazla sentezlendiği belirtilmiştir.

Erbaş ve Baydar (2016), tarafından yapılan bir araştırmada, taze gl çiçekleri dietil eter, petrol eteri, siklo-hekzan, kloroform ve *n*-hekzan gibi 5 farklı apolar solvent ile ekstraksiyona sokularak önce konkretler ve daha sonra her birinden etil alkol ekstraksiyonu ile absolütler elde edilmiştir. Araştırmada en yüksek konkret verimi % 0.7 ile dietil eter ekstraksiyonundan, en yüksek absolüt verimi ise % 70.9 ile *n*-hekzan konkretinden elde edilmiştir. En yüksek absolüt randımanı 249.7 kg çiçekten 1 kg absolütün elde edildiği dietil eter konkretinden sağlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Bitkisel materyal

Bu araştırmada materyal olarak Isparta yöresinde kültürü yapılan yağ güllerinin (*Rosa damascena* Mill.) çiçeklenme sezonunda taze toplanan çiçekleri kullanılmıştır. Süleyman Demirel Üniversitesi Gül ve Gül Ürünleri Araştırma ve Uygulama Merkezine ait olan yağ gülü bahçesinden çiçeklenme sezonu başı (07 Haziran 2012), ortası (14 Haziran 2012) ve sonu (21 Haziran 2012) olmak üzere üç farklı hasat (toplama) döneminde günlük olarak sabah erken saatlerde yağ gülü çiçekleri toplanmıştır. Toplanan gül çiçeklerinde su distilasyonu ile gül yağı; *n*-hekzan, dietil eter ve etil asetat ekstraksiyonu ile gül konkriti; konkritten etil alkol ekstraksiyonu ile gül absolütü elde edilmiştir.

3.1.2. Çözücüler (solventler)

Bu araştırmada ekstraksiyon işlemlerinde konkret ve absolüt üretiminde çözücü olarak *n*-hekzan, dietil eter, etil asetat ve etil alkol kullanılmıştır. Ekstraksiyon için seçilen solventlerin (Sigma-Aldrich Chemical Co., USA) bazı kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Ekstraksiyon için seçilen solventlerin bazı kimyasal özellikleri

Solvent (Çözücü)	Moleküler yapısı (formülü)	Yoğunluk (g/cm ³)	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Suda çözünürlük (%)	Polarite
<i>n</i> -hekzan	C ₆ H ₁₄	0.654	-95.0	69.0	<0.01	Apolar
Dietil eter	C ₄ H ₁₀ O	0.713	-116.3	34.6	1.5	Apolar
Etil asetat	C ₄ H ₈ O ₂	0.897	-83.6	77.1	8.3	Polar
Etil alkol	C ₂ H ₅ OH	0.789	-114.0	78.0	100	Polar

3.2. Yöntem

3.2.1. Distilasyon

Uçucu yağ elde edilmesi: Süleyman Demirel Üniversitesi Gül ve Gül Ürünleri Araştırma ve Uygulama Merkezine ait olan yağ gülü bahçesinden çiçeklenme sezonu başı (07 Haziran 2012), ortası (14 Haziran 2012) ve sonu (21 Haziran 2012) olmak üzere üç farklı tarihte toplanan taze gül çiçekleri Tarla Bitkileri Bölümü Endüstri Bitkileri Laboratuvarında Clevenger tipi su distilasyon ünitesinde 500 g gül çiçeği 5 L'lik balona doldurulmuş ve üzerine 1.5 L saf su ilave edildikten sonra 3 saat süreyle damıtılmıştır (European Pharmacopoeia, 1975). Distilasyon sonunda elde edilen gül yağının miktarı mL olarak ölçülmüş % oranı (v/w) belirlenmiştir. Uçucu yağ randımanı, uçucu yağ oranından gidilerek 1 kg gül yağı elde etmek için kg olarak damıtılan yağ gülü çiçeği (kg/kg) olarak hesaplanmıştır. Her bir uygulama 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

3.2.2. Ekstraksiyon

Konkret elde edilmesi: Süleyman Demirel Üniversitesi Gül ve Gül Ürünleri Araştırma ve Uygulama Merkezine ait olan yağ gülü bahçesinden çiçeklenme sezonu başı (07 Haziran 2012), ortası (14 Haziran 2012) ve sonu (21 Haziran 2012) olmak üzere üç farklı tarihte toplanan taze gül çiçeklerine Tarla Bitkileri Bölümü Endüstri Bitkileri Laboratuvarında ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır. Taze toplanmış ve bir süre dinlendirilmiş 50 g yağ gülü çiçekleri 0.5 L organik solventle (*n*-hekzan, dietil eter ve etil asetat ile) üç defa arka arkaya (3 x 150 mL) oda sıcaklığında yıkanmış (ilk yıkama 30 dakika, ikinci yıkama 20 dakika ve son yıkama 15 dakika) ve her yıkamadan kazanılan solventli ekstraktlar toplanmıştır. Daha sonra bu ekstraktlar döner buharlaştırıcı (<50 °C'de vakum altında) tutularak taşındıkları solvenlerden arındırılarak konkret elde edilmiştir. Elde edilen konkratlerin % olarak verim ve kg/kg olarak randıman değerleri belirlenmiştir. Her bir uygulama 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Her bir solvent uygulamasından elde edilen 0.10 g

konkret tartılarak üzerine 1 mL karbon sülfid ilave edilmiş ve GC-MS cihazında uçucu yağ bileşenleri tespit edilmiştir.

Konkret verimi (%): 100 kg çiçekten solvent ekstraksiyonu ile üretilebilen konkret miktarı (kg)

Konkret randımanı (kg/kg): 1 kg konkret üretmek için ihtiyaç duyulan çiçek miktarı (kg)



Şekil 3.1. Yağ gülü çiçeklerinden solvent ekstraksiyonu ile konkret elde edilmesi

Absolüt elde edilmesi: Farklı solvent ekstraksiyonlarından elde edilen çiçek konkretlerinden absolüt üretmek üzere etil alkol ekstraksiyonu yapılmıştır. 0.5 g konkretten 50 ml (2 x 25 ml) etil alkolde yıkanmış, her yıkamadan gelen etil alkol ekstresi bir balonda toplanmış ve 8 saat süreyle -17 °C'de tutulmuştur. Daha sonra alkol ekstresi filtre 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. Elde

edilen absöütlerin % olarak verim ve kg/kg olarak randıman değerleri belirlenmiştir. Her bir uygulama 3 tekerrürlü olarak yürütölmüştür. Döner buharlaştırıcı balonundaki katı absöüt üzerine 5 ml aseton ilave edilerek çözdürölmüş ve elde edilen sıvı absöütten 0.3 ml çekilerek asetonla 1 mL'ye tamamlanmış ve nihayet GC-MS cihazında uçucu yağ bileşenleri tespit edilmiştir.

Absöüt verimi (%): 100 kg konkrattan etil alkol ekstraksiyonu ile üretilebilen absöüt miktarı (kg)

Absöüt randımanı (kg/kg): 1kg absöüt üretmek için ihtiyaç duyulan çiçek miktarı (kg)



şekil 3.2. Yağ gülü çiçeklerinden elde edilen konkrattan etil alkol ekstraksiyonu ile absöüt elde edilmesi

3.2.3. GC/MS analizleri

Farklı çözücüler kullanılarak solvent ekstraksiyonu yöntemiyle elde edilen konkrat ve absöüt numunelerinin bileşenleri SDÜ Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan GC/MS (Gas

Chromatography/Mass Spectrometry; QP Shimadzu 2010 Plus) cihazında belirlenmiştir. Kolon olarak CP-Wax 52 CB (50 m x 0.32 mm; film thickness = 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 bloğu sıcaklığı 240 °C, Dedektör sıcaklığı 250 °C, Dedektör enerji akışı 70 eV, İyonlaştırma türü: El, Kullanılan gaz: Helyum (20 Ml/dak.), Akış hızı 10 psi, kütüphaneler Wiley, Nist, Tutor.



Şekil 3.3. Clevenger düzeneği ile yağ gülü çiçeklerinin damıtılması (solda) ve GC/MS cihazında uçucu yağ bileşenlerinin analizi (sağda)

3.2.4. İstatistiksel analiz

Farklı hasat dönemlerinde elde edilen uçucu yağ oranı değerleri için tesadüf parselleri deneme desenine göre üç tekerrürlü olarak ve farklı hasat dönemlerinde farklı solvent uygulamaları ile elde edilen konkret ve absöüt verim ve randıman değerlerinde ise tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine göre üç tekerrürlü 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.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Uçucu Yağ Oranı ve Randımanı

2012 yılı Mayıs ayının oldukça yağışlı ve serin, haziran ayının ise kurak ve sıcak geçmesi nedeniyle çiçeklenme sezonu mayıs ayının son haftasında başlamış ve haziran ayının üçüncü haftasında tamamlanmıştır. Bu araştırmada, 2012 çiçeklenme sezonu olarak gerçekleşen 3 haftalık periyodu iyi temsil edecek şekilde 3 farklı tarihte (07, 14 ve 21 Haziran tarihleri) çiçek hasadı yapılmıştır. Her ne kadar bu araştırmada öncelikli hedef farklı solventlerin konkret ve absolüt verimliliği ve kalitesi üzerine etkisini saptamak ise de, bu ürünlerin elde edildiği çiçeklerin ne kadar uçucu yağ içerdiğini bilmek önemlidir. Yağ gülünde hasat dönemlerinin uçucu yağ oranı ve randımanı üzerine etkisine ilişkin varyans analiz sonuçları Çizelge 4.1 ve 4.2’de, ortalama değerler ve oluşan LSD önemlilik grupları ise Çizelge 4.3’te sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Farklı hasat dönemlerinde toplanan yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağ oranlarına ilişkin varyans analiz tablosu

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Dönemler	2	0.001	0.000	8.065*
Hata	6	0.000	0.000	
Genel	8	0.001		
V.K. (%)			4.29	

* P<0.05, V.K.: Varyasyon Katsayısı

Çizelge 4.2. Farklı hasat dönemlerinde toplanan yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağ randımanına ilişkin varyans analiz tablosu

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Dönemler	2	1496337.5	748168.7	5.831*
Hata	6	769814.6	128302.4	
Genel	8	2266152.2		
V.K. (%)			10.58	

* P<0.05, V.K.: Varyasyon Katsayısı

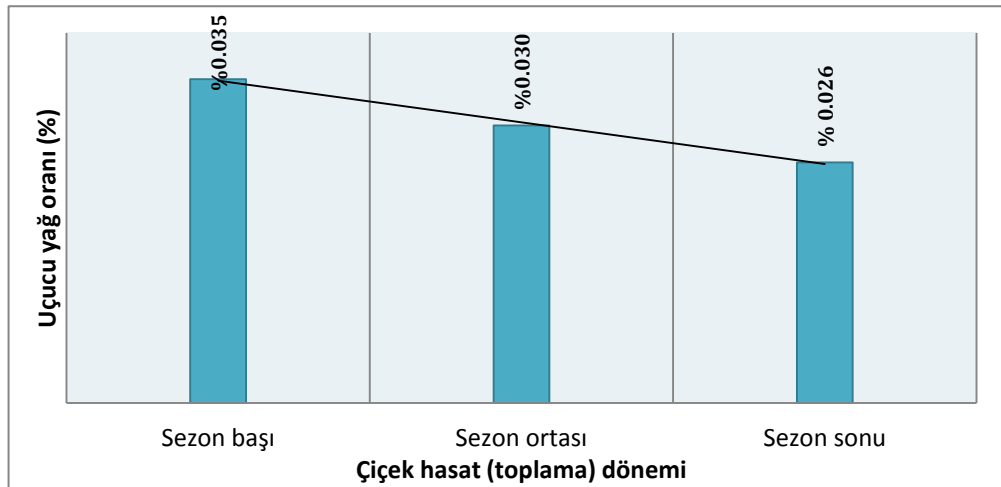
Çizelge 4.3. Farklı hasat dönemlerinde toplanan yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağ oranına ve randımanına ilişkin ortalama değerler ve oluşan LSD (% 5) grupları

Hasat dönemleri	Uçucu yağ oranı (%)	Uçucu yağ randımanı (kg/kg)**
Çiçeklenme sezonu başı	0.035 a*	2913.0 b
Çiçeklenme sezonu ortası	0.030 ab	3335.3 ab
Çiçeklenme sezonu sonu	0.026 b	3908.0 a
V.K. (%)	4.29	10.58

* Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli değildir.

** Uçucu yağ randımanı (kg/kg): 1 kg gül yağı elde etmek için kg olarak damıtılan yağ gülü çiçeği

Farklı hasat dönemlerinin yağ gülünde uçucu yağ oranı ve randımanı üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.05$) (Çizelge 4.1 ve 4.2). Çiçeklenme sezonu başında toplanan yağ gülü çiçekleri % 0.035, çiçeklenme sezonu ortasında toplanan yağ gülü çiçekleri % 0.030 ve çiçeklenme sezonu sonunda toplanan yağ gülü çiçekleri % 0.026 oranında uçucu yağ içermiştir (Çizelge 4.3). Uçucu yağ randımanı ise uçucu yağ oranı azalışına paralel olarak artış göstermiş, sezon başında 1 kg gül yağı elde etmek için 2913 kg gül çiçeği yeterli olurken, çiçeklenme sonunda 1 kg gül yağı elde etmek için 3908 kg gül çiçeğine ihtiyaç duyulmuştur (Çizelge 4.3). Bu sonuçlara göre çiçeklenme sezonu başından sonuna doğru gidildikçe yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağ oranlarının düşüş gösterdiği (Şekil 4.1), ancak çiçeklenme başı ile ortası arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı saptanmıştır (Çizelge 4.3).



Şekil 4.1. Yağ gülünde farklı çiçek toplama dönemlerinde uçucu yağ oranları

Baydar vd. (2013), tarafından yapılan araştırmada, çiçeklenme sezonu boyunca birer haftalık aralıklarla toplanan yağ gülü çiçeklerinden elde edilen gl yağlarının uçucu yağ bileşenleri tespit edilmiştir. Bu araştırmada, çiçeklenme sezonu boyunca uçucu yağın ana monoterpen bileşenlerinden sitronellol oranının % 19.3'ten % 37.7'ye artarken, geraniol oranının % 42.4'ten % 13.0'e ve nerol oranının % 9.8'den % 4.0'e azalış gösterdiği, kaliteye olumsuz etkisi olan metil öjenol oranının ise % 0.7'den % 1.7'ye artış gösterdiği saptanmıştır. Aynı araştırmacılar, bulgularımızı destekler şekilde, çiçeklenme sezonunda ilerleyen haftalarda uçucu yağ oranının düştüğünü ve aynı miktar gül yağı damıtmak için daha fazla çiçeğe ihtiyaç olduğunu kaydetmişlerdir.

Yağ göllerinde uçucu yağ verimi ve bileşenleri üzerine sadece gl toplama dönemi değil gün içinde çiçek toplama saati de etki etmektedir. Nihayet Baydar vd. (2013), tarafından bu konuyla ilgili yapılan bir araştırmada, sabah saatlerinden akşam saatlerine doğru gidildikçe yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağ oranı hızla azaldığı, sabah 6.00'da toplanan çiçeklerin uçucu yağ oranı % 0.055 (1 kg gül yağı yaklaşık 1.8 ton çiçekten) iken, 12 saat sonra akşam saat 18.00'da toplanan çiçeklerin uçucu yağ oranının % 0.017 (1kg gül yağı yaklaşık 5.8 ton çiçekten) olduğu, çiçek toplama saati geciktikçe uçucu yağda sitronellol oranı % 19.4'ten % 35.8'e artarken, geraniol oranı % 30.5'ten % 3.3'e ve nerol oranı % 8.5'ten % 1.1'e düştüğu rapor edilmiştir.

Endüstriyel olarak yağ glnn damıtmada kullanılan kısmı, yumurtalık ile birlikte kopartılan çiçekleridir. Böylece bir çiçeğin sepal (ęanak yaprak), petal (taç yaprak), stamen (erkek organ) ve pistil (dişi organ) olarak bütün kısımları su distilasyonu tekniği ile damıtılarak gül yağı elde edilmektedir. Araştırmamızda ayrıca çiçeklenme sezonunun ortasında toplanan yağ gülü çiçekleri bütün (tam) olarak damıtıldığında ortalama % 0.030 oranında, aynı çiçeklerin sadece petal yaprakları ayrılıp damıtıldığında % 0.055 oranında ve petal yaprakları dışında kalan kısımlar (sepal+pistil+stamen) damıtıldığında ise % 0.021 oranında uçucu yağ verimi elde edilmiştir (Çizelgede gösterilmemiştir). Bu sonuç, taze yağ gülü çiçeğinin yaklaşık ağırlıkça üçte ikisini meydana getiren pembe renkli petal (taç) yaprakların çiçekteki uçucu yağların ortalama % 80'ine

tekabül ettiği anlaşılmaktadır. Benzer bir sonuç Baydar ve Erbaş (2016), tarafından yapılan bir araştırmada da teyit edilmiştir.

Baydar ve Erbaş (2016), HS-SPME/GC-MS analizine göre yağ gülü çiçeğini temsil eden toplam 79 uçucu yağ bileşeni tespit etmişler, damıtma ürünü olan gül yağında GC-MS ile toplam 17 adet bileşen belirlerken, HS-SPME/GC-MS ile bütün çiçekte toplam 43 adet, petal yapraklarda toplam 42 adet, sepal yapraklarda toplam 47 adet, stamenlerde toplam 45 adet ve pistillerde toplam 48 adet bileşen saptamışlardır. Bütün (tam) çiçeklerin damıtılması ile elde edilen gül yağında GC-MS ile geraniol (% 35,52), sitronellol (% 25.16) ve nerol (% 16.58) en önemli üç bileşen olarak tespit etmişler, bu üç bileşene linalool (% 0.25) ve feniletıl alkol (% 1.25) de ilave ederek gül yağının en belirgin karakteristik bileşenleri olan monoterpenik alkollerin toplam oranını % 78.76 olarak belirlemişlerdir. Monoterpen alkoller dışında kalan parafinik hidrokarbonlar (β -karyofillen, aromadendren, germakren D, hegzadekan, nonadekan, 9-nonadeken, eikosan ve heneikosan gibi), fenoller (öjenol gibi), oksit ve eterler (metil öjenol gibi) ile esterler (geranil asetat/format ve sitronellil asetat gibi) toplamı % 20.55 olarak saptamışlardır.

4.2. Konkret Verimi ve Randımanı

Yağ gülünde farklı çiçek hasat dönemlerinde farklı solventlerden elde edilen konkret verimi değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu Çizelge 4.4'te, ilgili özelliğe ilişkin ortalama değerler v oluşan LSD önemlilik grupları ise Çizelge 4.5'te sunulmuştur. Ayrıca dönemlere göre farklı solvent ekstraksiyonlarından elde edilen konkret verimleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4'te gösterilen varyans analiz tablosu incelendiğinde; 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 solvent uygulamalarının ayrı ayrı ve birlikte etkileşim halinde istatistiksel olarak önemli etkide bulunduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı hasat dönemlerinde farklı solventlerden elde edilen konkret verim değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Solventler (S)	2	5.10	2.55	213.14**
Dönemler (D)	2	0.89	0.44	37.14**
İnteraksiyon (SxD)	4	0.33	0.08	7.02**
Hata	18	0.21	0.01	
Genel	26	6.55		
V.K. (%)			11.80	

** P<0.01, V.K.: Varyasyon Katsayısı

Çizelge 4.5'te gösterilen konkret verim değerleri incelendiğinde, en yüksek konkret veriminin % 1.83 ile çiçeklenme sezonu sonunda etil asetat ekstraksiyonu ile elde edildiği, buna karşın en düşük konkret veriminin % 0.33 ile çiçeklenme sezonu ortasında *n*-hekzan ekstraksiyonu ile elde edildiği belirlenmiştir.

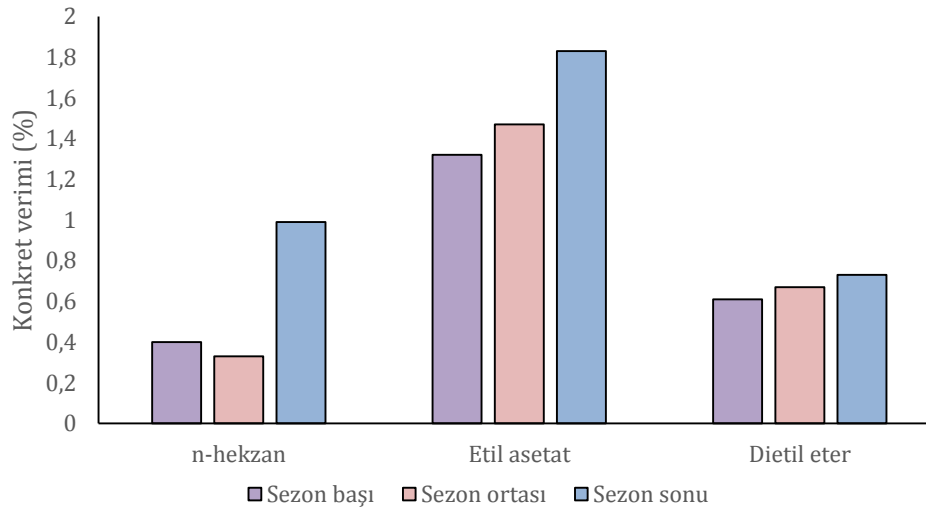
Hasat dönemlerine ait genel ortalamalar dikkate alındığında en yüksek konkret verimi % 1.18 ile çiçeklenme sezonu sonunda toplanan çiçeklerde ve solventlere ait genel ortalamalar dikkate alındığında ise en yüksek konkret verimi % 1.54 ile etil asetat ile yapılan ekstraksiyonda elde edilmiştir (konkret verimliliği etil asetat > dietil eter > *n*-hekzan olarak sıralanmıştır) (Çizelge 4.5 ve Şekil 4.2). 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 (Çizelge 4.5 ve Şekil 4.2), yağ gülü çiçeklerinin fiziksel ve kimyasal yapılarındaki değişikliklerle alakalıdır. Nitekim çiçeklenme sezonu başında daha fazla nem içeren (ortalama % 85) çiçekler ilerleyen dönemlerde hava sıcaklığı ve nisbi nemin azalışına paralel olarak hızla su kaybetmektedir. Böylelikle çiçek dokularında su varlığı düştükçe solventlerin çözücülük etkinlikleri artmaktadır (Handa vd., 2008).

Çizelge 4.5. Farklı solventlerden elde edilen konkret verim değerlerine ilişkin ortalama değerler (%) ve oluşan LSD (%1) önemlilik grupları

Solventler	Hasat Dönemi			ORTALAMA
	Çiçeklenme sezonu başı (07.06.2012)	Çiçeklenme sezonu ortası (14.06.2012)	Çiçeklenme sezonu sonu (21.06.2012)	
<i>n</i> -Hekzan	0.40 b* C*	0.33 b C	0.99 a B	0.57 B
Etil asetat	1.32 b A	1.47 b A	1.83 a A	1.54 A
Dietil eter	0.61 a B	0.67 a B	0.73 a C	0.67 B
ORTALAMA	0.78 B	0.82 B	1.18 A	

* Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli değildir. Konkret verimi (%): 100 kg çiçekten solvent ekstraksiyonu ile üretilen konkret miktarı (kg)

Yağ gülü çiçeklerinden *n*-hekzan kullanılarak elde edilen konkret veriminin ortalama % 0.25 (1 kg konkret için 400 kg taze çiçek) olduğu rapor edilmiştir (Kürkçüoğlu ve Başer, 2003). Erbaş ve Baydar (2016), tarafından yapılan bir araştırmada ise farklı solventler 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.



Şekil 4.2. Yağ gülünde farklı çiçek toplama dönemlerinde farklı solvent ekstraksiyonlarından elde edilen konkret verimleri

Yağ gülünde farklı çiçek hasat dönemlerinde farklı solventlerden elde edilen konkret verim değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu Çizelge 4.6'da, ilgili

özelliğe ilişkin ortalama değerler ve oluşan LSD önemlilik grupları ise Çizelge 4.7'de sunulmuştur.

Çizelge 4.6. Farklı hasat dönemlerinde farklı solventlerden elde edilen konkret randıman değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Solventler (S)	2	105796.5	52898.2	163.81**
Dönemler (D)	2	32078.6	16039.3	49.67**
İnteraksiyon (SxD)	4	36818.7	9204.6	28.50**
Hata	18	5812.5	322.9	
Genel	26	180506.3		
V.K.(%)			12.3	

** P<0.01, V.K.: Varyasyon Katsayısı

Çizelge 4.6'da gösterilen varyans analiz tablosu incelendiğinde; solventler, dönemler ve interaksiyon (solventler x dönemler) için hesaplanan F değerleri % 1 düzeyinde (P<0.01) önemli bulunmuştur. Konkret veriminde olduğu gibi konkret randımanı üzerine de hem hasat dönemlerinin hem de solvent uygulamalarının ayrı ayrı ve birlikte etkileşim halinde istatistiksel olarak önemli etkide bulunduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.7'de gösterilen konkret randıman değerleri incelendiğinde, en düşük konkret randımanının 54.77 kg ile çiçeklenme sezonu sonunda etil asetat ekstraksiyonu ile en yüksek konkret randımanı ise 306.40 kg ile çiçeklenme sezonu ortasında *n*-hekzan ekstraksiyonu ile elde edildiği belirlenmiştir. Gerçekte gülcülük sektöründe randıman birim ürün (örneğin gül yağı, konkret veya absölüt) elde etmek için gerekli ham madde (gül çiçeği) miktarını ifade ettiğinden, rakamsal ifadelerde randımanın yüksek değil düşük olması istenmektedir. Sonuç olarak, *n*-hekzan ekstraksiyonuna göre rakamsal olarak daha düşük konkret randıman değerlerine sahip olan etil asetat ve dietil eter ekstraksiyonları ticari bakımdan daha yüksek randıman vermişlerdir. Hasat dönemlerine ait genel ortalamalar dikkate alındığında, çiçeklenme sezonu sonunda ve solventlere ait genel ortalamalar dikkate alındığında ise etil asetat ile yapılan ekstraksiyonların ticari olarak randımanı daha iyi bulunmuştur. Bu bakımdan konkret randıman değeri etil asetat > dietil eter > *n*-hekzan olarak sıralanmıştır (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Farklı hasat dönemlerinde farklı solventlerden elde edilen konkret randıman değerlerine ilişkin ortalama değerler ve oluşan LSD (% 1) önemlilik grupları

Solventler	Hasat Dönemi			ORTALAMA
	Çiçeklenme sezonu başı (07.06.2012)	Çiçeklenme sezonu ortası (14.06.2012)	Çiçeklenme sezonu sonu (21.06.2012)	
<i>n</i> -Hekzan	250.13 b* A*	306.40 a A	101.60 c B	219.37 A
Etil asetat	75.76 a C	68.80 a C	54.77 a C	66.44 C
Dietil eter	163.17 a B	156.47 a B	137.77 a A	152.47 B
ORTALAMA	163.02 A	177.22 A	98.04 B	

* Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli değildir. Konkret randımanı (kg/kg): 1 kg konkret üretmek için ihtiyaç duyulan çiçek miktarı (kg)

4.3. Absolüt Verimi ve Randımanı

Yağ gülünde farklı çiçek hasat dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absolüt verimi değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu Çizelge 4.8’de, ilgili özelliğe ilişkin ortalama değerler ve oluşan LSD önemlilik grupları ise Çizelge 4.9’da sunulmuştur. Ayrıca dönemlere göre farklı solvent konkretlerinden elde edilen absolüt verimleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Farklı hasat dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absolüt verim değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Solventler (S)	2	636.81	318.40	5.98*
Dönemler (D)	2	22.46	11.23	0.21
İnteraksiyon (SxD)	4	594.31	148.58	2.79
Hata	18	959.10	53.28	
Genel	26	2212.67		
V.K.(%)			9.44	

* P<0.05, V.K.: Varyasyon Katsayısı

Çizelge 4.8’de gösterilen varyans analiz tablosu incelendiğinde; solventler için hesaplanan F değeri % 5 düzeyinde (P<0.05) önemli, dönemler ve interaksiyon (solventler x dönemler) için hesaplanan F değerleri ise önemsiz bulunmuştur. Buna göre, absolüt verimi üzerine solvent uygulamaları istatistiksel olarak

önemli etkide bulunurken, absöüt verimi üzerine çiçek toplama dönemlerinin istatistiksel olarak etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9'da gösterilen absöüt verim değerleri incelendiğinde, en yüksek absöüt veriminin % 88.07 ile çiçeklenme sezonu sonunda dietil eter ekstraksiyonundan elde edildiği, buna karşın en düşük absöüt veriminin % 68.67 ile yine çiçeklenme sezonu sonunda ancak *n*-hekzan ekstraksiyonundan elde edildiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.9. Farklı hasat dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absöüt verim değerlerine ilişkin ortalama değerler (%) ve oluşan LSD (%1) önemlilik grupları

Solventler	Hasat Dönemi			ORTALAMA
	Çiçeklenme sezonu başı (07.06.2012)	Çiçeklenme sezonu ortası (14.06.2012)	Çiçeklenme sezonu sonu (21.06.2012)	
<i>n</i> -Hekzan	69.97 B*	74.83 AB	68.67 B	71.16 B
Etil asetat	83.87 A	72.10 B	77.47 AB	77.81 AB
Dietil eter	74.30 AB	86.70 A	88.07 A	83.02 A
ORTALAMA	76.04	77.88	78.07	

* Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli değildir. Absöüt verimi (%): 100 kg konkretten etil alkol ekstraksiyonu ile üretilebilen absöüt miktarı (kg)

Hasat dönemlerine ait genel ortalamalar dikkate alındığında en yüksek absöüt verimi % 78.07 ile çiçeklenme sezonu sonunda toplanan çiçeklerde ve solventlere ait genel ortalamalar dikkate alındığında ise en yüksek absöüt verimi % 83.02 ile etil asetat ile yapılan ekstraksiyonda elde edilmiştir (konkret verimliliği dietil eter > etil asetat > *n*-hekzan olarak sıralanmıştır) (Çizelge 4.9 ve Şekil 4.3). Bu sonuçlar, apolar bir çözücü olan dietil asetata göre daha yüksek verimlilikte absöüt kazandırdığını göstermektedir. Diğer yandan konkret verimliliğinde olduğu gibi çiçeklenme sezonu ilerledikçe absöüt verimi artış göstermiş olmakla birlikte (Çizelge 4.9 ve Şekil 4.3), bu artışlar istatistiksel olarak önemli olmamıştır (Çizelge 4.8).

Yağ gülünde farklı çiçek hasat dönemlerinde farklı solventlerden elde edilen absolüt randıman değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu Çizelge 4.10'da, ilgili özelliğe ilişkin ortalama değerler ve oluşan LSD önemlilik grupları ise Çizelge 4.11'de sunulmuştur. Çizelge 4.10'da gösterilen varyans analiz tablosu incelendiğinde; solventler, dönemler ve interaksiyon (solvent x dönemler) için hesaplanan F değerleri % 1 düzeyinde ($P<0.01$) önemli bulunmuştur. Farklı hasat dönemleri ve solvent uygulamaları ayrı ayrı ve birlikte etkileşim halinde istatistiksel olarak absolüt randımanına tesir ettiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. Yağ gülünde farklı çiçek toplama dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absolüt verimleri

Çizelge 4.10. Farklı hasat dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absolüt randıman değerlerine ilişkin varyans analiz tablosu

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri
Solventler (S)	2	219221.64	109610.82	366.88**
Dönemler (D)	2	61300.16	30665.08	102.64**
İnteraksiyon (SxD)	4	63560.02	15890.00	53.18
Hata	18	5377.73	298.76	
Genel	26	349485.57		
V.K.(%)			8.97	

** $P<0.01$, V.K.: Varyasyon Katsayısı

Çizelge 4.11’de gösterilen absolüt randıman değerleri incelendiğinde, en düşük absolüt randımanın 71.72 kg ile çiçeklenme sezonu sonunda etil asetat ekstraksiyonu ile en yüksek absolüt randımanın ise 412.52 kg ile çiçeklenme sezonu ortasında *n*-hekzan ekstraksiyonu ile elde edildiği belirlenmiştir. Absolüt için randıman değeri 1 kg absolüt elde etmek için gerekli olan gül çiçeği miktarını ifade ettiğinden, rakamsal ifadelerde randımanın değeri yüksek olan değil, randıman değeri düşük olan iyi sonuç vermektedir.

Çizelge 4.11. Farklı hasat dönemlerinde farklı solvent konkretlerinden elde edilen absolüt randıman değerlerine ilişkin ortalama değerler (kg) ve oluşan LSD (%1) önemlilik grupları

Solventler	Hasat Dönemi			ORTALAMA
	Çiçeklenme sezonu başı (07.06.2012)	Çiçeklenme sezonu ortası (14.06.2012)	Çiçeklenme sezonu sonu (21.06.2012)	
<i>n</i> -Hekzan	358.19 b* A*	412.52 a A	147.96 c A	306.23 A
Etil asetat	90.40 a C	95.29 a C	71.72 a B	85.80 C
Dietil eter	222.80 a B	179.07 b B	156.44 b A	186.11 B
ORTALAMA	223.80 A	228.96 A	125.38 B	

* Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli değildir. Absolüt randımanı (kg/kg): 1 kg absolüt üretmek için ihtiyaç duyulan çiçek miktarı (kg)

Sonuç olarak, *n*-hekzan ve dietil eter konkretlerine göre etil asetat konkretleri ticari olarak daha yüksek absolüt üretimi gerçekleştirmiştir. 1 kg absolüt üretmek için *n*-hekzan ekstraksiyonu ile ortalama 306.23 kg ve dietil eter ekstraksiyonu ile ortalama 186.11 kg gül çiçeği kullanılmışken, etil asetat ekstraksiyonu ile ortalama 85.80 kg gül çiçeği kullanılmıştır (Çizelge 4.11). Bu sonuçlardan, klasik *n*-hekzan ekstraksiyonu ile konkret üretmek yerine; eğer etil asetat ekstraksiyonu ile konkret üretilecek olursa 1 kg absolüt başına ortalama 220.43 kg gül çiçeği tasarruf edilmiş, eğer dietil eter ekstraksiyonu ile konkret üretilecek olursa 1 kg absolüt başına ortalama 120.12 kg gül çiçeği tasarruf edilmiş olacaktır. Hasat dönemlerine ait genel ortalamalar dikkate alındığında, aynen konkret randımanında olduğu gibi, çiçeklenme sezonu sonunda yapılan ekstraksiyonların ticari olarak randımanı daha iyi bulunmuştur (Çizelge 4.11). Yağ gülünde *n*-hekzan konkretinden ise etil alkol ekstraksiyonu

ile % 55-68 verimlilikte absöüt elde edilebileceği rapor edilmiştir (Garnero ve Buil, 1976; Aydınılı ve Tutaş, 2003; Kürkçüoğlu ve Başer, 2003; Aycı vd., 2005). Erbaş ve Baydar (2016), ise farklı çözücüler kullanılarak elde edilen gül konkretlerinden etil alkol ekstraksiyonu ile % 52.1-70.9 arasında absöüt verimleri elde etmişler, en yüksek absöüt verimi % 70.9 ile *n*-hekzan ekstraksiyonunda ve en yüksek absöüt randımanı 249.7 kg ile dietil eter konkretinde tespit edilmişlerdir.

4.4. Konkret ve Absöüt Uçucu Yağ Bileşenleri ve Kompozisyonu

Farklı çözücüler ile elde edilen konkretlerin ve bunlardan etil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen absöütlerin uçucu yağ bileşenleri ve kompozisyonu Çizelge 4.12'de verilmiştir. Konkret ve absöüt uçucu yağ bileşenleri arasında hem bileşen sayısı hemde kompozisyon bakımından önemli farklılıklar tespit edilmiştir. Taze gül çiçeklerinden solvent 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 konkreti takip etmiştir. 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 di etil eter konkreti takip etmiştir (Çizelge 4.12). Bu sonuçlar *n*-hekzanın diğer solventlere göre uçucu yağ moleküllerini daha fazla çözerek ekstraktlara kazandırdığını göstermektedir.

Erbaş ve Baydar (2016), HS-SPME/GC-MS tekniği ile doğrudan taze gül çiçeklerinin kokusunu analiz ettiklerinde toplam bileşen sayısının 46 adet olduğunu belirlemişlerdir. Aynı araştırmacılar taze gül çiçeklerinden su distilasyonu ile elde edilen gül yağında 15 adet, taze gül çiçeklerinden *n*-hekzan ekstraksiyonu ile elde ettikleri konkrette 15 adet ve *n*-hekzan konkretinden etil alkol ekstraksiyonu ile elde ettikleri absöütte 11 adet bileşen tespit etmişlerdir. Bu sonuç, gül çiçeklerindeki koku bileşenlerin önemli bir kısmının damıtma ve ekstraksiyon ürünlerine geçemediğini göstermektedir. Aynı araştırmada, gül yağında geraniol (% 35.4), sironellol (% 31.6) ve nerol (%15.3) gibi

monoterpenik alkoller yüksek oranlarda (toplamda % 80'in üzerinde) pay alırken, konkret ve absöüt uçucu yağlarında feniletil alkolün çok yüksek oranlarda (sırasıyla % 20.5 ve % 36.5) bulunduğu saptanmıştır. Bu sonuç, damıtma sırasında feniletil alkolün posa suyuna veya gül suyuna geçtiğini, ancak solvent ekstraksiyonunda tamamına yakınının kazanıldığını göstermesi bakımından önemlidir. Feniletil alkolün ana kaynağı olan 2-feniletil β -D-glukopiranosit yağ gülü çiçeklerinin uçucu yağlarında bol miktarda bulunurken, damıtma sürecinde kolaylıkla hidrolize olabilmektedir (Eikani vd., 2005).

Araştırmamızda da benzer şekilde ekstraksiyon ürünlerinde (hem konkr etlerde hem de absöütlerde) temel koku molekülünün feniletil alkol olduğu (% 19.47-56.32), gül yağının temel koku molekülleri olan geraniol (% 2.80-9.70), sitronellol (% 3.69-9.13) ve nerolün (% 1.49-3.97) daha düşük oranlarda bulunduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.12).

Gül ekstraktlarında feniletil alkol oranı ile kalite arasında olumlu bir ilişki vardır; feniletil alkol oranı yükseldikçe kalite de artar. Genel olarak konkret uçucu yağları absöüt uçucu yağlarına göre daha fazla feniletil alkol içermiştir. Feniletil alkol oranı yükseldikçe kalite de artar. Genel olarak konkret uçucu yağları absöüt uçucu yağlarına göre daha fazla feniletil alkol içermiştir.

En yüksek feniletil alkol oranı konkr etler arasında % 56.32 ile etil asetat konkr etinde ve absöütler arasında % 45.57 ile dietil eter absöütünde tespit edilmiştir. *n*-hekzan konkret ve absöütü diğer iki solvent ürünlerine göre daha düşük oranlarda (sırasıyla % 27.11 ve % 19.47) feniletil alkol içermişlerdir.

Çizelge 4.12. Yağ gülü çiçeklerinden elde edilen konkret ve absolüt uçucu yağ bileşenleri (%)

Bileşenler	Rt*	n-Hekzan		Etil asetat		Dietil eter	
		Konkret	Absolüt	Konkret	Absolüt	Konkret	Absolüt
2-Pentanon	14.545		0.98	1.52		1.57	
Desan	14.823	0.58					
dl-Limonen	15.825				0.43		
Linalool	20.183		0.23		0.65		
Tetrametil heptadekan	20.951	0.11	19.59			11.20	
4,6-Dimetildodekan	21.113	0.51					
Sikloheksasilokzan	21.398	0.36					1.11
1-Andesanol	21.525			0.63			
Dodesan	21.178	0.51		0.46			
Benzil alkol	21.923	0.36		1.88	2.41	1.43	
7-tridekanon	21.924			1.00	2.23		
Nonan	22.467	0.52				0.20	
Siklodokasiodokzan	22.849						6.21
Feniletil alkol	23.466	27.14	19.47	56.32	43.26	49.11	45.57
β-Sitronellol	24.316	5.43	9.12	9.13	8.41	3.69	4.12
Nerol	24.415	2.52	3.97	2.31	2.55	1.69	1.49
Sitral	24.624	0.73	0.10				
7-Metilpentadekan	24.878	0.38					
1-Tri/Tetradesen	24.946			2.57	2.54		
1-Klorooktadekan	25.007	0.88					0.38
Geraniol	25.124	4.95	9.70	4.87	5.55	3.20	2.80
Trimetil dekan	25.383	0.44					
Sitronellil asetat	25.679	0.31	0.32	0.50	0.47		
Tetrasilokzan	25.957	0.38					
Geranil asetat	26.069		1.22	0.92	0.87	0.60	
1-Hekzadesanon	26.117	0.10	0.35				
Eikosan	23.333	0.11					0.45
Neril asetat	26.732	0.82					0.29
3-Metil-5-p-nonan	26.832	1.04					
n-Tetradekan	27.017		0.33				0.11
n-Oktadekan	27.081	0.23				13.21	
α-Guain	27.229	0.35	0.23	0.38			
β-Karyofillen	27.325	0.30	0.16	0.44	0.50		
α-Humulen	28.199				0.31		
Metil öjenol	28.428	0.98	1.96	1.32	1.38	1.10	1.25
Öjenol	28.514	4.74	5.03	3.91	4.94	2.97	4.50

Çizelge 4.12'den devam

Bileşenler	Rt*	n-Hekzan		Etil asetat		Dietil eter	
		Konkret	Absolüt	Konkret	Absolüt	Konkret	Absolüt
Germakren D	28.923	0.18	0.62		0.27		
α-Selinen	28.950				0.23		
δ-Guain	29.207		1.07		0.32		
Benzotiopiran	29.583	6.45					
Tridekan	29.724				0.26		
Tetradekan	29.636	0.26	0.21		0.12		
Pentadekan	29.732					0.65	
Hekzadekan	29.781	5.58	0.23				
3-Oktadesen	29.868				2.37		
Butanon	29.942		2.91				
Androst-5-en-3-ol	29.958		2.32				
1-Hekzadesen	29.974	0.08	2.52				
Oktasiloksan	30.023		1.98				
Heptadekan	30.249	0.28	1.45	0.43		3.83	1.58
Guanosin	30.546			0.55	2.09	0.64	2.44
Oktadekan	31.467	3.77				0.53	
Nonan	31.970		0.22			0.20	
Nonadesan	32.410		1.21	1.14	1.13		
Tetrapentokontan	32.796		2.04				
2,6-Ditertbutilfenol	32.800					3.74	2.66
2,4-Ditertpentifenol	32.817		3.30				
Miristik asit	32.870	10.32					
3,5-Didertbutilfenol	33.789			7.42	8.13		
Tetrapentakontan	35.467						1.80
9-Eikosen	36.019	0.11	0.51	2.30	1.31		
Siklododekasiloksan	36.674						12.20
Siklotetrasiloksan	37.858	4.54					
Butrik asit	38.283	2.42					
n-Tetratetrakton	38.506	5.97					
Toplam Bileşen Sayısı (>% 0.05)		58	48	22	44	19	26

*Rt: Retention time (Geliş zamanı)

Farklı çözücüler kullanılarak elde edilen konkretler ve absolütler ağırlıklı olarak feniletıl alkol olmak üzere linalool, sitronellol, 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 gibi 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 saptamışlardır. Örneğin *n*-hekzan konkretinde diğerlerinden farklı olarak yüksek oranlarda miristik asit (% 10.32), benzotiopiran (% 6.45), *n*-tetratetrakton (% 5.97), hekzadekan (% 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) kaydadeğer oranlarda bulunmuştur (Çizelge 4.12).

Aycı vd. (2005), yağ gülü çiçeklerinden *n*-hekzan ekstraksiyonu ile elde edilmiş konkretten etil alkol ekstraksiyonu ile üretilen absolütün 14 farklı uçucu yağ bileşeni içerdiğini, en önemli bileşenlerin feniletıl alkol, sitronello, geraniol, nerol, metil öjenol, geranil asetat, benzil alkol, nonadesan, nonadesen ve farnesol olduğunu rapor etmişlerdir. Absolüt feniletıl alkol ile sitronello, geraniol ve nerol gibi monoterpen alkollerce daha zengin, buna karşın parafin ve stearoptenlerce daha fakir olduğu tespit edilmiştir. Bunun en önemli nedeni, etil alkol ekstraksiyonu sırasında monoterpen alkoller etil alkolde çözülürken, parafinler ve stearoptenler soğutma aşamasında (-17 °C'de) çökerek ayrılmalarından kaynaklanmaktadır. Örneğin konkretin uçucu yağ kompozisyonunda yüksek oranlarda bulunan nonakosan, absolüt uçucu yağ kompozisyonunda yer almaktadır (Baydar ve Erbaş, 2016).

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, C₁₁H₁₄O₂) gül yağında hiç veya belirli sınırlar arasında bulunması istenmektedir (Mesc, 2000; Harris, 2002; Rusanov vd., 2012). Koku verici olarak metil öjenolün halihazırda parfümlerde % 0.3-0.8 oranında, krem ve losyonlarda % 0.01-0.05 oranında, sabun ve deterjanlarda % 0.02-0.2 oranında kullanıldığı rapor edilmektedir. Örneğin satışa hazır parfüm ve kozmetik ürünlerinden kokulandırıcılarda en fazla % 0.01, eau de toilette

parfümlerde en fazla % 0.004 ve kokulu kremlerde en fazla % 0.0002 oranında bulunması gerektiği rapor edilmektedir (Anonim, 2000; Health Canada, 2010).

Parfüm ve kozmetik endüstrisinin en önemli ham maddelerinden birisi olan Türk gül yağlarında metil öjenol oranı çoğunlukla % 2'nin (bazen % 4'ün) üzerine çıkmaktadır. Bilhassa toplanması ve damıtılması gecikmiş, fermente olmuş güllerden elde edilen gül yağlarında metil öjenol oranı artmakta, diğer yandan çiçek hasadı sırasında özellikle tam açılmamış çiçeklerin toplanması, çiçek hasadının sabahın erken saatlerinde yapılması, bekletilmeden taze olarak damıtılması ve distilasyon süresinin gereğinden fazla uzatılmaması metil öjenol miktarını düşürmektedir (Baydar vd., 2007; Baydar ve Göktürk Baydar, 2005; Baydar vd., 2013). Gül yağındaki metil öjenolün asıl kaynağının çiçeğin petalleri haricindeki kısımlar, özellikle de stamenler (erkek organlar) olduğu tespit edilmiştir (Rusanov., 2012). Baydar ve Erbaş (2016), tarafından yapılan bir araştırmada, standart gül yağında sadece % 1.26 oranında belirlenen metil öjenol petal yapraklarda iz düzeyde (% 0.004) iken stamenlerde % 5.49 oranında bulunmuştur.

Gül yağı gibi konkret ve absöüt 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 absöütün bileşimine katılmaktadır. Bu nedenle elde edilen ekstraksiyon ürünlerinde metil öjenol miktarının olabildiğince düşük olması istenmektedir. Araştırmamızda elde edilen konkret ve absöüt ürünlerinde en düşük metil öjenol oranı % 0.98 ile *n*-hekzan ile elde edilmiş konkret ürününde, yine en yüksek metil öjenol oranı % 1.96 ile *n*-hekzan konkretinden elde edilmiş absöüt ürününde tespit edilmiştir. Genel olarak konkretler absöütlere göre daha düşük oranlarda metil öjenol içermişlerdir (Çizelge 4.12).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Göller yöresinde faaliyet gösteren ekstraksiyon tesislerinde konkret üretiminde solvent olarak *n*-hekzan ve absöüt üretiminde solvent olarak etil alkol (etanol) kullanılmaktadır. Bu kapsamda, daha yüksek verimlilikte ve kalitede konkret ve absöüt üretmek için *n*-hekzana alternatif olabilecek solventler üzerinde detaylı bir araştırmaya ihtiyaç duyulmuştur. Bu yüksek lisans tez çalışmasında, ekstraksiyon tesislerinde çözücü olarak kullanılan *n*-hekzan'a alternatif olabilecek solventler seçilmiş (apolar olarak dietil eter ve polar olarak etil asetat), bunların çiçeklenme sezonunun başında, ortasında ve sonunda olmak üzere üç farklı dönemde konkret ve absöüt verimliliği ve randımanı ile elde edilen ürünlerin uçucu yağ bileşenleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu araştırma ile elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda sıralanmıştır:

- 1) Çiçeklenme sezonunun başında, ortasında ve sonunda toplanan yağ gülü çiçeklerinin sırasıyla % 0.035, % 0.030 ve % 0.026 oranında uçucu yağ içerdikleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, çiçeklenme sezonu başından sonuna doğru gidildikçe uçucu yağ oranının düşüş gösterdiği, ancak çiçeklenme başı ile ortası arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir.
- 2) En yüksek konkret verimi % 1.83 ile çiçeklenme sezonu sonunda etil asetat ekstraksiyonu ile, en düşük konkret verimi ise % 0.33 ile çiçeklenme sezonu ortasında *n*-hekzan ekstraksiyonu ile elde edilmiştir. Hasat dönemlerine ait genel ortalamalar dikkate alındığında en yüksek konkret verimi % 1.18 ile çiçeklenme sezonu sonunda toplanan çiçeklerde, solventlere 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).
- 3) En yüksek absöüt verimi % 88.07 ile çiçeklenme sezonu sonunda dietil eter ekstraksiyonundan, buna karşın en düşük absöüt veriminin % 68.67 ile yine çiçeklenme sezonu sonunda *n*-hekzan ekstraksiyonundan elde edilmiştir. Hasat dönemlerine ait genel ortalamalar dikkate alındığında en yüksek absöüt verimi % 78.07 ile çiçeklenme sezonu sonunda toplanan

çiçeklerde, solventlere ait genel ortalamalar dikkate alındığında ise en yüksek absolüt verimi % 83.02 ile etil asetat ile yapılan ekstraksiyonda elde edilmiştir (absolüt verimliliği dietil eter > etil asetat > *n*-hekzan olarak sıralanmıştır).

- 4) Klasik *n*-hekzan ekstraksiyonu ile konkret üretmek yerine; eğer etil asetat ekstraksiyonu ile konkret üretilecek olursa 1 kg absolüt başına yaklaşık 220 kg gül çiçeği tasarruf edilmiş, eğer dietil eter ekstraksiyonu ile konkret üretilecek olursa 1 kg absolüt başına yaklaşık 120 kg gül çiçeği tasarruf edilmiş olacaktır. 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.
- 5) Konkret ve absolüt uçucu yağ bileşenleri arasında hem bileşen sayısı hem de kompozisyon bakımından önemli farklılıklar tespit edilmiş, *n*-hekzan ile elde edilen konkretin ve absolütün diğerlerine göre daha fazla sayıda uçucu yağ moleküllerine sahip olduğu belirlenmiştir. Hem konkretlerde hem de absolütlerde temel koku molekülünün feniletıl alkol olduğu (% 19.47-56.32), gül yağının temel koku molekülleri olan geraniol (% 2.80-9.70), sitronellol (% 3.69-9.13) ve nerolün (% 1.49-3.97) daha düşük oranlarda bulunduğu tespit edilmiştir. En yüksek feniletıl 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 solvent ürünlerine göre daha düşük oranlarda (sırasıyla % 27.11 ve % 19.47) feniletıl alkol içermişlerdir. En düşük metil öjenol oranı % 0.98 ile *n*-hekzan konkretinde ve en yüksek metil öjenol oranı %1.96 ile *n*-hekzan konkretinden elde edilmiş absolütte tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, kısmen polar bir çözücü olan etil asetatın *n*-hekzan ve dietil eter gibi apolar çözücülere göre yağ gülü çiçeklerindeki aromatik maddeleri daha iyi çözdüğü ve bu nedenle konkret veriminin daha yüksek olduğu, diğer yandan apolar bir çözücü olan dietil eter ile *n*-hekzana ve etil asetata göre daha yüksek verimlilikte absolüt elde edilebildiği tespit edilmiştir. *n*-hekzan ve dietil etere kıyasla etil asetat ekstraksiyonu ile hem konkret hem de absolüt üretiminde

daha fazla çiçek tasarrufu sağlanmıştır. 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.

Günümüzde Göller yöresinde faaliyet gösteren ekstraksiyon tesislerinde sadece *n*-hekzan ile konkret elde edildiği gözönünde bulundurulacak olursa, hem verimlilik hem de kalite yönüyle *n*-hekzandan daha iyi sonuçlar veren etil asetat ve dietil eter gibi solventlerden de faydalanılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca sezon 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, gül yağı üretiminde çiçeklenme sezonunun ilk yarısında toplanan, konkret ve absöüt üretiminde ise çiçeklenme sezonunun ikinci yarısında toplanan çiçeklerin kullanılması önerilebilir.

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 solventlerin patlama, toksik, alerjik, kanserojenik gibi olası etkileri mutlaka göz önünde bulundurularak (örneğin dietil eter kolay uçan, yanan ve parlayabilen, anestetik bir çözücüdür) güvenlik önlemlerinin alınması gerekmektedir. Ayrıca ekolojik gül ürünleri üretiminde kimyasal solventler yerine, patlama tehlikesi ve toksik etkisi olmayan, insana ve çevreye daha dost, oldukça saf ve ucuz olarak elde edilebilen süperkritik karbondioksit (CO₂) ekstraksiyon yöntemi üzerinde araştırmalar yapılması gerekmektedir.

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 Reserach*, 17, 265-267.
- Anaç, O., 1984. Gas Chromatographic Analysis on Turkish Rose Oil, Absolute and Concrete. *Perfumer and Flavorist*, 9, 1-14.
- Anonim, 2000. Methyl Eugenol Steering Committee Meeting. International Workshop on P-Alkoxyallylbenzene Derivatives - Methyl Eugenol and Estragole. May 1-2, 2000, Virginia.
- Anonim, 2000. Opinion Concerning Methyleugenol Adopted by The the SCCNFP during the 14th plenary meeting of 24 October 2000. http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety. (Erişim tarihi: 24.11.2017).
- Anonim, 2016. Türkiye İstatistik Kurumu Verileri. <http://www.tuik.gov.tr>. Erişim tarihi: 26.11.2017
- Aycı, F., Aydınli, M., Bozdemir, O.A., Tutaş, M., 2005. Gas Chromotographic Investigation of Rose Concrete, Absolute and Solid Residue. *Flavour and Fragrance Journal*, 20, 481-486.
- Aydınli, M., Tutaş, M., 2003. Production of Rose Absolute from Rose Concrete. *Flavour And Fragrance Journal*, 18(1), 26-31.
- Babu, K.G., Singh, B.S., Joshi, P.J., Singh, V., 2002. Essential Oil Composition of Damask Rose (*Rosa damascena* Mill.) Disdilled Under Different Pressures and Temperatures. *Flavour and Fragrance Journal*, 17, 136-140.
- Başer, K.H.C. 1992. Turkish Rose Oil. *Perfumer and Flavorist*, 17, 45-52.
- Başer, K.H.C., Kürkçüoğlu, M., Özek, T., 2003. Turkish Rose Oil: Recent Results. *Perfumer and Flavorist*, 28(2), 34-42.
- Baydar, H., Göktürk Baydar, N., 2005. The Effects of Harvest Date, Fermentantion Duration and Tween 20 Treatment on Essential Oil Content and Composition of Industrial Oil Rose (*Rosa damascena* Mill.). *Industrial Crops and Products*, 21, 251-255.
- Baydar, H., Erbaş, S., Kineci, S., Kazaz, S., 2007. Yağ Gülü (*Rosa damascena* Mill.) Damıtma Suyuna Katılan Tween-20'nin Taze ve Fermente Olmuş Çiçeklerin Gül Yağı Verimi ve Kalitesi Üzerine Etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2(1), 15-20.

- Baydar, H., Schulz, H., Krüger, H., Erbaş, S., Kınacı, S., 2008. Influences of Fermentation Time, Hydro-distillation Time and Fractions on Essential Oil Composition of Damask Rose (*Rosa damascena* Mill.). Journal of Essential Oil Bearing Plants, 11(3), 224-232.
- Baydar, H., 2012-2015. Yağ Gülü (*Rosa damascena* Mill.)'nden Farklı Çözücü Ekstraksiyonları ile Elde Edilen Konkret ve Absolütün Verimlilik ve Koku Analizleri. Süleyman Demirel Üniversitesi BAP 3509-YL1-13 Nolu Proje, Isparta.
- Baydar, H., Kazaz, S., Erbaş, S., 2013. Yağ Gülünde (*Rosa damascena* Mill.) Morfogenetik, Ontogenetik ve Diurnal Varyabiliteler. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 8(1), 1-11.
- Baydar, H., 2016. Yağ Gülü Tarımı ve Endüstrisi. Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bilimi ve Teknolojisi (Genişletilmiş 5. Baskı). Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın No: 51, s: 290-325.
- 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.
- Baydar, H., Erbaş, S., Kazaz, S., 2016. Variations in Floral Characteristics and Scent Composition and the Breeding Potential in Seed-derived Oil-bearing Roses (*Rosa damascena* Mill.). Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 40, 560-569.
- Bayrak, A., Akgül, A., 1994. Volatile Oil Composition of Turkish Rose (*Rosa damascena*). Journal of the Science of Food and Agriculture, 64, 441-448.
- Baytop, T., 2001. Türkiye'de Eski Bahçe Gülleri, T.C. Kültür Bakanlığı Yayınları, Yayın No, 2593, Sistem Ofset Basım Yayın Sanayi ve Ticaret Ltd. Şirketi, Ankara.
- Chen, X., Baldermann, S., Cao, S., Lu, Y., Liu, C., Hirata, H., Watanabe, N., 2015. Developmental Patterns of Emission of Scent Compounds and Related Gene Expression in Roses of The Cultivar *Rosa x hybrida* cv. 'Yves Piaget'. Plant Physiology and Biochemistry, 87, 109-114.
- Collin, H.A., 2003. Extraction and Industrial Processes. In: Encyclopedia of Rose Science. Elsevier Ltd. Academic Press. pp. 726-735.
- Dudareva, N., Pichersky, E., 2000. Biochemical and Molecular Genetic Aspects of Floral Scents. Plant Physiology, 122, 627-633.

- 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.
- 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.
- Erçetin, N., 2015. Gül Stratejik Planı. IGSİAD, Isparta.
- European Pharmacopoeia 1975. Maissonneuve Sinteruffine, 3, 68.
- Garnero, J., Buil, P. 1976. Evolution of the Composition of the Rose Essential Oils and Concrete During the Production Campaign. *Riv. Ital Ess Prof Peante Offic Aromic Sap., Aerosol*, 58, 537-540.
- Göktürk Baydar, N., Baydar, H., 2005. Essential Oil Compositions of Turkish Oil Rose (*Rosa damascena* Mill.) Products. 36th International Symposium on Essential Oils, 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, 75- 380.
- Gudin, S., 2000. Rose: Genetics and Breeding. *Plant Breeding Reviews*, 17, 159-189.
- Guenther, E., 1952. Oil of Rose. *In: The essential oils. Vol 5. Kreiger, Florida, USA.* pp. 3-48.
- Handa, S.S., Khanuja, S.P.S., Longo, G., Rakesh, D.D., 2008. Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants. United Nations Industrial Development Organization and the International Centre for Science and High Technology, ICS-UNIDO, Trieste, Italy.
- Harris, B., 2002. Methyl Eugenol – The Current Bete Noire of Aromatherapy. *International Journal of Aromatherapy*, 12, 4, 193-201.
- Health Canada, 2010. List of Prohibited And Restricted Cosmetic Ingredients (The Cosmetic Ingredient Hotlist). http://www.hc-sc.gc.ca/hotlist-liste_2010-eng.pdf (Erişim tarihi 20.10.2013).
- Huxley, A., 1992. *New RHS Dictionary of Gardening*. Macmillan.
- Kovats, E., 1987. Composition of Essential Oils. part 7: Bulgarian Oil of Rose (*Rosa damascena* Mill.). *Journal Chromatography*, 406, 185-222.

- Kürkçüoğlu, M., 1988. Türk Gül Yağının Üretimi ve Analizi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Kürkçüoğlu, M., Başer, K. H.C., 2003. Studies on Turkish Rose Concrete, Absolute and Hydrosol. *Chemistry of Natural Compounds*, 39(5), 457-464.
- Lawrence, B.M., 1991. Progress in Essential Oils: Rose oil and Extracts. *Perfumer and Flavorist*, 16, 43-77.
- Mihailova, J., Atanasouva, R., Balinova-Tsvetkova, A., 1977. Direct Gas Chromatographs of the Essential Oil in Separate Flower Parts of the Flower of Kazanlik Rose. In *Products 7th International Congress Essential Oils*. Kyoto, Japan, 219-221.
- Nakamura, S., (1987). Scent and Component Analysis of the Hybrid Tea Rose. *Perfumer and Flavorist*, 12(4), 43-45.
- 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.
- Picone, J.M., Clery, R.A., Watanabe, N., MacTavish, H.S., Turnbull, C.G., 2004. Rhythmic Emission of Floral Volatiles from *Rosa damascena semperflorens* cv. 'Quatre Saisons'. *Planta*, 219(3), 468-478.
- Roberts, A.V., Debener, T., Gudin, S., 2003. *Encyclopedia of Rose Science*, Vol. III, Elsevier Academic Press, Spain.
- 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.
- Staikov, V., Decheva, R., Balinova, A., 1975. Studies on the Composition of Rose Oil Obtained from the Flowers in Different Stages of their Development. *Aerosol*, 57(4,) 192-196.
- Tandon, S., Rane, S., 2008. Dedoction and Hot Continuous Extraction Methods. In. *Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants*. United Nations Industrial Development Organization and the International Centre for Science and High Technology, ICS-UNIDO, Trieste, Italy, p. 95.
- Tosun, İ., Gönüllü, M.T., Günay, A., 2002. Aneorobic Digestion of Residues from Rose Oil Production. *Dünya Çevre Kongre ve Fuarı*, 8-12 Temmuz 2002, İstanbul. 1, 703-710.

Tucker, A.O., Maciarello, M., 1988. Nomenclature and Chemistry of The Kazanlak Damask Rose and Some Potential Alternatives from the Horticultural Trade of North America and Europe. In: *Flavors and Fragrances: A World Perspective*, Elsevier, Amsterdam, p. 99–114

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.

Weiss, E.A., 1997. *Essential Oil Crops*. CAB International, New York, USA.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melek AKDAŞ

Doğum Yeri ve Yılı : Uşak, 1986

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : melek.akdas@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Uşak Lisesi, 2003

Lisans : Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri
Bölümü

Mesleki Deneyim

Trabzon İli Çaykara İlçe Gıda Tarım Hayvancılık Müdürlüğü 2017-.....(halen)